

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA “GALILEO GALILEI”

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN FISICA

**Determinazione del colore di un
composto tramite simulazioni a
principi-primi**

Relatore:
PROF. PAOLO UMARI

Laureando:
ALESSANDRO MIOTTO

Anno Accademico 2023/2024

Abstract

Il colore è una componente fondamentale dell'esperienza umana e svolge un ruolo cruciale nella percezione del mondo circostante. Questa tesi si propone di esplorare la determinazione del colore di un composto a partire dalla sola disposizione spaziale degli atomi.

Inizialmente, offre una panoramica sulla colorimetria, concentrandosi sulla riproduzione del colore a partire dall'assorbimento di una sostanza e da come lo spettro elettromagnetico viene interpretato dai fotorecettori. Successivamente, vengono esaminate diverse metodologie a principi-primi per determinare lo spettro di assorbimento, concentrandosi sulla teoria del funzionale densità tempo-dipendente (TDDFT) e sull'equazione di Bethe-Salpeter in approssimazione GW nell'ambito dell'approccio perturbativo a molti corpi (MBPT).

L'analisi si concentra su due pigmenti organici, l'alizarina e l'indaco, simulandoli tramite l'applicativo open source Quantum ESPRESSO. Attraverso queste analisi numeriche, si mira a confrontare le differenze e i vantaggi dei due approcci a principi-primi.

Indice

1	Cenni di colorimetria	1
1.1	Dallo spettro di assorbimento al colore	1
1.1.1	Lo spazio colore XYZ	2
1.1.2	Lo spazio colore sRGB	3
2	Density Functional Theory	5
2.1	L'equazione di Kohn-Sham	5
2.2	Time Dependent Density Functional Theory	7
2.2.1	Funzionali di correlazione-scambio	8
2.3	Simulazioni numeriche	8
2.3.1	Alizarina	9
2.3.2	Indaco	10
3	Many Body Perturbation Theory	11
3.1	Approssimazione GW	12
3.2	Equazione di Bethe-Salpeter	14
3.3	Simulazioni numeriche	15
3.3.1	Alizarina	15
3.3.2	Indaco	16
4	Conclusioni	17

Capitolo 1

Cenni di colorimetria

Nonostante lo studio del colore dal punto di vista fisico e percettivo fosse già presente dal '600, la standardizzazione della moderna colorimetria è da ritrovarsi con la fondazione della Commissione Internazionale dell'Illuminazione (CIE) nel 1913. La necessità di catalogare e riprodurre il colore è stato uno dei suoi principali obiettivi e la formalizzazione degli spazi colore e di come la luce interagisce con gli oggetti sono stati i traguardi più importanti nella colorimetria.

1.1 Dallo spettro di assorbimento al colore

I fattori colorimetrici che determinano il colore di una sostanza sono riassumibili in tre entità distinte: l'illuminante, il soggetto illuminato e l'osservatore:

1. L'illuminante è la sorgente di luce visibile ed è caratterizzato da una distribuzione spettrale $I(\lambda)$ di intensità luminosa. L'illuminante standard più comune è il D65 e descrive lo spettro solare diurno.
2. Il soggetto illuminato assorbe determinate frequenze e lo spettro di assorbimento $\alpha(\lambda)$ dipende dalla struttura elettronica del materiale. La quantità che descrive la radiazione risultante è la trasmittanza $T(\lambda)$.
3. Lo strumento di misura dall'osservatore, l'occhio, reagisce in maniera differente alle diverse lunghezze d'onda ed è quindi necessario introdurre una quantità che caratterizzi la risposta dei recettori: le *color matching functions*. Queste funzioni sono state ricavate sperimentalmente dalla CIE.

1.1.1 Lo spazio colore XYZ

La percezione del colore da parte dell'occhio umano è prevalentemente dovuta alla presenza di fotorecettori presenti nella retina: i coni. Queste cellule possiedono differenti sensibilità allo spettro elettromagnetico ed è possibile distinguerle in *Long* (564 – 580 nm), *Medium* (534 – 545 nm) e *Short* (420 – 440 nm) alle quali possiamo assegnare la percezione del rosso, del verde e del blu.

Nonostante la naturalezza con cui emerge il tristimolo RGB, le funzioni di risposta assumono valori negativi e ciò rende difficoltosa, se non impossibile, la rappresentazione di alcune lunghezza d'onda. Un approccio più conveniente è utilizzare lo spazio colore XYZ il cui tristimolo può essere calcolato a partire dalla trasmittanza $T(\lambda)$ secondo¹:

$$X = \frac{1}{N} \int_{\mathcal{D}_\lambda} T(\lambda) I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (1.1)$$

$$Y = \frac{1}{N} \int_{\mathcal{D}_\lambda} T(\lambda) I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (1.2)$$

$$Z = \frac{1}{N} \int_{\mathcal{D}_\lambda} T(\lambda) I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (1.3)$$

dove l'insieme di integrazione \mathcal{D}_λ è per $\lambda \in [380, 780]$ nm, $I(\lambda)$ è l'illuminante e N è una costante di normalizzazione che è definita essere $\int_{\mathcal{D}_\lambda} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$. Le funzioni $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ sono le funzioni di risposta dell'occhio (*color matching functions*) e possono essere approssimate analiticamente da una combinazione di gaussiane².

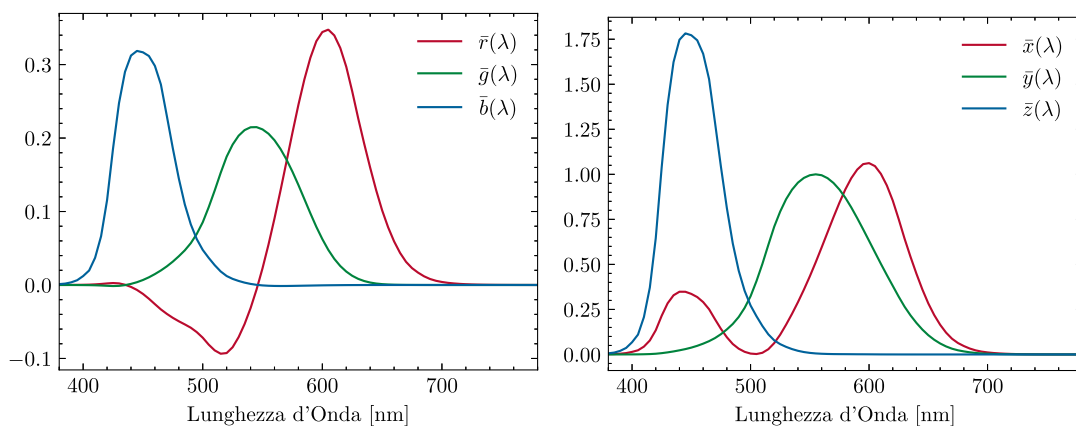


Figura 1.1: Funzioni di risposta dell'occhio (*color matching function*) per lo spazio colore RGB (a sinistra) e XYZ (a destra). La presenza di valori negativi di \bar{r} implicherebbe la necessità di introdurre una quantità di colore negativa. La riproduzione del colore di $\lambda = 500$ nm, ad esempio, necessiterebbe di +0.09 di blu, +0.05 di verde ma -0.07 di rosso.

La trasmittanza può essere determinata utilizzando lo spettro di assorbimento di una sostanza secondo la nota legge di Beer-Lambert:

$$T(\lambda) = e^{-\mu l} \quad \text{dove} \quad \mu l \propto \alpha(\lambda) \quad (1.4)$$

nella quale viene indicato con l lo spessore di sostanza attraversata dalla luce e con μ il coefficiente di attenuazione. Il prodotto di queste quantità è proporzionale allo spettro di assorbimento $\alpha(\lambda)$ la cui costante di proporzionalità sintetizza la densità della sostanza e lo spessore l .

1.1.2 Lo spazio colore sRGB

Per riprodurre i colori, i display moderni utilizzano principalmente pixel formati da sottomoduli rossi, verdi e blu. Questo richiede di convertire lo spazio colore XYZ, che codifica l'intera percezione umana del colore, in quello RGB. Come visto nella sezione precedente, le funzioni di risposta $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$ non possono rappresentare l'intero spettro elettromagnetico e quindi il *gamut* RGB (l'insieme dei colori riproducibili) sarà inferiore di quello rappresentato dal tristimolo XYZ.

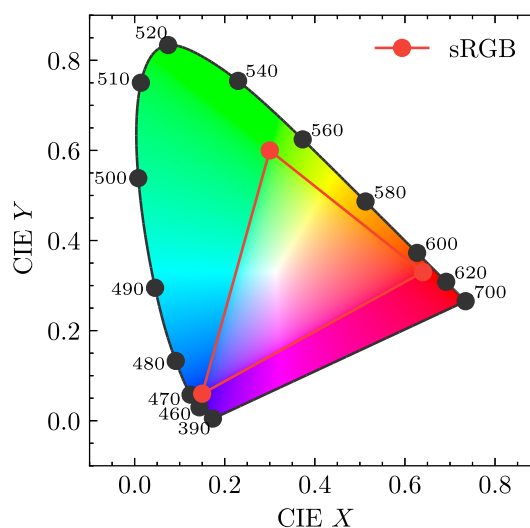


Figura 1.2: Diagramma cromatico dello spazio colore XYZ e sRGB. Nel bordo sono indicate le lunghezze d'onda in corrispondenza del loro colore. Come è possibile osservare, il *gamut* sRGB è inferiore di quello XYZ.

La trasformazione dallo spazio colore XYZ a quello sRGB³ (uno degli spazi colore RGB più comunemente utilizzati, soprattutto nel web) consiste in una trasformazione lineare del tristimolo XYZ calcolato a partire dall'illuminante D65.

$$\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3.2410 & -1.5374 & -0.4986 \\ -0.9692 & 1.8760 & 0.0416 \\ 0.0556 & -0.2040 & 1.057 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

I valori del tristimolo sRGB devono essere limitati nell'intervallo $[0, 1]$ e l'eventuale sconfinamento dal *gamut* indica la non riproducibilità del colore. In questi casi un *clipping* è un'approssimazione sufficiente.

Per compensare la non linearità della visione umana è possibile eseguire una correzione di gamma che renda lo spazio RGB non lineare.

$$\mathcal{C}' = \begin{cases} 12.92 \times \mathcal{C} & \text{se } \mathcal{C} \leq 0.00304 \\ 1.055 \times \mathcal{C}^{\frac{1.0}{2.4}} - 0.055 & \text{se } \mathcal{C} > 0.00304 \end{cases} \quad (1.6)$$

dove \mathcal{C} è R , G , B e sono i valori di tristimolo sRGB lineare, mentre \mathcal{C}' sono i colori con la correzione di gamma.

Capitolo 2

Density Functional Theory

La determinazione di come il campo elettromagnetico interagisce con la materia rende necessaria una trattazione quantistica completa del sistema molecolare. Per fare ciò consideriamo un sistema a N corpi e supponiamo, nell'approssimazione di Born-Oppenheimer, che la posizione dei nuclei sia fissata e che questi producano un potenziale $V(\mathbf{r})$. L'equazione di Schrödinger (in unità atomiche) che descrive gli elettroni $\Psi(\mathbf{r})$ con $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ è perciò data da:

$$\left[\hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \right] \Psi(\mathbf{r}) = \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

dove $V(\mathbf{r}_i)$ rappresenta l'interazione coulombiana tra l' i -esimo elettrone e i nuclei, mentre $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ considera l'interazione tra l' i -esimo e il l' j -esimo elettrone. A causa di quest'ultimo termine, la risoluzione dell'equazione Schrödinger risulta difficoltosa ed è per questo motivo che si sono sviluppate tecniche come la *density functional theory* (DFT) che permettono di semplificare la trattazione.

2.1 L'equazione di Kohn-Sham

Per ridurre il problema a N corpi in uno a corpo singolo è possibile introdurre la densità degli elettroni $n(\mathbf{r})$. I teoremi di Hohenberg e Kohn⁴ garantiscono l'esistenza di una relazione biunivoca tra la densità del ground state n_0 e la funzione d'onda $\Psi_0(\mathbf{r})$ e ciò significa che Ψ è un funzionale di n , ossia $\Psi_0 = \Psi[n_0]$.

Scriviamo ora l'equazione di Schrödinger per l' i -esimo elettrone e accorpriamo le interazioni in un potenziale efficace $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$. Questa equazione, l'equazione di

Kohn-Sham, è relativa alla funzione d'onda di particella singola e l'insieme di tutte le $\varphi(\mathbf{r})_i$ costituisce gli orbitali di Kohn-Sham.

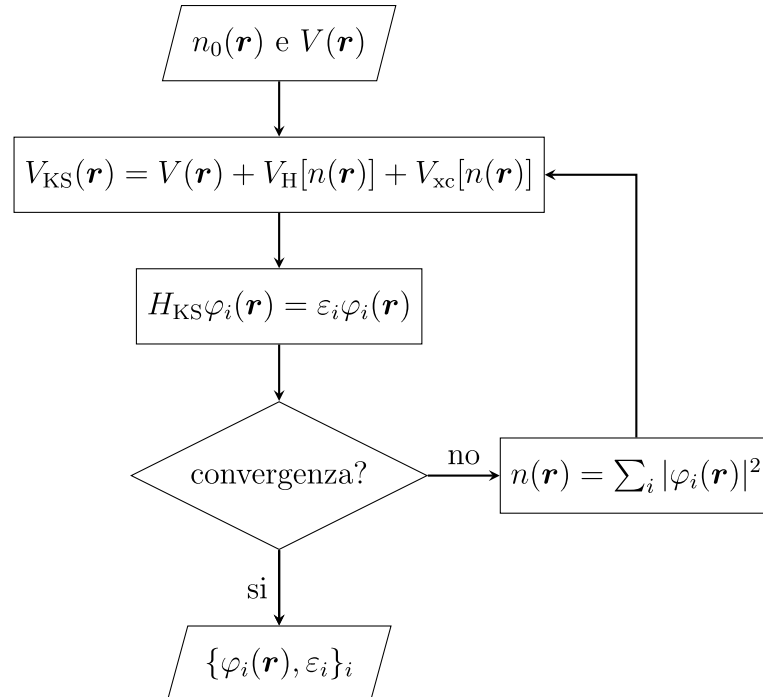
$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) &= V(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \\ &= V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3)$$

dove il primo termine del potenziale di Kohn-Sham rappresenta l'interazione elettrone-nucleo, il secondo è il potenziale di Hartree (e corrisponde all'interazione tra l'elettrone e la densità di carica generate dagli altri elettroni) e infine, il terzo, rappresenta il potenziale di scambio e correlazione.

Il processo nel determinare le funzioni d'onda di Kohn-Sham $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ e le energie $\{\varepsilon_i\}$ è auto-consistente. Il procedimento è schematizzato nell'immagine che segue:



2.2 Time Dependent Density Functional Theory

Per determinare come il sistema interagisce con un potenziale esterno tempo-dipendente, è necessario aggiungere nell'hamiltoniana $H_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ un termine $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$. Questa interazione, assimilabile come un termine perturbativo, determina la dipendenza temporale della densità $n(\mathbf{r}, t)$ che, in virtù del teorema di Runge–Gross⁵, è in relazione biunivoca con il potenziale esterno.

Assumendo il potenziale esterno debole, è possibile espandere in serie la densità $n(\mathbf{r}, t) = n^{(0)}(\mathbf{r}) + n^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \dots$ ed il potenziale $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = V_{\text{ext}}^{(0)}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \dots$ dove la variazione al primo ordine è:

$$n^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int d^3r' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}', t) \quad (2.4)$$

con $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') = \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')}$

con χ la funzione di risposta lineare della densità elettronica al potenziale esterno che, in seguito a sostituzioni, può essere rappresentata come equazione integrale⁶:

$$\chi(1, 2) = \chi_0(1, 2) + \int d34 \chi_0(1, 3) [v(3, 4) + f_{\text{xc}}(3, 4)] \chi(4, 2) \quad (2.5)$$

dove si è alleggerita la notazione introducendo $1 := (\mathbf{r}_1, t_1)$. La funzione χ_0 rappresenta il sistema di Kohn-Sham non interagente, è può essere definita nello spazio delle frequenze ω a partire dalle autofunzioni non perturbate $\varphi_i(\mathbf{r})$:

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{\text{KS}}(\mathbf{r}', t')} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{jk} (f_k - f_j) \frac{\varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}')}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_k) + i\eta}$$

con f il numero di occupazione e ε l'energia dell'orbitale di Kohn-Sham. Il *kernel* della TDDFT include il potenziale coulombiano e l'interazione di correlazione-scambio:

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') := \frac{\delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} = \frac{\delta(t - t')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad f_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') := \frac{\delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')}$$

A partire dalla trasformata di Fourier della funzione di risposta lineare χ è possibile determinare la funzione dielettrica microscopica nel reticolo reciproco $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = [\delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + v_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) \chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega)]^{-1}$ che, nel limite ottico per $\mathbf{q} \rightarrow 0$, corrisponde alla funzione dielettrica macroscopica, la cui parte immaginaria è proporzionale allo spettro di assorbimento.

2.2.1 Funzionali di correlazione-scambio

L'approccio DFT è in principio esatto ma la presenza del potenziale di correlazione e scambio $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ rende necessario attuare approssimazioni⁷.

Il più semplice funzionale è la *Local-Density Approximation* (LDA) e dipende dalla densità locale $n(\mathbf{r})$ e dall'interazione di scambio-correlazione prodotta da un gas omogeneo di elettroni di densità $n(\mathbf{r})$. In genere questo funzionale non è sufficientemente accurato per fornire i corretti *ground-state*.

La classe di funzionali GGA (*Generalized Gradient Method*) sono un'evoluzione dell'LDA in quanto hanno l'ulteriore dipendenza nel gradiente della densità. Questa aggiunta rende i GGA sensibilmente più accurati dell'LDA al costo di un maggiore uso di risorse computazionali. Tra i funzionali GGA più utilizzati ci sono il PBE e il BLYP.

Un'ulteriore raffinamento dei funzionali sono i funzionali ibridi ottenuti combinando GGA con funzionali di scambio esatti. In genere questi sono più accurati dei GGA ma la presenza di parametri empirici li rendono meno appetibili per una completa trattazione *ab-initio*. Questa motivazione, unita al maggiore costo computazionale, fa sì che le simulazioni numeriche presentate in sezione 2.3 vengano eseguite utilizzando funzionali GGA, in particolare PBEsol.

2.3 Simulazioni numeriche

Le simulazioni numeriche riguardanti due comuni pigmenti organici, l'alizarina ($C_{14}H_8O_4$) e l'indaco ($C_{16}H_{10}N_2O_2$), sono eseguite tramite l'applicativo open source Quantum ESPRESSO^{8,9,10}. In particolare si sono utilizzati i componenti: i) `pw.x` per l'ottimizzazione della struttura molecolare e per il calcolo del ground state degli orbitali di Kohn-Sham ii) `turbo_lanczos.x` per l'effettivo calcolo della TDDFT iii) `turbo_spectrum.x` per il calcolo dello spettro di assorbimento. Quantum ESPRESSO non risolve l'equazione integrale 2.5 come descritto nella sezione precedente, ma determina la funzione di risposta utilizzando il più efficiente algoritmo di Lanczos.

Infine, il calcolo del colore è stato eseguito secondo la procedura riportata nella sezione 1.1 tramite uno script in Python¹.

¹Il codice è consultabile su <https://github.com/AlessandroMiotto/SpectrumToColor>

2.3.1 Alizarina

L'alizarina è un pigmento organico storicamente utilizzato in ambito artistico e come colorante tessile. In forma cristallina il colore è rosso-arancione e diluita in solventi organici presenta sfumature dal giallo al rosso.

Per l'alizarina è stata considerata una cella $(15 \times 10 \times 10) \text{ \AA}^3$ simulata utilizzando PBEsol come funzionale ed uno pseudopotenziale di tipo norm-conserving¹¹. La scelta del cut-off dell'energia cinetica per la funzione d'onda (`ecutwfc`) e per la densità di carica (`ecutrho`) è di 50 Ry e 300 Ry. Gli spettri di assorbimento sperimentali e simulati tramite TDDFT sono qui riportati:

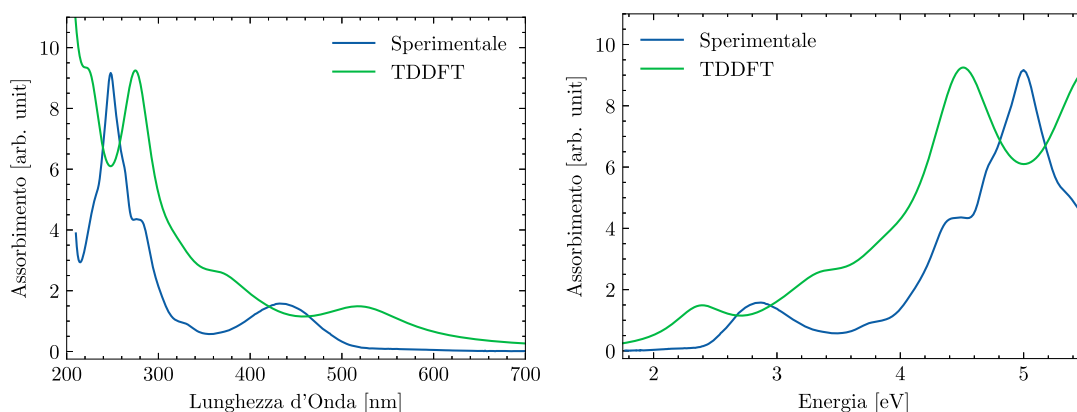


Figura 2.1: Spettro di assorbimento sperimentale¹² e simulato dell'alizarina. Confrontando i due spettri è evidente il red-shift indotto dalla TDDFT.

La principale differenza che si osserva tra lo spettro di assorbimento sperimentale da quello simulato, è che quest'ultimo presenta un *red-shift* delle lunghezza d'onda. Questa anomalia, che viene ben catturata dalla differenza di colore, è dovuta a come il funzionale $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ viene approssimato.



Figura 2.2: Colore dell'alizarina computato a partire dal suo spettro di assorbimento. In alto si è utilizzato lo spettro sperimentale e in basso quello simulato tramite TDDFT.

2.3.2 Indaco

Come l'alizarina, l'indaco è un pigmento organico utilizzato principalmente nell'industria tessile, in particolare l'indaco è il responsabile del colore denim dei blue-jeans. Il suo colore è un blu/azzurro brillante.

Si è considerata una cella $(20 \times 10 \times 10) \text{ \AA}^3$ utilizzando gli stessi funzionali, pseudopotenziali e parametri già descritti per l'alizarina.

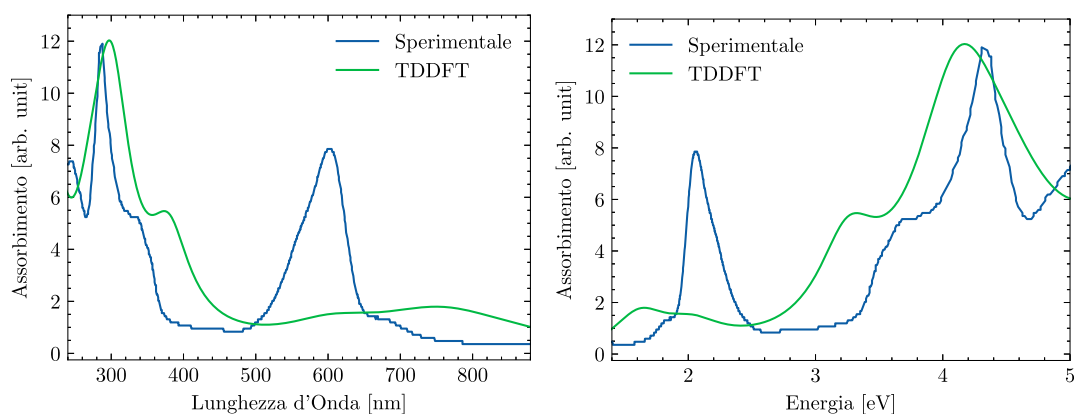


Figura 2.3: Spettro di assorbimento sperimentale¹³ e simulato dell'indaco. Confrontando i due spettri è evidente il red-shift indotto dalla TDDFT.

Anche in questo caso è evidente l'effetto dell'uso di funzionali approssimati: lo spettro è spostato verso inferiori lunghezze d'onda ed il picco, che dovrebbe essere in corrispondenza dei 603 nm, è molto meno pronunciato. Il *red shift* è particolarmente apprezzabile nel colore, infatti è possibile osservare uno spostamento dal blu al verde.



Figura 2.4: Colore dell'indaco computato a partire dal suo spettro di assorbimento. In alto si è utilizzato lo spettro sperimentale e in basso quello simulato tramite TDDFT.

Capitolo 3

Many Body Perturbation Theory

Un approccio differente alla descrizione di un sistema di N elettroni, e di come questo interagisce con un campo elettromagnetico, è osservando cosa accade alle singole particelle. In seguito ad un'eccitazione neutra, uno o più elettroni degli stati occupati possono essere promossi ai livelli non occupati, lasciandosi dietro una lacuna elettronica. Diventa quindi necessario implementare un formalismo che introduca la rimozione e l'aggiunzione di un elettrone dal *ground-state* di N particelle. Definiamo la funzione di Green¹⁴ come:

$$G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) = -i \langle N | \mathcal{T} \{ \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2) \} | N \rangle \quad (3.1)$$

dove $|N\rangle$ è la funzione d'onda dello stato fondamentale del sistema di N elettroni, mentre gli operatori (in visuale di Heisenberg) $\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)$ e $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)$ sono gli operatori di distruzione e creazione che aggiungono e rimuovono un elettrone (o lacuna) nelle coordinate spazio-temporali (\mathbf{r}_1, t_1) e (\mathbf{r}_2, t_2) . Il significato della funzione di Green è quindi quella di fornire l'ampiezza di probabilità che un elettrone venga aggiunto ad un tempo t_2 ed in posizione \mathbf{r}_2 e poi rimosso ad un tempo $t_1 > t_2$ in posizione \mathbf{r}_1 . L'operatore di ordinamento temporale \mathcal{T} permette di includere anche il moto opposto della lacuna.

L'equazione del moto per la funzione di Green, utilizzando la notazione introdotta in 2.2, è possibile scriverla come:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t_1} - h_0(\mathbf{r}_1) \right] G(1, 2) - \int d3 \Sigma(1, 3) G(3, 2) = \delta(1, 2) \quad (3.2)$$

dove $h_0(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}_1) + V_H(\mathbf{r}_1)$ è l'hamiltoniana non interagente mentre l'operatore non-hermitiano Σ è chiamata *self-energy* e rappresenta le interazioni

di scambio-correlazione che, nella DFT, erano associate al funzionale $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$. La decomposizione spettrale di G (detta rappresentazione di Lehmann) rende ancora più evidente le similitudini tra l'approccio DFT (eq. 2.1) e MBPT:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_s \frac{\varphi_s(\mathbf{r})\varphi_s^*(\mathbf{r}')}{\omega - \varepsilon_s + \text{sgn}(\varepsilon_s - \mu)i\eta} \quad (3.3)$$

$$h_0(\mathbf{r})\varphi_s(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_s)\varphi_s(\mathbf{r}') = \varepsilon_s\varphi_s(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

Imponendo $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_s) = V_{xc}(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ si trova esattamente l'equazione 2.1.

Se definiamo G_0 come il propagatore non-interagente, ossia la funzione di Green associata all'equazione $h_0(\mathbf{r})\varphi_s(\mathbf{r}) = \varepsilon_s\varphi_s(\mathbf{r})$, allora è possibile arrangiare l'equazione 3.2 nella forma di un'equazione di Dyson:

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int d34 G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2) \quad (3.5)$$

La relazione $n(1) = iG(1, 1^+)$ permette di legare la funzione di Green G della MBPT con la densità elettronica n della DFT.

3.1 Approssimazione GW

La determinazione della *self-energy* Σ è possibile tramite un insieme di equazioni integro-differenziali note come equazioni di Hedin, in particolare si ha che:

$$\Sigma(1, 2) = i \int d34 G(1, 4)W(3, 1^+)\Gamma(42, 3) \simeq iG(1, 2)W(2, 1^+) \quad (3.6)$$

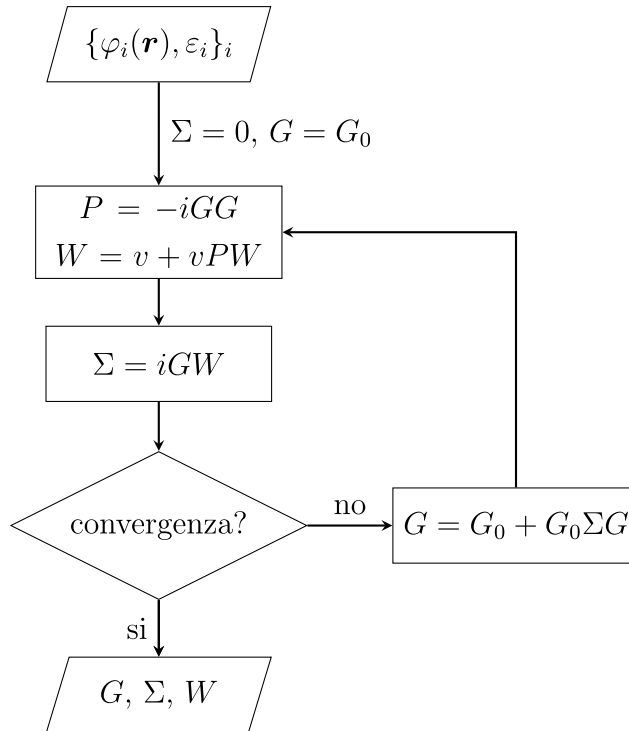
dove Γ è la *vertex function* (il cui nome enfatizza la dipendenza da tre coordinate spazio-temporali) e può essere approssimata come $\Gamma(42, 3) \simeq \delta(23)\delta(24)$. La funzione W è l'interazione di Coulomb schermata¹⁵ ed è dovuta alla repulsione che l'elettrone (ed in maniera del tutto analoga la lacuna) esercita sulle particelle vicine, generando così una densità di carica positiva che scherma l'interazione di Coulomb v . L'interazione di Coulomb schermata può essere scritta come:

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int d43 v(1, 3)P(3, 4)W(4, 2) \quad (3.7)$$

dove P è la polarizzazione che, dalle equazioni di Hedin e utilizzando la *random-phase approximation*, può essere scritta come $P(3, 4) \simeq -iG(3, 4^+)G(4, 3^+)$.

Il procedimento è autoconsistente e parte con la risoluzione dell'equazione di Kohn-Sham che permette di ottenere gli autostati fondamentali $\{\varphi_i(\mathbf{r}), \varepsilon_i\}_i$. Si procede con l'approssimazione G_0W_0 , nella quale si assume $G = G_0$ e $\Sigma = 0$. La prima iterazione calcola $P = -iGG$, $W = v + vPW$ e la nuova $\Sigma = iGW$ con cui è possibile affinare la stima $G = G_0 + G_0\Sigma G$. Il processo si ripete fino alla convergenza.

Il metodo utilizzato per le simulazioni numeriche in sezione 3.3 si limita all'approssimazione G_0W_0 ma fornisce già una buona correzione alle autoenergie di Kohn-Sham¹⁶. Il procedimento auto-consistente è invece rappresentato nel diagramma che segue:



3.2 Equazione di Bethe-Salpeter

Nella TDDFT era stata introdotta la funzione di risposta χ come la variazione di densità δn causata da un potenziale esterno δV_{ext} . Nella MBPT la perturbazione indurrà una variazione nel propagatore G e allora la funzione di risposta è definita:

$$L(1, 2; 1', 2') = \frac{\partial G(1, 1')}{\partial V_{\text{ext}}(2, 2')} \quad (3.8)$$

la relazione che lega L con χ è $\chi(12) = -iL(1, 2; 1^+, 2^+)$. Sostituendo la relazione 3.5 e 3.6 otteniamo l'equazione di Bethe-Salpeter (BSE), la quale richiama l'equazione 2.5 della TDDFT.

$$L(1, 2; 1', 2') = L_0(1, 2; 1', 2') + \int d3456 L_0(1, 4; 1', 3) \Xi_{\text{BSE}}(3, 5; 4, 6) L(6, 2; 5, 2') \\ \Xi_{\text{BSE}}(3, 5; 4, 6) = v(3, 6) \delta(34) \delta(56) + i \frac{\partial \Sigma(3, 4)}{\partial G(6, 5)} \quad (3.9)$$

dove si è definita $L_0(1, 2; 1', 2') = G(1, 2')G(2, 1')$. L'approssimazione GW permette di scrivere in maniera più compatta la *kernel* della BSE e permette un immediato confronto tra lei e quella della TDDFT. Simbolicamente:

$$\chi = \chi_0 + \chi_0 (v + f_{\text{xc}}) \chi \quad L = L_0 + L_0 (v - W) L \quad (3.10)$$

A differenza della TDDFT, dove il funzionale di correlazione-scambio era un'approssimazione, nella BSE viene anche considerata l'interazione tra l'elettrone $G(1, 1')$ e la lacuna $G(2, 2')$ tramite l'interazione coulombiana v e l'effetto di schermo W . L'immagine 3.1 illustra le differenze dei vari approcci.

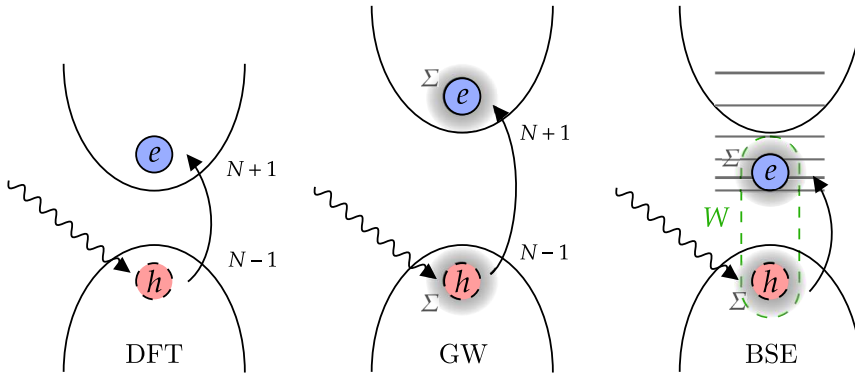


Figura 3.1: Confronto tra DFT, GW e BSE. Come è possibile osservare, l'interazione delle particelle con la *self-energy* Σ amplia il gap ottenuto nella DFT tramite il funzionale V_{xc} . Nella BSE è enfatizzata l'interazione elettrone-lacuna W .

3.3 Simulazioni numeriche

Le simulazioni sono nuovamente eseguite tramite Quantum ESPRESSO, in particolare si sono utilizzate le componenti¹⁶ `pw4gww.x` per il calcolo della *self-energy* e `bse_main.x` per la risoluzione dell'equazione di Bethe-Salpeter. Infine `abcoeff_to_eps.x` esegue un post-processing per estrarre la funzione dielettrica.

3.3.1 Alizarina

Come è possibile osservare dalla figura 3.2, lo spettro simulato tramite l'equazione di Bethe-Salpeter è maggiormente in linea con il dato sperimentale. La possibilità di non dover impiegare funzionali approssimati riduce l'energy gap prodotto dalla DFT, e di conseguenza provoca un *blue-shift* delle lunghezza d'onda. Tale effetto è facilmente osservabile nel colore confrontato in figura 3.3.

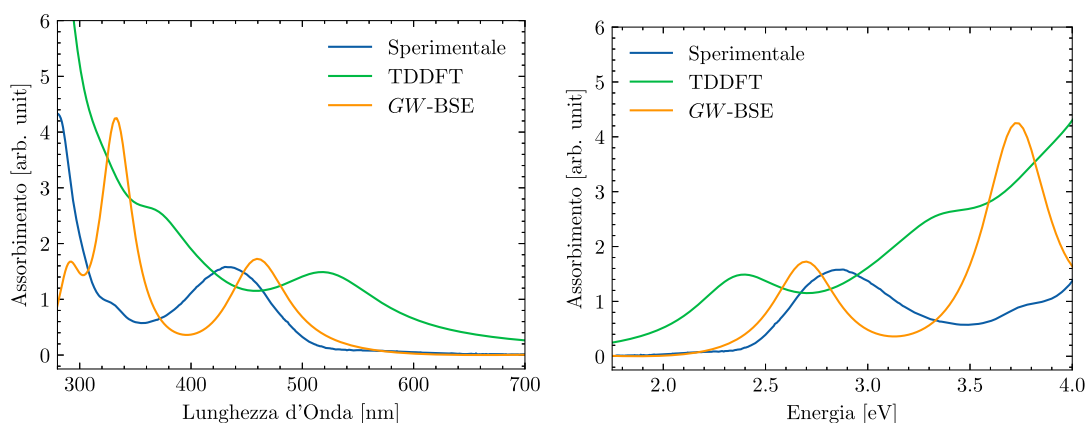


Figura 3.2: Spettro di assorbimento sperimentale¹² e simulato dell'alizarina. Confrontando gli spettri è possibile notare come il red-shift apportato dal metodo *GW-BSE* sia meno intenso di quello della *TDDFT*.



Figura 3.3: Colore dell'alizarina computato a partire dal suo spettro di assorbimento. A partire dall'alto si ha: spettro sperimentale, spettro simulato tramite *TDDFT*, spettro simulato con *GW-BSE*

3.3.2 Indaco

A causa della limitata disponibilità hardware e del maggiore numero di elettroni dell'indaco, è risultato necessario ridurre la precisione della simulazione e le dimensioni della cella a $(16 \times 10 \times 5) \text{ \AA}^3$. Nonostante ciò, è possibile notare che il picco a 603 nm è rappresentato in modo più accurato, riflettendo il colore che assume sfumature verso il blu, in linea con l'aumento dell'*energy gap*.

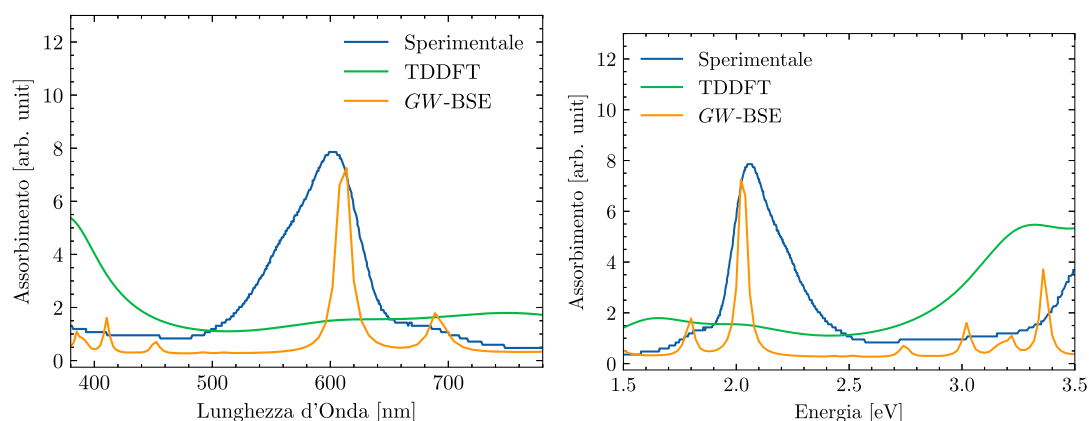


Figura 3.4: Spettro di assorbimento sperimentale¹³ e simulato dell'indaco. Confrontando gli spettri è possibile notare come il red-shift apportato dal metodo *GW-BSE* sia meno intenso di quello della *TDDFT*.



Figura 3.5: Colore dell'indaco computato a partire dal suo spettro di assorbimento. A partire dall'alto si ha: spettro sperimentale, spettro simulato tramite *TDDFT*, spettro simulato con *GW-BSE*

Un possibile miglioramento di questa metodologia consiste nell'utilizzare celle di simulazione più estese, consentendo di estrarre una relazione funzionale tra le energie prodotte dal metodo *GW-BSE* con quelle della *TDDFT*. Ciò consentirebbe l'utilizzo combinato di simulazioni di dinamica molecolare e *TDDFT* per ottenere, a un costo computazionale relativamente contenuto, lo spettro di assorbimento di molecole immerse in soluzioni più complesse¹⁷.

Capitolo 4

Conclusioni

Dalle analisi effettuate è stato possibile delineare le differenze di approccio tra la TDDFT e la *GW*-BSE. Quest'ultima si è dimostrata particolarmente accurata nell'ottenere lo spettro di assorbimento, grazie alla più corretta determinazione del gap ottico. Nonostante la TDDFT richieda una quantità inferiore di risorse computazionali, la necessità dell'uso di funzionali approssimati rende più limitata la sua capacità di predire le transizioni elettroniche.

Le simulazioni hanno dimostrato una buona accuratezza nel determinare le proprietà ottiche di una sostanza, ed è degno di nota il fatto che questi risultati numerici siano stati ottenuti da laptop consumer, senza dover ricorrere a grosse infrastrutture di calcolo. Ciò evidenzia il potenziale delle metodologie a principi primi nel fornire informazioni accurate e accessibili sulle caratteristiche fisico-chimiche dei materiali. In particolare, lo stesso framework teorico qui presentato consente simulazioni efficienti del *band gap* di materiali, con ampie applicazioni che spaziano dalle celle fotovoltaiche ai semiconduttori per l'elettronica.

Bibliografia

- [1] International Commission on Illumination. Cie 15: technical report: colorimetry, 2004.
- [2] Chris Wyman, Peter-Pike Sloan, and Peter Shirley. Simple analytic approximations to the cie xyz color matching functions. *J. Comput. Graph. Tech*, 2(2):11, 2013.
- [3] Matthew Anderson, Ricardo Motta, Srinivasan Chandrasekar, and Michael Stokes. Proposal for a standard default color space for the internet—srgb. In *Color and imaging conference*, volume 1996, pages 238–245. Society for Imaging Science and Technology, 1996.
- [4] Wolfram Koch and Max C Holthausen. A chemist’s guide to density functional theory. chapter 4–5. John Wiley & Sons, 2015.
- [5] Silvana Botti, Arno Schindlmayr, Rodolfo Del Sole, and Lucia Reining. Time-dependent density-functional theory for extended systems. *Reports on Progress in Physics*, 70(3):357, feb 2007.
- [6] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, and M. Petersilka. *Density functional theory of time-dependent phenomena*, pages 81–172. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [7] Dmitriy Rappoport, Nathan RM Crawford, Filipp Furche, and Kieron Burke. Approximate density functionals: which should i choose? *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006.
- [8] P. Giannozzi *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502 (19pp), 2009.

-
- [9] P. Giannozzi *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46):465901, 2017.
- [10] P. Giannozzi *et al.* Quantum espresso toward the exascale. *The Journal of Chemical Physics*, 152(15):154105, 2020.
- [11] D. R. Hamann. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 88:085117, Aug 2013.
- [12] Masahiko Taniguchi, Hai Du, and Jonathan S Lindsey. Photochemcad 3: diverse modules for photophysical calculations with multiple spectral databases. *Photochemistry and photobiology*, 94(2):277–289, 2018.
- [13] Inc. AAT Bioquest. Absorption indigo. <https://www.aatbio.com/absorbance-uv-visible-spectrum-graph-viewer/indigo>.
- [14] Xavier Blase, Ivan Duchemin, Denis Jacquemin, and Pierre-François Loos. The bethe-salpeter equation formalism: From physics to chemistry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(17):7371–7382, 2020.
- [15] Christoph Friedrich and Arno Schindlmayr. Many-body perturbation theory: The gw approximation. *NIC Series*, 31:335, 2006.
- [16] Paolo Umari. A fully linear response g0w0 method that scales linearly up to tens of thousands of cores. *The Journal of Physical Chemistry A*, 126(21):3384–3391, 2022.
- [17] Xiaochuan Ge, Iurii Timrov, Simon Binnie, Alessandro Biancardi, Arrigo Calzolari, and Stefano Baroni. Accurate and inexpensive prediction of the color optical properties of anthocyanins in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(16):3816–3822, 2015.