HAL
open science

Étude théorique de la transition de phase $\alpha\gamma$ du cérium : prise en compte des fortes corrélations en DFT+DMFT

Jordan Bieder

▶ **To cite this version:**

Jordan Bieder. Étude théorique de la transition de phase $\alpha\gamma$ du cérium : prise en compte des fortes corrélations en DFT+DMFT. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112234 . tel-00991785

HAL Id: tel-00991785

https://theses.hal.science/tel-00991785

Submitted on 16 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI
École doctorale Physique de la région Parisienne

Étude théorique de la transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$ du cérium : prise en compte des fortes corrélations en DFT+DMFT

Jordan Bieder

pour obtenir le grade de Docteur en physique
Spécialité : Matière Condensée

Soutenue publiquement le 17 Octobre 2013

Directeur :	François	Jollet
Encadrant :	Bernard	Amadon
Rapporteurs :	Silke	Biermann
	Mébarek	Alouani
Examinateurs :	Alexander	Lichtenstein
	Frédéric	Bouquet

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA)
Centre DAM-Île de France - Bruyères-le-Châtel, 91297 Arpajon cedex
Tél : +33 (0)1 69 26 40 00

Résumé

La transition de phase isostructurale du cérium a été et reste l'objet de nombreuses études pour tester les méthodes permettant de décrire les matériaux fortement corrélés. La Théorie du Champ Moyen Dynamique (DMFT) jointe à la Théorie de la fonctionnelle de la densité à permis de décrire de tels systèmes. Pourtant, le calcul des propriétés de l'état fondamental nécessite une très bonne précision de calcul à la fois de la part de la DFT et de la DMFT. Nous utilisons un résolveur Monte Carlo Quantique en Temps Continu (CT-QMC), rapide et capable de simuler les basses températures, combiné à une implantation ondes planes augmentées par projection de la DMFT pour calculer les énergies internes et libres – et par conséquent l'entropie – au cours de la transition de phase du cérium. D'importants calculs, utilisant cette implantation, nous ont permis de reconsidérer les propriétés de l'état fondamental et une grande partie de la thermodynamique de la transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$ du cérium à basses températures. En particulier, le bruit stochastique est suffisamment faible pour interpréter, sans ambiguïté, les courbes énergie en fonction du volume. Sur ces dernières, un double point d'inflexion est clairement visible pour l'énergie interne jusqu'à une température relativement basse. Les courbes d'énergie libre mettent, de plus, en évidence l'importance de l'entropie pour ce système. D'autre part, les spectres de photoemission tout au long de la transition de phase sont analysés. Le schéma DMFT est comparé avec des calculs DFT récents et des données expérimentales récentes. Enfin, nous mettons en avant les approximations utilisées et nous nous interrogeons sur leurs validité.

Abstract

The isostructural phase transition of cerium has been and remains the aim of many studies in order to test methods developed to describe strongly correlated materials. The Dynamical Mean Field Theory (DMFT) combined with density functional theory (DFT) has been successful to describe such systems. However, the computation of the ground state properties requires a very good accuracy from both DFT and DMFT sides. We use thus a strong coupling Continuous Time Quantum Monte Carlo (CT-QMC) solver, which is fast and able to reach low temperatures, in combination with a projector augmented wave (PAW) DMFT implementation to calculate internls and free energies – and thus the entropy – during the phase transition of cerium. Extensive calculations using this implementation allows us to carefully reassess the ground state properties and almost all thermodynamics of the $\alpha \rightleftarrows \gamma$ phase transition in cerium at low temperatures. In particular, stochastic noise is small enough to avoid any ambiguity on the interpretation of energy versus volume curves. On those curves, a double inflexion point is clearly observable ont the internal energy curves untill a relatively low temperature. Moreover, free energy curves highlight the importance of including the entropy contribution. The DMFT picture is put in perspective with recent DFT calculations and recent experimental investigations. Furthermore, photoemission spectra are analysed while the phase transition. Finaly, we discuss the approximations used and raise curiosity about their consideration.

Remerciements

Je commence par remercier très chaleureusement mon directeur de thèse François Jollet. Tu m'as accueilli dans ton service, tu as eu foi en mon travail et pour cela je t'exprime mes sincères remerciements.

Je remercie également tout particulièrement mon chef de labo, Christophe Denoual. Tu m'as accepté dans ton laboratoire en dépit de mon ignorance la plus totale de la mécanique, de la plasticité et de mon allergie aux dislocations. Nous avons néanmoins partagé d'agréables discutions scientifiques, culturelles et surtout g33k !

Le gros de ces remerciements ira tout droit à Bernard Amadon, mon encadrant de thèse. Je suis fier et honoré d'avoir été ton premier thésard. Tu m'as fait réaliser un excellent travail, nous avons relevé, ou presque, l'intégralité des défis que nous nous étions lancés et c'est grâce à ta détermination que cette thèse est ce qu'elle est. Dès le commencement, tu as su m'orienter et me guider, tout en me laissant arpenter le chemin de mon choix. Tu m'as fait acquérir une grande autonomie, une rigueur solide mais aussi une souplesse de travail. Le tout sera réutilisé dans la suite de mes aventures avec la plus grande considération.

Je remercie l'ensemble de mon jury, à commencer par Alexander I. Lichtenstein qui m'a fait l'honneur de le présider. Malgré une petite frayeur la veille de ladite soutenance, ce fut un réel plaisir et privilège de vous recevoir. Mes plus sincères considérations vont ensuite directement à mes deux rapporteurs Silke Biermann et Mébarek Alouani. Merci pour vos questions pertinentes, vos remarques pleines de sens et vos excellents conseils – que je ne manquerai pas de mettre en application. Je n'oublierai pas le dévouement de Frédéric Bouquet, avec qui j'ai passé les trois années de ma thèse à faire de la vulgarisation. Nous avons passé d'excellents moments et je garde des souvenirs plein la tête. Tu as de plus, été un excellent formateur et conseiller, et je fus ravi que tu aies accepté de faire partie de mon jury.

The last but not the least, va être une longue énumération des personnes qui m'ont côtoyé pendant ces trois années, plus ou moins par ordre géographique. En commençant par le bout de la passerelle, je débute avec Ronan Madec, le pro des dislocations ! Mais aussi l'amateur de thé et de faucheronneries. Maintenant que je ne suis plus là, j'espère que tu abandonneras ton TOC consistant à taper sur la tête des thésards/stagiaires avec un bâton en bois. Mais cependant en revanche néanmoins nonobstant, tu as su soulever des discussions d'intérêt général pour animer avec succès nos pauses et repas ! Je dois par ailleurs te remercier pour

Amélie Morançais qui fut une cobureau de choix ! J'en profite au passage pour lui adresser mes salutations.

Mes amitiés vont ensuite à Joëlle et Noël Carion, pour les discussions botaniques, philosophiques et sportives. Votre Ginkgo est en parfaite santé et vient tout juste de se transformer littéralement en arbre aux milles écus !

Je remercie mes collègues de muscu, Aurélien Vattre et Gunnar Weck sans oublier David Kozlowki pour les heures passées à transpirer en soulevant de la fonte, mais aussi vos précieux conseils et encouragements.

Un grand merci à Laurent Colombet et Guillaume Colin de Verdière pour le temps passé avec moi afin de GPUiser mon code. Ce fut un travail de longue haleine mais nous y sommes parvenus. Je n'oublierai pas non plus de remercier Laurent pour ses délicieux gâteaux et pissaladières.

Je passe ensuite à Marc Torrent qui a su être réceptif à mes remarques et suggestions g33k, mais aussi d'un excellent conseil en ce qui concerne la programmation au sein d'abinit ! Je ne sais comment je vais m'en sortir en te sachant à des milliers de kilomètres de mon bureau et décalé de sept heures ! Je ne te reprocherai qu'une chose : tes collections d'halogènes et de planches de meubles ! Rude déménagement ! J'en profite pour remercier les membres de ton labo et particulièrement François Bottin pour son aide (aussi) sur abinit.

Je remercie Sandra Boullier, notre wonder secrétaire, enviée de tous. Tu as été d'une aide immense pour les questions administratives, les points cuisine et coopérative.

Et enfin, les personnes qui ont réussi à me supporter pendant les heures de boulot, les déjeuners et des soirées. Jessica Hermet qui a subi mes délires de g33k, mes discussions incultes et a profité de mes connaissances en LaTeX en échange d'aide diverse et variée :o). N'oublie pas que le céleri peut-être mangé, même en salade ! Éclate-toi bien à Lausanne ! Boris Dorado qui m'a été d'une aide incommensurable au moment où mon temps était compté. Tu m'as aidé pour les spectres de phonons, tu as relu et critiqué la quasi-totalité de ce manuscrit, je t'en dois une ! Tu m'as de plus envoyé au pays du Big Foot, tu y es le bienvenu, je t'accueillerai avec plaisir. En attendant, il te reste quelques bugs dans la DFPT ;o). Je m'excuse au près d'Emilien Lescoute de lui avoir volé, l'histoire de quelques bugs, son cobureau. Sans rancune :o). Alexandre Martin, amateur passionné de bières et tout particulièrement de Maredsous. Nous avons partagé beaucoup, en partant des bugs d'abinit, jusqu'aux pogos, en passant par, entre autre, la bière, le kart, Rammstein, ... et, la thèse ! Emmanuel Cieren, mon prof de typographie LaTeX ! J'espère que tu prendras soin de mon ordinateur et de mon super écran 30" ! Il a résisté à ma thèse, résistera-t-il à la tienne ? Passe faire un coucou quand tu vas à Los Alamos. On devrait pouvoir aller faire du ski dans les Apalaches. Ahmed-Amine Homman, tout d'abord mon "covoiturier" puis, l'histoire d'un trajet ou deux, mon chauffeur avec sa clio IV rouge ! Elle déchire trop ta caisse, gros ! Outre notre délire de kéké-attitude, nos faux désaccords-menant-à-des-élévations-du-niveau-sonore-et-dérangeant-la-moitié-du-bus vont me manquer. Et si tu en as marre du rock et de la salsa, vient danser la country ! Jean-Charles Papin, tu es l'expert en optimisation C++ ! Je vais re-

gretter nos discussions. En attendant, n'oublie pas de m'ouvrir une porte sur ton server pour que je garde un pied en France !

Ces quelques lignes ne suffisent pas à remercier tout le monde, je pense notamment à Gaëlle Filippini, Floriane Festa, Nicolas Pineau, Gregory Geneste, Agnès Dewaele, Florent Occeli, Tonatiuh Rangel, Bastian Holst…

Sommaire

Remerciements vii

Liste des notations xiii

Acronymes xvii

Introduction 1

I Méthodes et formalismes 5

1 Études de systèmes à partir des premiers principes 7

2 Corrélations électroniques : problème à N-corps 23

3 Le Monte Carlo Quantique en Temps Continu 45

II Application au cérium 81

4 Échec des méthodes conventionnelles pour la description du α/γ cérium 83

5 Le cérium en LDA+ DMFT 93

6 Effets de l'auto-cohérence en LDA + DMFT 105

7 Perspectives pour le cérium 125

Conclusion générale 135

III Compléments 139

A Interpolation cubique 141

Bibliographie 143

Liste des tableaux 153

Table des figures 155

Table des matières 159

Index 163

Liste des notations

Symbole	Description
$\lvert\cdot\rangle$	état du système.
$\langle\cdot\rvert$	conjugué de $\lvert\cdot\rangle$.
$\hat{\cdot}$	opérateur.
$\hat{c}^\dagger, \hat{a}^\dagger$	opérateurs création.
$\hat{c}, \hat{a}$	opérateurs annihilation.
$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$	opérateur nombre d'électrons.
$\langle\cdot\rvert\cdot\rangle$	produit scalaire.
$[\hat{a}, \hat{b}] = \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$	commutateur.
$\{\hat{a}, \hat{b}\} = \hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}$	anticommutateur.
$\mathbf{r}$	variable d'espace.
$\mathbf{k}$	vecteur de l'espace réciproque.
$\mathbf{q}$	vecteur d'onde d'un phonon.
t	temps réel/énergie de saut.
$\mathcal{B}$	réseau de Bravais.
$\mathcal{B}^*$	réseau réciproque de Bravais.
$\mathbf{a}$	vecteur primitif de $\mathcal{B}$.
$\mathbf{a}^*$	vecteur primitif de $\mathcal{B}^*$.
$\mathbf{R}$	vecteur de $\mathcal{B}$.
Ψ	fonction d'onde à N particules.
ψ_i	état propre à N particules.
φ	fonction d'onde à une particule.
φ_i	état propre à une particule.
$n(\mathbf{r})$	densité électronique.
$\hat{\mathcal{O}}$	un opérateur.
$\langle\hat{\mathcal{O}}\rangle = \langle\Psi\rvert\hat{\mathcal{O}}\lvert\Psi\rangle$	valeur de l'observable pour un état $\lvert\Psi\rangle$
$\mathcal{O}[n(\mathbf{r})]$	fonctionnelle de la densité.
$o[n(\mathbf{r})] = \delta\mathcal{O}[n(\mathbf{r})]/\delta n(\mathbf{r})$	dérivée fonctionnelle.
$\partial_t = \partial/\partial t$	dérivée partielle par rapport au temps.
ε	énergie d'un état.

Symbole	Description
ε_i	énergie propre.
$\mathcal{E}[n(\mathbf{r})]$	fonctionnelle de l'énergie interne.
∇^2	opérateur laplacien.
Z_α	numéro atomique de l'atome α.
m_i	masse de l'électron.
m^*	masse effective.
M_α	masse du noyau de l'atome α.
$Z, Z_{\mathbf{k}}$	poids spectral.
Z	fonction de partition.
T	température.
β	inverse de la température.
$\omega_n = 2(n+1)\pi/\beta$	fréquence de Matsubara.
$\langle\hat{O}\rangle_T$	valeur moyenne à température finie.
$\langle\hat{O}\rangle_{M.C}$	moyenne Monte Carlo.
$\lvert w^{\mathbf{R}_i}\rangle$	fonctions de Wannier centrées sur l'atome $\mathbf{R}_i$.
$U, U_{l,m}$	énergie d'interaction de Coulomb écrantée.
J	énergie d'interaction d'échange .
$\mathbf{G}$	fonction de Green interagissante.
$\mathcal{G}_0$	fonction de Green non interagissante.
τ	temps imaginaire.
$\uparrow, \downarrow$	spin up et spin down.
V_P	énergie d'hybridation.
μ	potentiel chimique.
$\tilde{\mu}_l$	potentiel chimique décalé de l'énergie du niveau l.
ν, μ	indice des états propres de Kohn et Sham.
l, m	indice d'orbitales localisées.
Σ	self-énergie.
Σ_{DC}	self-énergie de double comptage (DMFT).
ε_{DC}	énergie de double comptage (DFT+U).
$\tilde{D}(\zeta)$	transformée de Hilbert.
$D(\varepsilon)$	densité d'états.
f_i	facteur d'occupation de l'état i.
$\mathcal{T}_\tau$	opérateur ordonnancement des temps.
$\mathcal{A}$	fonction spectrale.
$\mathbf{\Delta} = M^{-1}$	hybridation.
η	efficacité.
T_s	temps de simulation en séquentiel.
$T_{\parallel}$	temps de simulation en parallèle.

Symbole	Description
$\#_{\mathrm{P}}$	nombre de processus.
E	énergie interne du modèle de Hubbard.
F	énergie libre.
G	enthalpie libre.
S	entropie.
C_v	capacité calorifique.
V	volume.
V_0	volume d'équilibre.
P	pression.
B	module d'élasticité isostatique.
n_f	nombre d'électrons f.
$d = \sum_{\langle i,j \rangle} \langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle$	double occupation.

Acronymes

Abr.	Signification	Traduction
AMF	Around Mean Field	Autour du champ moyen
CT-QMC	Continuous Time Quantum Monte Carlo	Monte Carlo quantique en temps continu
DFT	Density Functional Theory	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DFPT	Density Functional Perturbation Theory	Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité
DMFT	Dynamical Mean-Field Theory	Théorie du champ moyen dynamique
FLL	Fully Localized Limit	Limite totalement localisée
GGA	Generalized Gradient Approximation	Approximation du gradient généralisé
KS	Kohn Sham	Kohn Sham
LDA	Local Density Approximation	Approximation de la densité locale
PAW	Projector Augmented Wave	Ondes augmentées par projecteurs
PDOS	Phonon Density of States	Densité d'états des phonons
sc	Self-Consistent	auto-cohérent
nsc	Non Self-Consistent	non auto-cohérent
SIC	Self-Interaction Correction	Correction de l'auto-interaction

Introduction

Le tableau périodique des éléments représente l'ensemble des espèces chimiques connues à ce jour. Elles sont ordonnées dans un ordre bien précis qui est celui du nombre croissant de protons et donc d'électrons. Tout système physique tentant de minimiser son énergie, les électrons d'un atome se rangent dans des couches électroniques appelées orbitales qui vont déterminer les propriétés de la matière.

La physique de la matière condensée se penche sur l'étude des systèmes solides pour comprendre les mécanismes et effets mis en jeux lors de changements de phases, c'est-à-dire le passage d'un état macroscopique à un autre. Beaucoup de physiciens ont pour buts de prédire le comportement de systèmes dans des conditions extrêmes difficilement accessibles par l'expérience, de maîtriser les propriétés de matériaux connus et de créer de nouveaux matériaux aux propriétés bien définies.

Pour atteindre ces objectifs, la mécanique quantique développée au XXe siècle est utilisée et permet d'être de plus en plus prédictif. L'utilisation de la mécanique quantique et donc de postulats de base pour étudier un système donne le caractère *ab-initio* à l'étude en question. Ceci implique de n'utiliser aucun paramètre et de ne pas ajuster les résultats sur l'expérience (caractère prédictif). La méthode dite de la Théorie de Fonctionnelle de la Densité développée par Hohenberg et Kohn [1] (DFT) vient répondre à cette volonté. Malheureusement, la complexité du problème à résoudre étant d'autant plus grande que le système grandit (exponentiellement), des approximations sont venues simplifier les calculs [2]. De surcroît, la DFT échoue à décrire les matériaux présentant de fortes corrélations . Autrement dit, des matériaux qui possèdent des orbitales électroniques localisées dans l'espace et qui interagissent fortement entre elles. Ces matériaux ne sont donc pas prédits de manière correcte par les codes de simulations et nécessitent une étude plus approfondie. Nous pouvons notamment citer les métaux de transitions , les lanthanides et les actinides.

La première série voit sa couche électronique $3d$ remplie progressivement avec de fortes corrélations dues à la localisation des électrons. Elle donne souvent lieu à du magnétisme. Les lanthanides, quant à eux, remplissent progressivement leur couche $4f$ très corrélée alors que les actinides remplissent leur couche $5f$ moins fortement corrélée. Les propriétés fondamentales de ces matériaux sont souvent mal reproduites même dans les conditions d'applications des méthodes. Par exemple, déterminer le paramètre de maille d'un de ces matériaux peut conduire à une erreur de 30% empêchant ensuite toute autre étude. Un autre échec est

la non-description d'une transition de phase pourtant observée expérimentalement. C'est sur ces propriétés que la présente étude se porte.

Actuellement, le modèle de Hubbard [3], qui décrit un réseau d'atomes avec des orbitales corrélées, est utilisé pour inclure des corrélations électroniques dans les systèmes corrélés et mal décrits par la DFT. L'approche de champ moyen DFT+U [4] rajoute un terme de Hubbard à la DFT à moindre coût mais ne prends pas en compte les fluctuations quantiques. C'est l'approche du champ moyen dynamique [5] (DMFT) qui permet de le faire. Ainsi les corrélations électroniques sont incluses dans le schéma de calcul et les fluctuations quantiques aussi. Mais les équations de la DMFT ont pour inconvénient de devoir satisfaire une relation d'auto-cohérence. Les calculs sont donc plus lourds qu'en DFT+U. De plus, leurs résolutions passent par la détermination de la solution d'un problème d'impureté [6]. Cette étape est primordiale et numériquement lourde si l'on ne souhaite pas faire d'approximation supplémentaire. Récemment, un ensemble de méthodes Monte Carlo [7] ont permis d'améliorer grandement ce point. Nous en utiliserons un appelé CT-Hyb pour « Continuous Time Quantum Monte Carlo Hybridization expansion[1] » au sein de notre code DMFT. Au commencement de cette thèse, nous n'avons trouvé que deux bibliothèques susceptibles d'être utilisées. Or, les deux sont écrites en C++, et étaient interfacées en Python[2]. De ce fait, l'incorporation et l'utilisation au sein du code Abinit [8], écrit en Fortran90, auraient été fastidueuses. C'est alors que je me suis proposé d'écrire notre propre code CT-Hyb, en le rendant souple, rapide et facilement utilisable par n'importe quel code écrit en Fortran90. Pour permettre à la DMFT d'être rapide[3], le code ainsi écrit, Hybrid, sera testé sur les dernières architectures et son évolution sera pérenne. Mais outre l'aspect informatique, l'avantage d'écrire son propre code est la maîtrise intégrale de l'algorithme et de l'écrire. Il est ainsi possible d'effectuer des modifications, des personnalisations et un ensemble de tests robustes. Les outils étant à présent disponibles, il reste à les utiliser.

Cette thèse se propose d'étudier un matériau modèle pour les problèmes de corrélations électroniques : le cérium qui présente une transition de phase du premier ordre observée expérimentalement [9, 10] mais non décrite par les méthodes *ab-initio* utilisés dans les simulations. Seule la méthode du pseudo alliage [11] combinant deux méthodes différentes parvient à tracer le diagramme de phase du cérium. Des études récentes [12–15] ont déjà utilisé conjointement la DFT et la DMFT pour étudier le cérium mais aucune n'a été en mesure d'avoir des barres d'erreur suffisamment faibles pour ne laisser aucun doute sur les résultats. Comme le suggère [15], l'entropie joue un rôle primordiale dans la transition de phase du cérium et doit donc être évalué avec le moins d'incertitudes possibles et en gardant un schéma de calcul le plus auto-cohérent possible. Nous proposons donc d'appliquer l'état de l'art en matière de simulation numérique des matériaux corrélés pour fixer les succès et les échecs de ces méthodes, tout en espérant pouvoir décrire la transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$

[1] Monte Carlo en temps continue développé en hybridation
[2] Langage de script
[3] relativement

du cérium en pression et température.

Notre étude est organisée en deux parties principales. La première est dédiée aux formalismes utilisés par la suite. Nous verrons tout d'abord comment étudier un solide à partir des premiers principes (DFT) et les propriétés accessibles, puis nous traiterons les corrélations avec une approche à N-corps en champ moyen DFT+U puis champ moyen dynamique (DMFT). Enfin un chapitre sera consacré au développement d'une méthode Monte Carlo en temps continu, performante par rapport aux autres méthodes, utilisée au sein de la DMFT. Une part importante sera dédiée à l'écriture du code Monte Carlo, à son optimisation et à sa validation. En deuxième partie, nous appliquerons les méthodes de la première partie pour étudier le cérium et plus particulièrement sa transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$. Nous montrerons que les méthodes conventionnelles échouent, même en incluant des corrélations et qu'il est nécessaire d'inclure les fluctuations quantiques (DMFT) pour traiter de manière plus appropriée le système. Alors nous réaliserons deux études en DFT+DMFT une sans auto-cohérence sur la densité électronique et l'autre avec. Pour ces deux études, les résultats seront comparés à l'expérience et les quantités thermodynamiques seront dérivées. Enfin nous finirons par un chapitre faisant l'état des lieux des approximations utilisées en soulignant principalement trois points qu'il faudrait dans un prochain travail améliorer.

Première partie

Méthodes et formalismes

1 | Études de systèmes à partir des premiers principes

Sommaire

1.1 **Hamiltonien** 8
1.1.1 Mécanique quantique 8
1.1.2 Un système réaliste 8
1.1.3 Physique statistique 10
1.2 **La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité** 10
1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 11
1.2.2 Équations de Kohn et Sham 12
1.2.3 L'échange et corrélation 14
1.2.4 Échec de la DFT 16
1.3 **Physique du solide** 17
1.3.1 Zones de Brillouin 17
1.3.2 Théorème de Bloch 18
1.3.3 Structure de bande et niveau de Fermi 18
1.4 **Mise en œuvre** 19
1.4.1 Ondes planes 19
1.4.2 Projector Augmented Wave (PAW) 20

La prédiction des propriétés et du comportement d'un système est depuis longtemps une volonté des Hommes. Depuis la fin du XVIIe siècle, la mécanique de Newton permet d'étudier les systèmes macroscopiques. Malencontreusement, celle-ci s'est révélée inapte pour les systèmes de très petites tailles. Pas moins de deux siècles seront nécessaires pour que la mécanique quantique se développe et permette de nouveaux axes d'études. Ces études se font à travers les équations de base de la mécanique quantique et sont, pour l'heure, les postulats premiers permettant la description des systèmes quantiques sans approximation.

Nous exposerons dans ce chapitre les bases de la mécanique quantique ainsi qu'une théorie qui permet de réaliser concrètement des études à partir des premiers principes. Ensuite, nous appliquerons cette théorie au cas particulier de la physique du solide et nous verrons brièvement pour finir, comment la mettre en œuvre dans un code de simulation comme Abinit.

1.1 Hamiltonien

Le Hamiltonien d'un système est un opérateur mathématique qui permet de décrire en physique l'évolution d'un système [16, 17]. Le formalisme très général sera appliqué à un système réaliste et le problème de la température sera brièvement abordé.

1.1.1 Mécanique quantique

En 1926, Erwin Schrödinger propose [18] une équation pour décrire l'évolution de l'amplitude de probabilité $\Psi(\mathbf{r},t)$ d'un système, où $\mathbf{r}$ est la variable des coordonnées de l'espace

$$\underbrace{\left[\sum_i^{\mathrm{N}} \frac{(-\mathrm{i}\hbar\nabla_{\mathbf{r}})^2}{2m_i} + \hat{\mathcal{V}}(\mathbf{r},t)\right]}_{\hat{\mathcal{H}}} \Psi(\mathbf{r},t) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}, \tag{1.1}$$

pour un système de N particules de masses $\{m_i\}$, $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$, $1 \leq i \leq \mathrm{N}$. De la même façon que l'équation de Newton permet la description d'un système classique, l'équation de Schrödinger permet la description de systèmes quantiques, c'est-à-dire en prenant en compte l'aspect ondulatoire des particules. Les deux termes principaux de $\hat{\mathcal{H}}$ sont simplement l'énergie cinétique notée $\hat{\mathcal{T}}$ (terme de gauche de $\hat{\mathcal{H}}$) et l'énergie potentielle représentée par un terme très général $\hat{\mathcal{V}}$. Pour trouver les états stationnaires tels que $\partial_t\Psi(\mathbf{r},t) = 0$, on est amené à résoudre l'équation aux valeurs propres du Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\psi_n(\mathbf{r}) \tag{1.2}$$

où les $\{\psi_n\}$ sont les fonctions propres (états stationnaires) de $\hat{\mathcal{H}}$ associées aux énergies (valeurs propres) $\{\varepsilon_n\}$. Un état quelconque $\Psi(\mathbf{r},0) = \sum_n c_n\psi_n(\mathbf{r})$ peut être décomposé sur cette base d'états propres et l'évolution en fonction du temps de $\Psi(\mathbf{r},t)$ s'écrit

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_n c_n\psi_n(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}\frac{\varepsilon_n}{\hbar}t). \tag{1.3}$$

1.1.2 Un système réaliste

Notre étude est dédiée aux solides, même si ce qui suit est aussi valable pour l'étude d'autres systèmes (molécules, amorphes, ...). Un solide est composé de N électrons évoluant dans un réseau de A noyaux qui représentent le système d'étude. Cet ensemble de particules

obéit à la mécanique quantique et sa fonction d'onde Ψ est donc solution de l'équation de Schrödinger (1.1). Cette fonction d'états Ψ est une fonction qui dépend des coordonnées vectorielles de chaque particule, soit $3(N+A)$ coordonnées. Le Hamiltonien du système doit prendre en compte l'énergie cinétique de chaque électron et chaque noyau, l'interaction entre les noyaux, l'interaction entre les noyaux et les électrons et enfin les interactions entre les électrons. Le Hamiltonien s'écrit alors

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} = &\underbrace{\sum_{\alpha}^{A} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla^2_{\mathbf{R}_\alpha}}_{\hat{\mathcal{T}}_N} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{\alpha}^{A}\sum_{\beta}^{A}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_\beta Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}}_{\hat{\mathcal{V}}_{N-N}} \\ &+ \underbrace{\sum_{i}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla^2_{\mathbf{r}_i}}_{\hat{\mathcal{T}}} + \underbrace{\sum_{i}^{N}\sum_{\alpha}^{A}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{-Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}}_{\hat{\mathcal{V}}_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{\mathcal{V}}_{e-e}},\end{aligned} \tag{1.4}$$

avec $\{\mathbf{r}_i\}$, $1 \leq i \leq N$ les positions des électrons, $\{\mathbf{R}_\alpha\}$, $1 \leq \alpha \leq A$ les positions des noyaux, $\{Z_\alpha\}$ les charges des noyaux, $\{M_\alpha\}$ les masses des noyaux, e la charge élémentaire et ϵ_0 la permittivité du vide. On prendra par la suite $e = 1$, $\hbar = 1$ et $m_i = m = 1$, ce qui revient à adopter les unités atomiques : le Hartree pour les énergies et le Bohr pour les distances.

La résolution de l'équation aux valeurs propres de $\hat{\mathcal{H}}$ donne le spectre énergétique du système. Mais il n'est pas aisé de la résoudre puisque la fonction d'onde du système $\Psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N;\mathbf{R}_1,\ldots\mathbf{R}_A)$ dépend de toutes les variables de position de toutes les particules. Seulement dans de rares cas simples la solution est analytique, comme pour l'atome d'hydrogène seul. Néanmoins, des théories et des méthodes ont été développées pour traiter des systèmes en tout genre. À titre d'exemple, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory), DFT, établie par Hohenberg and Kohn [1] reformule le problème. Cette reformulation donne plus facilement lieu à des approximations et permet ensuite d'obtenir un résultat numérique de l'équation de Schrödinger. Cette théorie est présentée plus en détail à la section 1.2 et c'est sur cette dernière qu'est basée la présente étude.

La méthode des fonctions de Green a été appliquée par Korringa [19], Kohn et Rostoker [19] (KKR). On utilisera, dans cette étude, les fonctions de Green pour résoudre un problème d'impureté [6] au chapitre 3. Comme nous le verrons, il permet de prendre en compte les corrélations électroniques de façon différente par rapport à la DFT.

À température nulle et sans excitation extérieure, le système est au repos et dit dans son état fondamental. L'énergie de l'état fondamental est la plus basse de tout son spectre, on la note ε_0. Tout état excité aura une énergie plus élevée que l'état fondamental : $\varepsilon_n \geq \varepsilon_0$. L'équation de Schrödinger permet ainsi de calculer, en théorie, tout le spectre de l'énergie interne d'un système. Cette seule information sur le système, bien qu'étant la base, ne permet pas pour autant de calculer les propriétés macroscopiques, telle que l'énergie libre, à température finie. En effet, il faut prendre en compte les effets thermiques et par conséquent avoir

recours à de la physique statistique.

1.1.3 Physique statistique

Les notions introduites ici seront réutilisées ensuite dans le formalisme du chapitre 3. On se place dans l'ensemble canonique où le nombre de particules (les électrons) et la température sont fixés. Notons p_l la probabilité que le système soit dans l'état microscopique l, ayant une énergie ε_l. Alors la probabilité de Boltzmann p_l que le système soit effectivement dans l'état l est donnée par

$$p_l = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}\right), \tag{1.5}$$

où T est la température. Par définition on doit avoir $\sum_l p_l = 1$. On en déduit que

$$Z = \sum_l \exp\left(-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}\right) \tag{1.6}$$

où Z est appelée fonction de partition du système. Pour plus de lisibilité, on notera $\beta = \frac{1}{k_B T}$ l'inverse de la température.

La valeur macroscopique d'une observable $\hat{O}$ peut ensuite se calculer en utilisant la relation

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle_T &= \sum_l \varepsilon_l p_l \\ &= \frac{\sum_l \varepsilon_l \exp(-\beta\varepsilon_l)}{\sum_l \exp(-\beta\varepsilon_l)}, \end{aligned} \tag{1.7}$$

qui se réécrit aussi

$$\langle \hat{O} \rangle_T = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right). \tag{1.8}$$

1.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

En 1964, Hohenberg et Kohn [1] s'appuient sur les travaux de Thomas [20] pour transformer la dépendance du Hamiltonien du système en fonction d'onde Ψ en densité $n(\mathbf{r})$. Ainsi, le système décrit est effectivement à N électrons et les équations sont simplifiées (le nombre de variables est réduit au trois variables d'espace de la densité $n(\mathbf{r})$). Ceci ouvre la voie à l'étude de systèmes comme les solides, les molécules...

Le système d'étude est celui décrit à la section 1.1.2 par le Hamiltonien (1.4). Pour s'affranchir des noyaux, on se place dans l'approximation de Born et Oppenheimer [21] qui permet de ne traiter que la partie électronique de la fonction d'onde Ψ du système. En effet, les noyaux et les électrons étant quasi indépendants d'un point de vue du mouvement (masses des électrons très faibles par rapport aux masses des noyaux), la fonction d'onde

globale se décompose comme

$$\Psi = \Psi_{\text{electrons}} \times \Psi_{\text{noyaux}}. \tag{1.9}$$

La partie électronique $\Psi_{\text{electrons}}$ notée simplement Ψ dans la suite, est alors solution de l'équation de Schrödinger avec pour Hamiltonien (1.4)

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i}^{N} \nabla_i^2}_{\hat{\mathcal{T}}} + \underbrace{\sum_{i}^{N} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)}_{\hat{\mathcal{V}}_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{\mathcal{V}}_{\text{e-e}}}, \tag{1.10}$$

où $v_{ext}(\mathbf{r}_i) = -\sum_\alpha Z_\alpha/|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$, $1 \leq i \leq N$, $1 \leq \alpha \leq A$ (notations dans le système d'unité atomique). Le nombre d'électrons N se retrouve alors directement à partir de la densité $n(\mathbf{r})$ par

$$N = \int n(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{1.11}$$

Si ψ_0 est la fonction d'onde de l'état fondamental alors l'énergie de l'état fondamental est donné par

$$\varepsilon_0 = \frac{\langle \psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}. \tag{1.12}$$

1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Ces théorèmes sont la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui permet d'exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$.

Théorème 1. *Pour un ensemble d'électrons donné plongé dans un potentiel extérieur $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le potentiel $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé de manière unique par la densité électronique $n(\mathbf{r})$.*

Théorème 2. *Pour un potentiel extérieur $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné, la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental minimise l'énergie de l'état fondamental $\mathcal{E}[n(\mathbf{r})]$.*

Le théorème 1 a pour conséquence directe la dépendance de l'énergie en fonction de la densité : $\mathcal{E}[n(\mathbf{r})]$. En effet, le potentiel extérieur dépend de la densité, or le Hamiltonien dépend du potentiel extérieur donc de la densité. Alors, l'énergie du système peut être écrit comme une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$ sous la forme :

$$\mathcal{E}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[n(\mathbf{r})] + \mathcal{V}_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})], \tag{1.13}$$

avec $\mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$ une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel extérieur v_{ext} et qui regroupe les termes d'énergie cinétique et d'interaction électron-électron telle que

$$\mathcal{F}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{T}[n(\mathbf{r})] + \mathcal{V}_{\text{e-e}}[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}_{\text{e-e}} | \Psi \rangle, \tag{1.14}$$

où $\mathcal{T}[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique et $\mathcal{V}_{\text{e-e}}[n(\mathbf{r})]$ la fonctionnelle de l'énergie potentielle d'interaction électronique. $\mathcal{T}[n(\mathbf{r})]$ n'est évidemment pas connue puisqu'on

ne connait pas d'expression pour l'énergie cinétique d'un système de particules en interaction. On écrit tout de même pour un potentiel extérieur $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \delta\mathcal{V}_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})]/\delta n(\mathbf{r})$, la fonctionnelle de l'énergie

$$\mathcal{E}[n(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \mathcal{F}[n(\mathbf{r})], \tag{1.15}$$

À l'état Ψ, fonction d'onde à N particules, correspond la densité

$$n(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\Psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_{N-1},\mathbf{r})|^2\,\mathrm{d}\mathbf{r}_1\ldots\mathrm{d}\mathbf{r}_{N-1}. \tag{1.16}$$

Le théorème 2 rajoute que le minimum d'énergie $\mathcal{E}[n_0(\mathbf{r})]$ est obtenue pour la densité $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental Ψ_0

$$\mathcal{E}[\Psi] = \mathcal{E}[n(\mathbf{r})] > \mathcal{E}[\Psi_0] = \mathcal{E}[n_0(\mathbf{r})]. \tag{1.17}$$

Le principe variationnel permet donc de trouver l'état fondamental du système, si $\mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$ est connue, par

$$\mathcal{E}[n_0(\mathbf{r})] = \min_n \left\{ \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \mathcal{F}[n(\mathbf{r})] \right\}. \tag{1.18}$$

1.2.2 Équations de Kohn et Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn permettent d'avoir une expression exacte du calcul de l'énergie d'un système non plus en fonction des fonctions d'ondes mais de la densité. En revanche, la complexité du problème reste exponentielle avec le nombre d'électrons car ceux-ci sont interagissants. L'idée de Kohn et Sham est de remplacer ce système d'électrons interagissants par un ensemble de N électrons non interagissants plongés dans un potentiel effectif à déterminer. Ainsi l'expression de la fonction d'onde à N particules du système Ψ est remplacée par une combinaison de fonctions d'onde φ à un électron.

Dérivation des équations des Kohn et Sham

On cherche à résoudre l'équation. (1.18). $\mathcal{E}[n(\mathbf{r})]$ est minimisée sous les deux contraintes traduisant la conservation du nombre de particules

$$\int n(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = N, \tag{1.19}$$

$$\int \delta n(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = 0. \tag{1.20}$$

Une petite variation δn de la densité produit une variation de l'énergie $\delta\mathcal{E}$.

$$\delta\mathcal{E} = \int \left[v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta\mathcal{T}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta\mathcal{V}_{\text{e-e}}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \delta n(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{1.21}$$

La méthode des multiplicateurs de Lagrange est ensuite utilisée pour trouver le minimum stationnaire de l'énergie.

Kohn et Sham montrent que cela revient à résoudre un ensemble de particules non interagissantes soumis à un potentiel effectif v_{eff} à un corps

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}), \qquad 1 \leq i \leq \text{N}, \tag{1.22}$$

où $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$ est l'énergie cinétique de Kohn et Sham de la particule i, et les ε_i sont les énergies propres des $\{\varphi_i\}$. Les équations (1.22) sont appelées équations de Kohn et Sham.

Il est important de souligner que les fonctions de Kohn et Sham n'ont aucun sens physique. Elles ne sont qu'un outil pour résoudre le problème. Seule la densité électronique de Kohn et Sham est identique à la densité du système réel.

À présent, il reste à exprimer le terme du potentiel effectif qui regroupe, entre autre, l'interaction électron-électron et potentiel extérieur.

Expression du potentiel effectif

Toute la difficulté des équations de Kohn et Sham réside dans le fait qu'on ne connait *a priori* pas le potentiel effectif v_{eff}. En revanche, sa composition est connue : il doit prendre en compte le potentiel externe v_{ext} qui est connu, le potentiel d'interaction électronique et la différence entre l'énergie cinétique de Kohn et Sham $\mathcal{T}_{\text{KS}}$ et la vraie $\mathcal{T}$. Dans un problème classique, on a simplement l'énergie de Hartree pour l'interaction électronique

$$\mathcal{E}_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2}\iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}'. \tag{1.23}$$

L'approximation de Hartree et Fock [22] fait l'hypothèse que la fonction d'onde du système Ψ peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à une particule φ. Alors la partie quantique est appelée énergie d'échange, ou encore de Fock, et prend la forme

$$\mathcal{E}_{\text{x}} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j}^{\text{N}}\iint \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,\mathrm{d}\mathbf{r}'\,\mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{1.24}$$

Toujours dans la théorie de Hartree et Fock, on définit l'énergie de corrélation $\mathcal{E}_c$ comme étant la différence entre l'énergie réelle du système et l'énergie de Hartree et Fock. Dans le cas de la DFT, l'énergie de Hartree est directement utilisée et on écrit $\mathcal{E}_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ pour parler de la fonctionnelle des énergies d'échange et de corrélation. Ce terme d'échange et de corrélation regroupe l'énergie d'échange, l'énergie de corrélation manquante sur l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation cinétique venant de la différence entre la fonctionnelle d'énergie cinétique réelle $\mathcal{T}[n(\mathbf{r})]$ et l'énergie cinétique de Kohn et Sham définie par

$$\mathcal{T}_{\text{KS}} = \sum_{i}^{\text{N}}\int \varphi*(\mathbf{r}_i)\nabla^2\varphi(\mathbf{r}_i)\,\mathrm{d}\mathbf{r}_i \tag{1.25}$$

En effet, cette énergie cinétique est simplement la somme des énergies cinétiques sans prendre en compte les corrélations de la partie cinétique $\mathcal{T}[n(\mathbf{r})]$. On introduit alors les potentiels de Hartree v_{H} et d'échange et de corrélation v_{xc} définis par

$$v_{\mathrm{H}}[n(\mathbf{r})] = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,\mathrm{d}\mathbf{r}' = \frac{\delta\mathcal{E}_{\mathrm{H}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{1.26}$$

$$v_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta\mathcal{E}_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{1.27}$$

qui seront ensuite utilisés pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

Résolution des équations de Kohn et Sham

Pour chaque état $|\varphi_i\rangle$ on cherche à résoudre l'équation

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{v}_{\mathrm{ext}} + \hat{v}_{\mathrm{H}} + \hat{v}_{\mathrm{xc}}\right]|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle. \tag{1.28}$$

On rappelle que la densité $n(\mathbf{r})$ s'obtient par la relation

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\mathrm{N}} \left|\varphi_i(\mathbf{r})\right|^2. \tag{1.29}$$

On résout ensuite ces équations de manière auto-cohérente comme décrit sur la figure 1.1. On peut montrer que l'énergie totale du système peut alors se calculer selon deux méthodes :

- Calcul direct :

$$\mathcal{E}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{T}_{\mathrm{KS}} + \frac{1}{2}\int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}' + \int \sum_\alpha^{\mathrm{A}} \frac{Z_\alpha n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|}\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \mathcal{E}_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_{\mathrm{N-N}} \tag{1.30}$$

- Calcul «Double Comptage» :

$$\mathcal{E}[n(\mathbf{r})] = \sum_i^{\mathrm{N}} \varepsilon_i - \frac{1}{2}\iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}' - \int v_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})]\,n(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \mathcal{E}_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_{\mathrm{N-N}}, \tag{1.31}$$

avec $\varepsilon_{\mathrm{N-N}}$ l'énergie d'interaction entre les noyaux. On peut aussi montrer qu'à convergence, ces deux termes doivent être identiques.

1.2.3 L'échange et corrélation

Dans ce qui précède, tout ou presque est connu. Le terme cinétique se calcule directement à partir des $\{\varphi_i\}$ $1 \leq i \leq \mathrm{N}$, le terme de Hartree à partir de la densité et le potentiel extérieur est connu. Seul le terme d'échange et corrélation reste à déterminer. Bien qu'il soit possible de calculer le terme d'échange de Fock (1.24), les résultats utilisant des approximations pour l'échange et la corrélation sont en meilleur accord avec l'expérience.

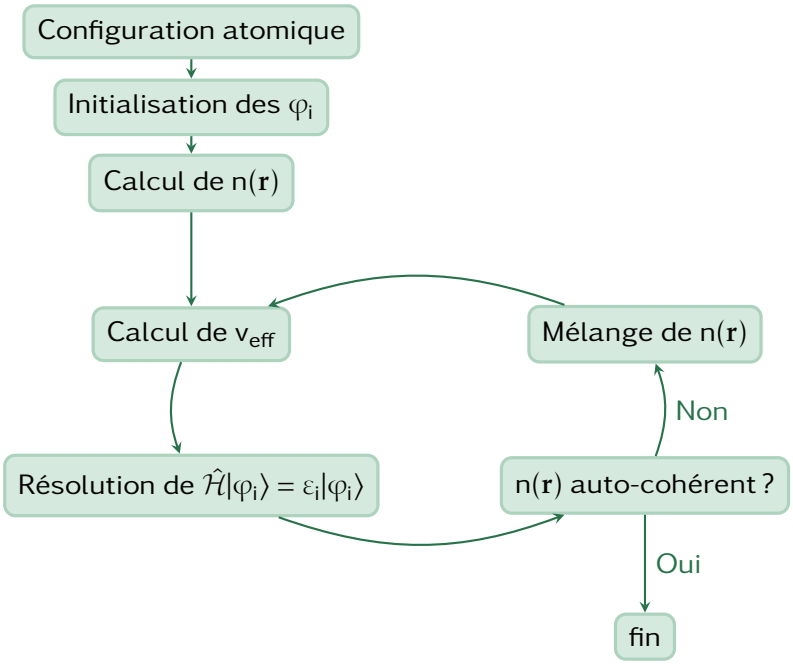


FIGURE 1.1 | Schéma de calcul auto-cohérent de la DFT avec un mélange de la densité pour le Hamiltonien (1.22).

Approximation de la densité locale (LDA)

La LDA est l'approximation la plus simple. L'expression de son énergie est donnée par [2] :

$$\mathcal{E}_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int e_{\mathrm{xc}}^{unif}[n(\mathbf{r})]\, n(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r}, \tag{1.32}$$

avec $e_{\mathrm{xc}}^{unif}[n(\mathbf{r})]$ l'énergie d'échange et corrélation pour un gaz uniforme de particule de densité $n(\mathbf{r})$. Le terme d'échange fut tout d'abord écrit par Dirac [23]

$$e_{\mathrm{x}}^{unif}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4\pi}\left(3\pi^2 n(\mathbf{r})\right)^{\frac{1}{3}} \tag{1.33}$$

alors que le terme de corrélation fut calculé par Ceperley et Alder [24] par Monte Carlo. La fonctionnelle LDA utilisée par la suite est celle de Perdew et Wang [25] qui reprennent le travail de Ceperley et Alder avec un ajustement précis.

L'approximation LDA est exacte uniquement dans le cas d'un gaz d'électrons uniforme et donc pour des systèmes ayant une densité électronique ne variant pas. Cette condition n'est en général pas respectée. Néanmoins, les résultats de la DFT+LDA se révèlent être en bon accord avec l'expérience dans les systèmes simples comme des semi-conducteurs ou des métaux simples (aluminium). Ceci s'explique globalement par une compensation d'erreur entre le terme échange et le terme corrélation qui sont respectivement sous et sur estimés de l'ordre de 10% et 200% [26, 27]. L'erreur moyenne commise *in fine* est faible [27] car généralement l'énergie d'échange est plusieurs fois plus grande que l'énergie de corrélation.

Une meilleure précision sur les énergies est généralement obtenue par une approxima-

tion plus fine.

Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé [28] a pour vocation d'aller plus loin que la LDA en prenant en compte non plus simplement la densité $n(\mathbf{r})$ mais aussi son gradient $\nabla n(\mathbf{r})$ par

$$\mathcal{E}_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}} = \int e_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]\, n(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{1.34}$$

Il existe plusieurs raffinements de la GGA. Les GGA standards comme celle de Perdew, Burke et Ernzerhof [29], les GGA hybrides qui incluent une part d'échange exacte de Fock comme PBE0 [30], ou encore les meta-GGA qui incluent une dépendance de la densité d'énergie cinétique de Kohn et Sham pour évaluer l'énergie d'échange et corrélation [31].

La GGA permet de corriger les énergies de liaison de systèmes mal décrite par la LDA mais ne permet toujours pas de décrire correctement les fortes corrélations.

1.2.4 Échec de la DFT

La DFT de Hohenberg et Kohn est une théorie exacte. Elle permet d'accéder à l'état fondamental d'un système mais à température nulle seulement. Cette exactitude n'est valable que dans le cas où la fonctionnelle d'échange et de corrélation $\mathcal{E}_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})]$ est connue de manière exacte, or, ce n'est jamais le cas puisqu'on a recours à des approximations.

Un an après Hohenberg et Kohn, Mermin [32] proposa une extension de la DFT (à T = 0 K) pour étudier l'état fondamental à température finie (T ≠ 0 K). Bien que cette théorie permette de travailler en température, elle ne peut toujours pas traiter les excitations.

Concernant les fonctionnelles d'échange et corrélation, il en existe un grand nombre. Le choix étant fait par le scientifique réalisant l'étude, il est parfois entendu que la fonctionnelle est choisie de sorte qu'elle reproduit au mieux l'expérience. Mais bien entendu, le choix de la fonctionnelle basé sur une réflexion et des arguments physiques en fonction du système à décrire est à préférer. Un ajustement de paramètres de la fonctionnelle est aussi possible pour reproduire au mieux l'expérience avant de faire une étude plus complexe. On perd dans ce dernier cas le côté prédictif d'une telle théorie.

De plus, du fait de l'approximation sur la fonctionnelle, toutes les interactions ne sont pas décrites. On citera par exemple l'interaction de Van der Waals qui est une interaction non locale non prise en compte.

Dans l'approximation de la DFT+LDA, pour certains systèmes, la prédiction des propriétés thermodynamiques et d'équilibres est totalement fausse : les structures géométriques ne sont pas en accord avec l'expérience (comme Ce, FeO, MnO), les transitions de phases ne sont pas décrites. Notamment, le magnétisme disparait et les règles de Hund sont violées car il n'y a pas de hiérarchie énergétique entre les orbitales. Enfin, on citera la prédiction de structure métallique dans le cas des isolants de Mott [33–35] et une sous-estimation de

volume pouvant aller jusqu'à 30% pour des lanthanides tel que le cérium, comme nous le verrons dans cette étude. Il faut donc utiliser un formalisme complémentaire pour corriger ces défauts. C'est l'objet du prochain chapitre.

1.3 Physique du solide

Cette étude se concentre sur l'étude d'un échantillon massif cristallisé d'un matériau. On a vu que son Hamiltonien peut se mettre sous la forme de l'équation (1.4). La cristallisation impose, par définition, aux atomes d'être répartis périodiquement dans le solide. De ce fait, le potentiel extérieur dans lequel sont plongés les électrons est lui aussi périodique. On adoptera donc des conditions aux limites périodiques dans toute la suite et on supposera le cristal parfait (sans défaut).

Pour résoudre le Hamiltonien (1.4), Hohenberg, Kohn et Sham ont choisi de transformer le problème à N-corps $\Psi(\mathbf{r}_1,\dots\mathbf{r}_n)$ en un problème à N particules indépendantes $\phi_i(\mathbf{r}_i)$, $1 \leq i \leq \mathrm{N}$. La suite de cette section s'applique aux états à un électron comme ceux de Kohn et Sham.

1.3.1 Zones de Brillouin

La maille du réseau cristallographique est donnée par les trois vecteurs primitifs $\mathbf{a}_i, i \in \{1,2,3\}$. Un vecteur $\mathbf{R}$ du réseau de Bravais $\mathcal{B}$ s'exprime donc

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad \forall n_i \in \mathbb{Z}, i \in \{1,2,3\}. \tag{1.35}$$

Réciproquement, on définit les trois vecteurs de la maille réciproque $\mathbf{a}_i^*, i \in \{1,2,3\}$ par

$$\mathbf{a}_i^* = 2\pi \frac{\left(\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k\right)}{\mathbf{a}_i \cdot \left(\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k\right)}, \quad \{i,j,k\} \in \{1,2,3\}^3. \tag{1.36}$$

Il résulte de cette définition que $\mathbf{a}_i.\mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{i,j}$ et pour tout vecteur $\mathbf{G}$ du réseau réciproque de Bravais $\mathcal{B}^*$, $\mathbf{G} = m_1\mathbf{a}_1^* + m_2\mathbf{a}_2^* + m_3\mathbf{a}_3^*$, $\forall m_i \in \mathbb{Z}, i \in \{1,2,3\}$, on a $\exp(\mathrm{i}\mathbf{R}\cdot\mathbf{G}) = 1$. En conséquence, tout vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de l'espace réciproque n'est déterminé qu'à un vecteur $\mathbf{G}$ du réseau réciproque près ($\exp(\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) = \exp(\mathrm{i}(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R})$).

On définit alors la première zone de Brillouin (1ZB) comme la maille primitive du réseau réciproque, de la même manière qu'est définie la maille primitive du réseau de Bravais. Connaissant les propriétés dans la première zone de Brillouin, on peut alors par périodicité en déduire les propriétés au-delà (généralement inutile).

1.3.2 Théorème de Bloch

Bloch [36] a montré que les solutions de l'équation de Schrödinger à un électron sont de la forme :

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\exp(\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}), \tag{1.37}$$

c'est-à-dire des ondes planes modulées par une fonction ayant la même périodicité que le réseau. $\mathbf{r}$ est un vecteur du réseau direct, $\mathbf{k}$ un vecteur du réseau réciproque et $\mathbf{R} \in \mathcal{B}$. Il suit que

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\exp(\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}), \tag{1.38}$$

qui est une autre façon de définir une onde ou un état de Bloch.

1.3.3 Structure de bande et niveau de Fermi

Comme le potentiel ionique est périodique, la relation de dispersion $\varepsilon(\mathbf{k})$ est elle aussi périodique. En la transposant de proche en proche avec la période du réseau, une structure en forme de bandes apparaît (figure 1.2). Ces bandes seront notées ν par la suite.

Autrement dit, pour chaque vecteur $\mathbf{k}$ du réseau réciproque, l'équation de Schrödinger résulte en plusieurs valeurs propres notées $\{\varepsilon_{\mathbf{k},\nu}\}$. Ces énergies sont associées à un vecteur $\mathbf{k}$ et une bande ν.

Dans le cadre des équations de Kohn et Sham, chaque indice i utilisé précédemment (cf. équation (1.22)) correspond à un couple $(\mathbf{k}, \nu)$.

On définit le niveau de Fermi ε_F comme le plus haut niveau énergétique occupé. Selon sa position dans la structure de bande, le comportement électrique du matériau varie. Deux cas se présentent :

- Cas métallique (figure 1.2 (a)) : La structure de bande contient au moins une bande partiellement remplie et le niveau énergétique le plus haut est le *niveau de Fermi*. La densité d'états du niveau de Fermi est donc finie. Les électrons sont alors dits itinérants et sont responsables du comportement métallique. Ce sont eux qui se meuvent.

- Cas Isolant/Semi-conducteur (figure 1.2 (b)) : La plus haute bande occupée est remplie. On définit alors l'énergie d'ouverture de bande (gap) ε_g comme la différence entre le plus bas état non occupé et le plus haut état occupé. Selon sa valeur, le matériau est soit isolant, soit semi-conducteur. La densité d'états est alors nulle au niveau de Fermi.

On appelle surface de Fermi, la surface dans l'espace réciproque qui sépare les états occupés des états vides à T = 0K.

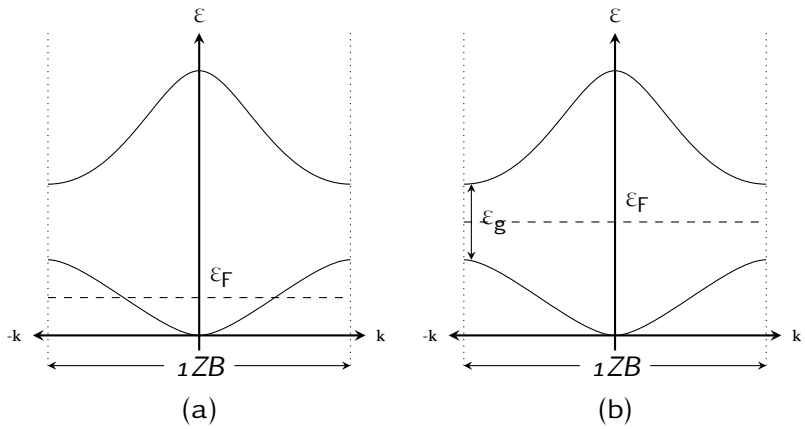


FIGURE 1.2 | Structures de bandes schématiques illustrant le caractère métallique (a) et isolant (b).

1.4 Mise en œuvre

Cette brève section présente le code de structure électronique utilisé dans la suite. Il s'agit du code Abinit[1] [8, 37–39], un projet commun à l'université Catholique de Louvain, le CEA et d'autres. Plus de deux cents personnes ont déjà contribué à ce code sous licence GNU GPL.

Dans les sections précédentes, nous avons vu comment calculer l'énergie d'un système mais la question de la représentation des fonctions d'onde n'a pas été exposée. Si l'on regarde la représentation spatiale des fonctions d'ondes des solides, on remarque qu'elles ont deux comportements : un comportement très oscillant près des noyaux des atomes et un comportement beaucoup plus lisse dans les régions interatomiques. Historiquement, les systèmes étudiés étaient principalement des solides. Une étude dans une petite boîte avec des conditions périodiques permet alors l'étude d'un échantillon massif. Alors, la base naturelle qui se présente est une base d'ondes planes. En effet, elles ont la capacité à décrire les électrons dans tout le solide, pas seulement autour des atomes, elles sont mathématiquement simple et les erreurs de troncatures sont facilement diminuées en augmentant le nombre d'ondes planes considérées. Mais la description autour des noyaux n'est plus si simple du fait de la nécessité de décrire de fortes oscillations. Par conséquent, on utilise la technique des pseudopotentiels pour lisser la description autour des atomes. Plus précisément, c'est la méthode PAW (Projector Augmented Wave)[40] qui est utilisée dans cette thèse.

1.4.1 Ondes planes

Les fonctions d'onde de Kohn et Sham calculées par la DFT, sont, dans Abinit, développées sur des ondes planes de la forme $1/\sqrt{\Omega}\exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})$ avec $\mathbf{G} \in \mathcal{B}^*$ un vecteur du réseau

[1] http://www.abinit.org

réciproque de Bravais et Ω le volume de la cellule :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp(\mathrm{i}\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \tag{1.39}$$

Pour être exacte, la somme doit porter sur tous les vecteurs $\mathbf{G}$. Or, dans la pratique, on définit le nombre d'ondes planes souhaitées pour la calcul. En sachant que l'énergie d'une onde plane de vecteur $\mathbf{G}$ est $\hbar^2\mathbf{G}^2/2m$, soit $\mathbf{G}^2$ en unité atomique, on définit l'énergie de coupure e_{cut} par

$$e_{\mathrm{cut}} = \mathbf{G}_{\mathrm{cut}}^2, \tag{1.40}$$

en Hartree (Ha). On effectue alors le développement (1.39)

$$\forall \mathbf{G} \in \mathcal{B}^* / \mathbf{G}^2 < \mathbf{G}_{\mathrm{cut}}^2. \tag{1.41}$$

En pratique, on donne en paramètre la valeur de e_{cut} en Hartree (ou eV) et on s'assurera que le résultat voulu (énergie, paramètre de maille, ...) ne dépend pas de cette valeur.

1.4.2 Projector Augmented Wave (PAW)

La description des électrons près des noyaux sur une base d'ondes planes requiert un grand nombre d'ondes planes pour pouvoir décrire correctement les fortes oscillations. Une façon de traiter le problème est de diviser l'espace en deux parties : une partie sphérique (sphère PAW), autour des noyaux, décrit les fortes oscillations alors que le reste de l'espace décrit le comportement plus lisse des fonctions d'ondes. Ainsi, pour chaque atome, le potentiel créé par le noyau et des électrons de cœurs – à définir – dans la sphère PAW est remplacé par un potentiel effectif appelé pseudopotentiel qui agit sur les électrons de valence. Par conséquent, la fonction d'onde totale est décrite à partir d'une pseudo fonction d'onde lisse dans les sphères.

Ce formalisme a été proposé par Blöchl en 1994 [40] et est brièvement présenté ici.

Soit $\Omega_{\mathbf{R}}$ la sphère PAW autour d'un noyau. Chaque fonction d'onde de Kohn et Sham $|\varphi_i\rangle$ du système est définie par une transformation linéaire de la pseudo fonction d'onde $|\varphi_i\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\varphi}_i\rangle$ par

$$|\varphi_i\rangle = |\tilde{\varphi}_i\rangle + |\varphi_i\rangle_{\Omega_{\mathbf{R}}} - |\tilde{\varphi}_i\rangle_{\Omega_{\mathbf{R}}} \tag{1.42}$$

où l'indice $\Omega_{\mathbf{R}}$ signifie «dans la sphère PAW». Dans la sphère PAW, la pseudo fonction d'onde $|\tilde{\varphi}_i\rangle_{\Omega_{\mathbf{R}}}$ est définie sur une base de pseudos ondes partielles $|\tilde{\phi}_j\rangle$ avec $j = (\mathbf{R}, l, m, n)$, $\mathbf{R}$ représente la position atomique, (l, m) le moment angulaire et n un indice permettant de différencier les pseudos ondes partielles d'un même site avec le même moment angulaire. En appliquant la même transformation linéaire $\mathcal{T}$ aux pseudos ondes partielles, on définit les ondes partielles réelles $|\phi_j\rangle$ sur lesquelles est défini la fonction d'onde réelle dans la sphère

PAW :

$$|\tilde{\varphi}_i\rangle_{\Omega_R} = \sum_j c_{i,j}|\tilde{\phi}_j\rangle \quad \text{et} \quad |\varphi_i\rangle_{\Omega_R} = \sum_j c_{i,j}|\phi_j\rangle. \tag{1.43}$$

Il reste à déterminer les cœfficients $\{c_{i,j}\}$, égaux pour les deux développements précédents. Soient $\{\tilde{p}_j\}$ les fonctions projecteurs. Alors les $\{c_{i,j}\}$ sont définis par

$$c_{i,j} = \langle \tilde{p}_j|\tilde{\varphi}_i\rangle, \tag{1.44}$$

et comme alors l'intérieur de la sphère PAW $|\tilde{\varphi}_i\rangle = |\tilde{\varphi}_i\rangle_{\Omega_R}$, on a la relation

$$\sum_j |\tilde{\phi}_j\rangle\langle\tilde{p}_j| = 1 \quad \text{et} \quad \langle\tilde{p}_j|\tilde{\phi}_k\rangle = \delta_{j,k}. \tag{1.45}$$

En combinant les équations (1.42), (1.43) et (1.44), la fonction d'onde dans le formalisme PAW s'écrit

$$|\varphi_i\rangle = |\tilde{\varphi}_i\rangle + \sum_j \Big(|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle\Big)\langle\tilde{p}_j|\tilde{\varphi}_i\rangle. \tag{1.46}$$

L'équation (1.46) est la base du formalisme PAW. La fonction d'onde réelle est décrite à l'extérieur de la sphère PAW par la pseudo fonction d'onde. Et à l'intérieur de la sphère, la fonction d'onde réelle est égale à la pseudo fonction d'onde réelle corrigée par le terme PAW. Cette équation (1.46) est schématisée sur la figure 1.3.

Toute observable $\hat{O}$ se mesure alors directement à partir de la fonction d'onde réelle ou du pseudo observable $\hat{\tilde{O}}$

$$\begin{aligned}\langle\hat{O}\rangle &= \langle\varphi|\hat{O}|\varphi\rangle \\ &= \langle\tilde{\varphi}|\hat{\mathcal{T}}^+\hat{O}\hat{\mathcal{T}}|\tilde{\varphi}\rangle \\ &= \langle\tilde{\varphi}|\hat{\tilde{O}}|\tilde{\varphi}\rangle\end{aligned}$$

avec $\hat{\tilde{O}} = \hat{\mathcal{T}}^+\hat{O}\hat{\mathcal{T}}$.

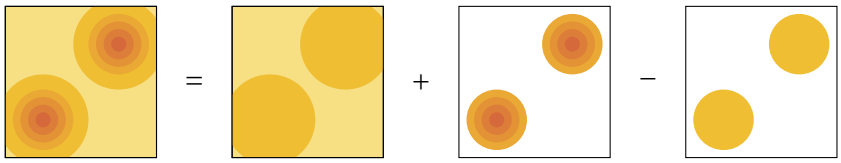


Figure 1.3 | Schéma du formalisme PAW : à l'extérieur des sphères PAW, la fonction d'onde réelle est décrite par une pseudo fonction d'onde lisse. À l'intérieur des sphères PAW, on rajoute à la pseudo fonction d'onde une partie tous électrons et on lui soustrait sa partie pseudo.

2 | Corrélations électroniques : problème à N-corps

Sommaire

2.1 **Systèmes à N-corps** 24
2.1.1 Les représentations 24
2.1.2 Les fonctions de Green 25
2.1.3 Spectre d'excitations 25
2.2 **Corrélations électroniques** 28
2.2.1 Modèle de Hubbard 29
2.2.2 Approche champ moyen : DFT+U 31
2.3 **Fluctuations quantiques : l'approche champ moyen dynamique** 33
2.3.1 Idée générale 34
2.3.2 Les équations de la DMFT pour le modèle de Hubbard 34
2.3.3 Validité de la DMFT 36
2.3.4 Couplage DFT+DMFT 37
2.3.5 Calcul de l'énergie interne en DFT+DMFT 40
2.3.6 Calcul de l'énergie libre 41

La DFT, théorie exacte, souffre de l'utilisation d'approximation comme celle de la LDA dans l'approche de Kohn et Sham. Notamment, la fonctionnelle d'échange et de corrélation ne permet pas d'obtenir un potentiel effectif donnant la bonne densité électronique $n(\mathbf{r})$. En particulier, les orbitales d et f sont localisées dans l'espace et interagissent donc fortement entre elles, contrairement à des couches s ou p délocalisées. La LDA ne parvient pas à décrire correctement la plupart des éléments de transition, des lanthanides et des actinides.

Nous verrons en premier lieu une introduction au formalisme des fonctions de Green. Puis nous présenterons le modèle de Hubbard qui décrit un réseau d'atomes corrélés. Ce modèle sera traité dans le formalisme DFT+U. Enfin, nous traiterons ce modèle avec la théorie du champ moyen dynamique pour aller au-delà de l'approche DFT+U.

2.1 Systèmes à N-corps

L'étude des systèmes à plusieurs particules peut se faire par le formalisme des fonctions de Green. Plus généralement, les fonctions de Green sont un outil mathématique pour l'étude d'équations différentielles. Les points importants de leur signification physique sont introduits ici afin de mieux appréhender les outils utilisés par la suite.

2.1.1 Les représentations

Usuellement, on utilise la représentation dite de Schrödinger qui inclut la dépendance en temps du système uniquement dans la fonction d'onde. Le Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ est indépendant du temps. Alors, en représentation de Schrödinger un opérateur $\hat{\mathcal{O}}_S$ et une fonction d'onde $|\Psi_S(t)\rangle$ s'écrivent

$$\begin{aligned} |\Psi_S(t)\rangle &\rightarrow i\hbar\partial_t|\Psi_S(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}|\Psi_S\rangle \\ &\Leftrightarrow |\Psi_S(t)\rangle = \exp\left(-i\frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar}t\right)|\Psi_S(0)\rangle \qquad (2.1) \\ \hat{\mathcal{O}}_S &\rightarrow i\hbar\partial_t\hat{\mathcal{O}}_S = 0 \qquad (2.2) \end{aligned}$$

Au contraire, il peut être pratique de déporter toute la dépendance en temps non plus dans la fonction d'onde mais dans l'opérateur. Cette représentation est appelée représentation de Heisenberg :

$$\begin{aligned} |\Psi_H\rangle &\rightarrow i\hbar\partial_t|\Psi_H\rangle = 0 \\ &\Leftrightarrow |\Psi_H\rangle = \exp\left(i\frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar}t\right)|\Psi_S(t)\rangle = |\Psi_S(0)\rangle \\ \hat{\mathcal{O}}_H(t) &\rightarrow i\hbar\partial_t\hat{\mathcal{O}}_H(t) = [\hat{\mathcal{O}}_H(t), \hat{\mathcal{H}}] \qquad (2.3) \\ &\Leftrightarrow \hat{\mathcal{O}}_H = \exp\left(i\frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar}t\right)\hat{\mathcal{O}}_S\exp\left(-i\frac{\hat{\mathcal{H}}}{\hbar}t\right) \end{aligned}$$

Par soucis de clarté, on prendra $\hbar = 1$ dans la suite. La représentation de Heisenberg sera largement utilisée dans une déclinaison mieux adaptée à notre situation. En effet, pour traiter les problèmes de thermodynamique, le temps réel est remplacé par un temps imaginaire (par exemple (2.16)). C'est la représentation de Matsubara.

$$\hat{\mathcal{O}}(\tau) = \exp\left(\tau\hat{\mathcal{H}}\right)\hat{\mathcal{O}}_S\exp\left(-\tau\hat{\mathcal{H}}\right), \qquad (2.4)$$

avec $\tau \in \mathbb{R}$ appelé temps imaginaire. Le domaine de définition de τ sera défini dans la suite de ce chapitre. Néanmoins, $\tau \in \mathbb{R}$.

2.1.2 Les fonctions de Green

Soit un système à N particules, $|\Psi_0\rangle$ l'état fondamental de $\hat{\mathcal{H}}$ à T = 0 K. On définit la fonction de Green en représentation de Heisenberg par

$$\mathbf{G}(\mathbf{r},t;\mathbf{r}',t') = -\mathrm{i}\langle\Psi_0|\mathcal{T}_t\hat{c}(\mathbf{r},t)\hat{c}^\dagger(\mathbf{r}',t')|\Psi_0\rangle, \tag{2.5}$$

avec $\hat{c}(\mathbf{r},t) = \sum_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\hat{c}_{\mathbf{k}}(t)$ et $\hat{c}^\dagger(t',\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}}\varphi^*_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\hat{c}^\dagger_{\mathbf{k}}(t')$ les opérateurs champs. Les $\{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$ sont une base de l'espace de Fock considéré (ensemble des états antisymétrique à N particules). $\mathcal{T}_t$ est l'opérateur ordonnancement des temps qui impose

$$\mathcal{T}_t\hat{c}(\mathbf{r},t)\hat{c}^\dagger(\mathbf{r}',t') = \theta(t-t')\hat{c}(\mathbf{r},t)\hat{c}^\dagger(\mathbf{r}',t') - \theta(t'-t)\hat{c}^\dagger(\mathbf{r}',t')\hat{c}(\mathbf{r},t), \tag{2.6}$$

avec $\theta(t)$ la fonction de Heaviside.

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\exp(-\mathrm{i}\omega t)}{\omega+\mathrm{i}\eta}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\mathrm{i}\pi}, \tag{2.7}$$

où la causalité est assurée par $\mathrm{i}\eta \to 0^+$.

L'opérateur ordonnancement en temps engendre une décomposition de la fonction de Green $\mathbf{G}$ (2.5) en

$$\mathbf{G}(\mathbf{k},\omega) = \mathbf{G}^-(\mathbf{k},\omega) + \mathbf{G}^+(\mathbf{k},\omega), \tag{2.8}$$

où $\mathbf{G}^-$ est la fonction de Green retardée et $\mathbf{G}^+$ est la fonction de Green avancée en temps.

Dans le cas où le Hamiltonien est indépendant du temps, la fonction de Green ne dépend plus que de $t-t'$. Une transformée de Fourier est définie pour passer de $\mathbf{G}(\mathbf{r},t)$ à $\mathbf{G}(\mathbf{k},\omega)$. E

$$\mathbf{G}(\mathbf{k},t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-\mathrm{i}\omega t)\mathbf{G}(\mathbf{k},\omega)\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}, \tag{2.9}$$

$$\mathbf{G}(\mathbf{k},\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty}\exp(\mathrm{i}\omega t)\mathbf{G}(\mathbf{k},t)\,\mathrm{d}t. \tag{2.10}$$

2.1.3 Spectre d'excitations

Température nulle

On se place dans le cas où $t > t'$ à T = 0 K. On n'écrit donc que la partie retardée de la fonction de Green. On utilise de plus la représentation de Heisenberg. On calcule $\mathrm{i}\mathbf{G}^-(\mathbf{k},t-t') = \langle\Psi_0|\hat{c}_{\mathbf{k}}(t)\hat{c}^\dagger_{\mathbf{k}}(t')|\Psi_0\rangle$ en explicitant la représentation de Heisenberg. Cette expression représente l'ajout d'un électrons dans le système à l'instant t' (pour $t < t'$ on enlèverait un électron

au système) et qui le quitte à l'instant t.

$$\begin{aligned}\langle\Psi_0|\hat{c}_{\mathbf{k}}(t)\hat{c}^{\dagger}_{\mathbf{k}}(t')|\Psi_0\rangle &= \langle\Psi_0|\hat{c}_{\mathbf{k}}(t)\sum_{\alpha\in\left\{\substack{\text{excitations a}\\ \text{N+1 électrons}}\right\}}|\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|\hat{c}^{\dagger}_{\mathbf{k}}(t')|\Psi_0\rangle \\ &= \sum_{\alpha\in\left\{\substack{\text{excitations a}\\ \text{N+1 électrons}}\right\}}\exp\left(\mathrm{i}(\varepsilon_0^{(N)}-\varepsilon_\alpha^{(N+1)})(t-t')\right)|\langle\Psi_o|\hat{c}_{\mathbf{k}}|\Psi_0\rangle|^2 \end{aligned} \tag{2.11}$$

En utilisant la définition de la fonction de Heaviside (2.7) et en faisant le changement de variable $\omega = \omega' + (\varepsilon_0^{(N)} - \varepsilon_\alpha^{(N+1)})$, il suit (en renommant ω' par ω)

$$\mathbf{G}^{-}(\mathbf{k},\omega) = \sum_{\alpha\in\left\{\substack{\text{excitations a}\\ \text{N+1 électrons}}\right\}}\frac{|\langle\Psi_o|\hat{c}_{\mathbf{k}}|\Psi_0\rangle|^2}{\omega+\varepsilon_0^{(N)}-\varepsilon_\alpha^{(N+1)}+\mathrm{i}\eta^{+}}, \tag{2.12}$$

Les pôles de cette fonction sont les fréquences d'excitation qui ont un petit résidu imaginaire. Ce résidu est la conséquence de la causalité introduit par la fonction de Heaviside. On définit alors la fonction spectrale $\mathcal{A}(\mathbf{k},\omega)$ par

$$\begin{aligned}\mathcal{A}(\mathbf{k},\omega) = &\sum_{\alpha\in\left\{\substack{\text{excitations a}\\ \text{N+1 électrons}}\right\}}|\langle\Psi_o|\hat{c}_{\mathbf{k}}|\Psi_0\rangle|^2\delta(\omega+\varepsilon_0^{(N)}-\varepsilon_\alpha^{(N+1)}) \\ &+\sum_{\beta\in\left\{\substack{\text{excitations a}\\ \text{N-1 électrons}}\right\}}|\langle\Psi_o|\hat{c}_{\mathbf{k}}|\Psi_0\rangle|^2\delta(\omega+\varepsilon_\beta^{(N-1)}-\varepsilon_0^{(N)}),\end{aligned} \tag{2.13}$$

qui est directement liée à la fonction de Green $\mathbf{G}(\mathbf{k},\omega)$ par

$$\mathbf{G}(\mathbf{k},\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathcal{A}(\omega)}{\omega-\omega'}\,\mathrm{d}\omega'. \tag{2.14}$$

À l'inverse, on a

$$\mathcal{A}(k,\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\left\{\mathbf{G}(\mathbf{k},\omega)\right\}. \tag{2.15}$$

Température finie

Dans le but de faire de la thermodynamique, il est utile d'écrire la fonction de Green en représentation de Matsubara (2.4). En combinant la définition de la fonction de Green (2.5) et de la physique statistique (1.7) on obtient

$$\mathbf{G}(\mathbf{k},\tau-\tau') = -\frac{\mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}})\mathcal{T}_\tau\hat{c}_k(\tau)\hat{c}^{\dagger}_k(\tau')\right]}{\mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}})\right]} \tag{2.16}$$

L'utilisation des temps imaginaires implique que $\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}})$ et $\exp(\tau\hat{\mathcal{H}})$ ont tous deux des pôles réels dû à l'utilisation des temps imaginaires. Si le temps réel avait été utilisé, alors on aurait eu à la fois une partie imaginaire et une partie réelle, ce qui rendrait les propriétés

de la fonction de green moins exploitables. On s'oblige de fait à devoir recourir à un prolongement analytique pour prolonger sur l'axe réel la fonction de Green connue sur l'axe imaginaire.

À partir de l'équation (2.16), on montre en utilisant l'invariance circulaire de la trace que :

$$-\mathbf{G}(\mathbf{k},\tau) = \mathbf{G}(\mathbf{k},\tau+\beta). \tag{2.17}$$

Autrement dit, **G** est anti-périodique de période β, conséquence de l'anticommutation des électrons (fermions). Cette antipériodicité implique que sa transformée de Fourier est discrète en fréquences :

$$\mathbf{G}(\mathbf{k},\tau) = \frac{1}{\beta}\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(-\mathrm{i}\omega_n\tau)\mathbf{G}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n), \tag{2.18}$$

$$\mathbf{G}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n) = \int_0^\beta \exp(\mathrm{i}\omega_n\tau)\mathbf{G}(\mathbf{k},\tau)\,\mathrm{d}\tau, \quad \forall n \in \mathbb{N} \tag{2.19}$$

avec les $\{\omega_n\}$, les fréquences de Matsubara qui se déduisent directement de l'antipériodicité de **G** :

$$\omega_n = \frac{(2n+1)\pi}{\beta}, \quad \forall n \in \mathbb{N}. \tag{2.20}$$

Une somme sur les fréquences permet notamment de calculer les facteurs d'occupation

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\beta}\sum_n \mathbf{G}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n)\exp(\mathrm{i}\omega_n 0^+). \tag{2.21}$$

La densité spectrale se calcule de la même façon qu'en (2.13) en sommant sur toutes les couples d'excitations quelconques :

$$\mathcal{A}(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{Z}\sum_{a,b} |\langle a|\hat{c}_{\mathbf{k}}|b\rangle|^2 \left(\exp(\beta\varepsilon_a) + \exp(-\beta\varepsilon_b)\right)\delta(\omega+\varepsilon_a-\varepsilon_b), \tag{2.22}$$

avec $|a\rangle$ un état propre du système d'énergie ε_a. Et la fonction de Green est reliée à la densité spectrale par la relation

$$\mathbf{G}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathcal{A}(\omega)}{\mathrm{i}\omega_n - \omega}\,\mathrm{d}\omega, \tag{2.23}$$

avec $\mathcal{A}$ en fréquences réelles et **G** en fréquences imaginaires. Dans la suite, on utilisera un prolongement analytique par Monte Carlo pour passer d'une fonction de Green en représentation imaginaire à la densité spectrale en fréquences réelles. Ce prolongement par continuité est réalisé par l'algorithme MaxEnt (Maximum Entropy continuation)[41, 42].

D'autre part, on peut montrer que la fonction de Green d'un système interagissant **G** est liée à la fonction de Green du même système sans interaction $\mathcal{G}_0$ par la relation de Dyson

$$\mathbf{G}(\mathbf{k},\omega)^{-1} = \mathcal{G}_0(\mathbf{k},\omega)^{-1} - \Sigma(\mathbf{k},\omega), \tag{2.24}$$

avec $\Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)$ la self-énergie traduisant l'effet de l'interaction. De manière très générale, la self-énergie est complexe $\Sigma = \Sigma' + i\Sigma''$ et dépend de $\mathbf{k}$ et ω. En utilisant la fonction de Green $\mathbf{G}(\mathbf{k}, \omega) = [\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma]^{-1}$ et l'équation (2.15), la densité spectrale s'écrit

$$\mathcal{A}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\Sigma''}{(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma')^2 + (\Sigma'')^2}, \tag{2.25}$$

qui est une lorentzienne (voir figure 2.1). La largeur de cette lorentzienne représente le temps de vie de l'excitation (Σ''), la hauteur du pic donne la renormalisation $1/\Sigma''$. Cette lorentzienne représente un pic de quasi-particule qui a un poids spectral (obtenu par un développement limité de la self-énergie) $Z_{\mathbf{k}}$. Il représente la partie cohérente du spectre alors que le reste du spectre est incohérent et a un poids $1 - Z_{\mathbf{k}}$. On donne

$$Z_{\mathbf{k}} = \left[1 - \left(\frac{\partial \Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\partial \omega}\right)_{\omega=0}\right]^{-1}. \tag{2.26}$$

qui est aussi lié à la masse effective m^* de la quasi-particule par

$$\frac{m}{m^*} = Z\left[1 + \frac{m}{\mathbf{k}_F}\left(\frac{\partial \Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\partial \mathbf{k}}\right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_F}\right] \tag{2.27}$$

avec m la masse des porteurs, et $\mathbf{k}_F$ le moment de Fermi associé à l'énergie de Fermi ε_F. Cette masse effective traduit les interactions électroniques sur la mobilité des électrons.

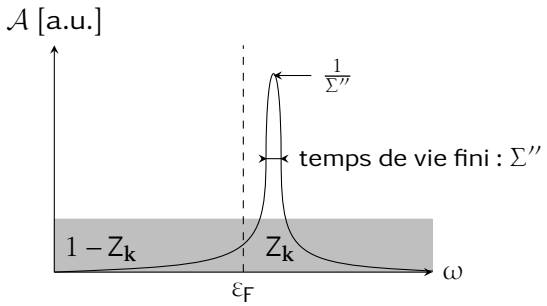


Figure 2.1 | Exemple de densité spectrale pour un gaz d'électrons interagissants. L'excitation décrite par la lorentzienne est due à l'ajout d'un électron dans le système comme réalisé expérimentalement en photoémission inverse.

Expérimentalement, on a accès à ce spectre via la photoémission et la photoémission inverse. Ces deux procédés consistent à envoyer un photon (resp. un électron) et mesurer l'énergie de l'électron (resp. le photon) éjecté.

2.2 Corrélations électroniques

La DFT permet de décrire de façon exacte l'état fondamental d'un système. Kohn et Sham ont permis de passer d'une vision à N électrons interagissant ensemble à une vision à N électrons indépendants plongés dans un potentiel effectif. Ce potentiel effectif reste inconnu et

des approximations telle la LDA sont utilisées pour résoudre le problème. Ainsi, les corrélations électroniques, effet à N-corps, sont encapsulées dans cette approximation d'échange et de corrélation. Différentes études ont montré les faiblesses et limites et de telles approximations [43]. Alors, deux directions sont possibles. Soit la DFT+approximation est abandonnée, soit on tente d'aller au-delà. C'est pour cette dernière possibilité que nous optons. En rajoutant un traitement précis des effets à N-corps nous tentons de corriger les précédentes approximations.

En particulier, lorsque que l'énergie cinétique des électrons n'est pas grandement majoritaire, les électrons se repoussent avec plus d'intensité. L'interaction coulombienne va localiser ces électrons autour des atomes par un gain en énergie. Cette localisation induit des effets collectifs, alors les électrons ne sont plus indépendants (ou quasi indépendants) mais corrélés.

Hubbard [3] a proposé en 1963 un modèle permettant d'intégrer des corrélations locales sur un réseau d'atomes. Je vais tout d'abord expliquer ce modèle puis nous verrons comment intégrer une correction à partir de ce modèle dans un calcul DFT.

2.2.1 Modèle de Hubbard

Repartons du Hamiltonien utilisé en DFT pour faire apparaître le modèle de Hubbard [3]. On reprend donc le Hamiltonien

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}_{ext} + \hat{\mathcal{V}}_{e-e}, \tag{2.28}$$

l'énergie cinétique et le potentiel externe peuvent être inclus dans un Hamiltonien à une particule $\hat{\mathcal{H}}_1$ alors que le potentiel coulombien est décrit par un Hamiltonien à 2 particules $\hat{\mathcal{H}}_2$. En DFT, les fonctions d'ondes sont – dans notre code – développées sur une base d'ondes planes. Donc, les fonctions de Kohn et Sham sont délocalisées. Or, nous souhaitons décrire ici des corrélations locales comme celles qui existent au sein des orbitales d ou f. Nous allons donc définir des orbitales locales qui traduiront le caractère d ou f. Alors, les corrélations seront mieux décrites et pourront être traitées. On choisit d'utiliser les fonctions de Wannier [44] pour construire les orbitales corrélées [45]. Elles sont définies de la manière la plus simple comme étant une transformée non univoque des fonctions d'ondes de Bloch $\{|\varphi_{\mathbf{k},\nu}\rangle\}$ données par (1.37). Pour construire les fonctions de Wannier, on part d'une base d'orbitales localisées (orbitales atomiques d ou f par exemple) $\{|\chi^{\mathbf{R}_i}_{\mathbf{k},l}\rangle\}$ qui permet de définir une matrice unitaire de mélange des fonctions de Bloch. On construit alors la partie angulaire des états localisés par l'opération de projection

$$|w^{\mathbf{R}_i}_{\mathbf{k},l}\rangle = \sum_{\nu} |\varphi_{\mathbf{k},\nu}\rangle\langle\varphi_{\mathbf{k},\nu}|\chi^{\mathbf{R}_i}_{\mathbf{k},l}\rangle, \tag{2.29}$$

avec $\mathbf{R}_i$ le site i, l l'indice de l'orbitale locale corrélée, $\mathbf{k}$ un point dans la première zone de Brillouin et ν l'indice de bande des états de Kohn et Sham. La partie radiale est choisie

comme étant une pseudo fonction atomique [45]. Avant d'utiliser les fonctions de Wannier ainsi construire, elles seront orthonormées. Enfin, on applique une transformée de Fourier pour revenir dans l'espace réel et ne plus avoir de dépendance en $\mathbf{k}$: $|w_l^{\mathbf{R}_i}\rangle$.

En pratique, la définition des orbitales locales joue un rôle très important puisqu'elle va permettre d'extraire les corrélations des fonctions de Bloch. En changeant d'orbitales locales, les corrélations extraites des ondes de Bloch ne sont plus les mêmes et donc changeront la physique du problème.

On introduit les opérateurs champs $\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r})$ (création) et $\hat{\Psi}(\mathbf{r}')$ (annihilation) qui s'expriment sur la base des fonctions de Wannier par

$$\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{l,i} \langle w_l^{\mathbf{R}_i} | \mathbf{r} \rangle \hat{c}_i^{l\dagger} \tag{2.30}$$

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_{l,i} \langle \mathbf{r} | w_l^{\mathbf{R}_i} \rangle \hat{c}_i^{l}, \tag{2.31}$$

avec l l'indice des orbitales locales et i l'indice d'un site atomique. Le passage en seconde quantification de la partie à un électron du Hamiltonien (2.28) s'écrit

$$\hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}_{ext} = \int \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) (\mathcal{T} + \mathcal{V}_{ext})(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}) \, \mathrm{d}\mathbf{r}, \tag{2.32}$$

pour devenir

$$\hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}_{ext} = -\sum_{i,j} \sum_{l,l'} t_{i,j}^{l,l'} \hat{c}_i^{l\dagger} \hat{c}_j^{l'}, \tag{2.33}$$

où la somme sur i et j fait référence aux positions atomiques et l, l' aux indices des états de la base de l'espace de Fock. Pour l'opérateur d'interaction électron-électron, on a

$$\hat{\mathcal{V}}_{e-e} = \frac{1}{2} \iint \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}') \mathcal{V}_{e-e}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}) \, \mathrm{d}\mathbf{r}' \, \mathrm{d}\mathbf{r} \tag{2.34}$$

ce qui aboutit à

$$\hat{\mathcal{V}}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ p,q}} \sum_{\substack{l,l' \\ m,m'}} \mathrm{U}_{l,l,m,m'}^{i,j,p,q} \hat{c}_i^{l\dagger} \hat{c}_j^{l'\dagger} \hat{c}_p^{m} \hat{c}_q^{m'}. \tag{2.35}$$

où i, j, p et q font références aux positions atomiques et l, l', m et m' aux indices des états de la base de l'espace de Fock. Cet Hamiltonien est très général. Sous les hypothèses que chaque électron reste dans sa bande l quand il saute d'un site i à j et que les interactions sont locales $i = j = p = q$, le Hamiltonien se simplifie en

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Hu}} = -\sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ l}} t_{i,j}^{l} \hat{c}_i^{l\dagger} \hat{c}_j^{l} + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{\substack{l,l' \\ m,m'}} \mathrm{U}_{l,l',m,m'}^{i} \hat{c}_l^{i\dagger} \hat{c}_{l'}^{i} \hat{c}_m^{i\dagger} \hat{c}_{m'}^{i} \tag{2.36}$$

Cet Hamiltonien peut encore se simplifier en ne considérant qu'une bande l avec spin et une interaction U pour les deux électrons de spin opposé sur le même site i. Le terme interaction est alors restreint à l'interaction dite «densité - densité». Ce modèle fut proposé par

Hubbard [3]. On notera simplement U lorsque que $U_{l,m} = U, \forall l, m$.

Introduisons maintenant de la physique du modèle de Hubbard dans un calcul DFT.

2.2.2 Approche champ moyen : DFT+U

Les prédictions de la LDA, nous l'avons dit, ne reproduisent pas l'expérience dans le cas des éléments de transitions, des actinides ou lanthanides. Pour palier à ce manque, une correction de l'énergie de tels système est nécessaire. L'approche DFT+U décrite par Anisimov *et al.* [4] rajoute une contribution énergétique de type Hubbard à l'énergie DFT du système. L'énergie totale du système s'exprime alors comme la somme de l'énergie calculée en DFT, de l'énergie de Hubbard et d'un terme correctif appelé « double comptage ». Ce dernier tend à supprimer la partie corrélation des orbitales corrélées déjà prise en compte dans la DFT (par la LDA ou la GGA). On a alors

$$\mathcal{E}^{\mathrm{DFT+U}}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{E}^{\mathrm{DFT}}[n(\mathbf{r})] + \underbrace{\varepsilon_{\mathrm{U}}[\{n_l\}]}_{\text{Terme de Hubbard}} - \underbrace{\varepsilon_{\mathrm{DC}}[\tilde{n} = \textstyle\sum_l n_l]}_{\text{Double comptage}}. \tag{2.37}$$

Le détail de chacun de ces deux nouveaux termes est donné ci-après.

Terme de Hubbard

On souhaite rajouter une contribution énergétique découlant de la partie interaction locale du modèle de Hubbard 2.35. Pour se faire, en partant d'un calcul DFT, on projette les fonctions d'ondes de Kohn et Sham sur des orbitales localisées. Puis, on sélectionne les orbitales corrélées. On souhaite rajouter à l'énergie totale la contribution du Hamiltonien

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{U}} = \frac{1}{2} \sum_{l \neq m} \mathrm{U}_{l,m} \hat{n}_l \hat{n}_m. \tag{2.38}$$

La seule approximation que l'on fait pour calculer cette énergie est de remplacer les opérateurs $\hat{n}$ par leurs valeurs moyennes $\langle \hat{n} \rangle = n$. C'est l'approximation du champ moyen :

$$\hat{n}_l \hat{n}_m \simeq \langle \hat{n}_l \rangle \langle \hat{n}_m \rangle. \tag{2.39}$$

Alors l'énergie d'interaction est rapidement évaluée par la formule

$$\varepsilon_{\mathrm{U}} = \sum_{l \neq m} \mathrm{U}_{l,m} \langle \hat{n}_l \rangle \langle \hat{n}_m \rangle. \tag{2.40}$$

On notera que le spin n'est pas explicité ici, mais il est pris en compte implicitement dans les indices des orbitales l et m. Enfin, il existe une expression plus généralisée du calcul de l'énergie d'interaction écrite par Liechtenstein et al. [46].

Terme de double comptage

Le terme de double comptage est rajouté pour annuler autant que possible l'interaction électron-électron des orbitales corrélées provenant de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Il existe plusieurs formes possibles dont les deux plus usitées ont été proposées par Czyżyk and Sawatzky [47].

Autour du champ moyen (Around Mean Field, AMF) est construit pour un système qui a des électrons équi-répartis sur ses orbitales corrélées tels les métaux [47].

$$\varepsilon_{\mathrm{DC}}^{\mathrm{AMF}} = \mathrm{U}\mathrm{N}_{\uparrow}\mathrm{N}_{\downarrow} + \frac{1}{2}\left(\mathrm{N}_{\uparrow}^{2} + \mathrm{N}_{\downarrow}^{2}\right)\frac{2l}{2l+1}(\mathrm{U}-\mathrm{J}), \tag{2.41}$$

avec N_{σ} le nombre total d'électrons corrélés de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$, U l'interaction coulombienne écrantée et J le terme d'interaction d'échange ou couplage de Hund (pris en compte dans le terme général $\mathrm{U}_{l,m}$ si l et m ont le même spin).

Limite totalement localisée (Full Localized Limit, FLL) est construite par

$$\varepsilon_{\mathrm{DC}}^{\mathrm{FLL}} = \frac{1}{2}\mathrm{U}\mathrm{N}\,(\mathrm{N}-1) - \frac{1}{2}\mathrm{J}\sum_{\sigma}\mathrm{N}_{\sigma}\,(\mathrm{N}_{\sigma}-1), \tag{2.42}$$

où $\mathrm{N}_{\sigma} = \mathrm{Tr}\left[n_{l,l'}^{\sigma}\right]$ et $\mathrm{N} = \sum_{\sigma}\mathrm{N}_{\sigma}$. Cette expression est [48] plus adaptée aux isolants avec une valeur de U bien plus grande que la largeur de bande.

Conséquence de la DFT+U

Dans le cas simple où $\mathrm{U}_{l,m} = \mathrm{U}$, si l'on augmente le nombre d'électrons d'une fraction x alors $\langle\hat{n}\rangle = \tilde{n} = \mathrm{N} + x$ avec $\mathrm{N} \leq \tilde{n} \leq \mathrm{N}+1$. Il vient que

$$\varepsilon_{\mathrm{U}}(x) = \frac{1}{2}\mathrm{U}\mathrm{N}\,(\mathrm{N}-1) + \mathrm{U}\mathrm{N}x, \tag{2.43}$$

car il y a $\mathrm{N}(\mathrm{N}-1)/2$ interactions entre les N électrons, plus la nouvelle interaction découlant de l'ajout de x électrons. L'énergie de double comptage dans le cas FLL s'écrit

$$\varepsilon_{\mathrm{DC}}^{\mathrm{FLL}}(x) = \frac{1}{2}\mathrm{U}\mathrm{N}(\mathrm{N}-1) + \mathrm{U}\mathrm{N}x + \frac{1}{2}\mathrm{U}x(x-1), \tag{2.44}$$

si on néglige le couplage de Hund. Finalement, l'énergie totale du système est

$$\varepsilon^{\mathrm{DFT+U}} = \varepsilon^{\mathrm{DFT}} - \frac{1}{2}\mathrm{U}x(x-1) \tag{2.45}$$

et le potentiel qui en découle est

$$\frac{\partial\varepsilon^{\mathrm{DFT+U}}}{\partial x} = \frac{\partial\varepsilon^{\mathrm{DFT}}}{\partial x} + \mathrm{U}\left[\frac{1}{2} - x\right]. \tag{2.46}$$

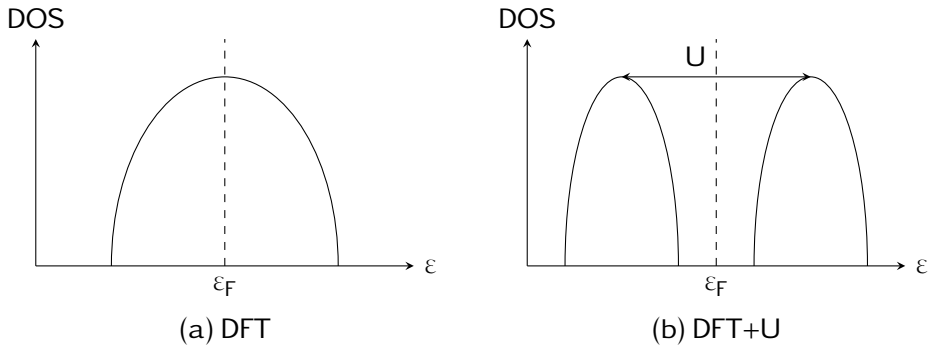


FIGURE 2.2 | Schémas de la densité d'états (DOS) dans le cas DFT (a) et DFT+U (b) avec une ouverture de bande de large U.

Dans le cadre des fermions, x ne peut prendre que les valeurs proches de 0 ou 1. En conséquence, une discontinuité de $\partial\varepsilon^{\mathrm{DFT+U}}/\partial x$ est apparue suite à l'ajout du terme U. L'énergie en fonction du nombre d'électrons est maintenant affine par morceau [49]. L'équation (2.46) se simplifie en

$$\frac{\partial\varepsilon^{\mathrm{DFT+U}}}{\partial x} = \frac{\partial\varepsilon^{\mathrm{DFT}}}{\partial x} \pm \frac{1}{2}\mathrm{U}, \tag{2.47}$$

qui traduit une ouverture de bande de largeur U dans la densité d'états contrairement à ce que pourrait prédire la DFT. La figure 2.2 illustre une densité d'états en DFT et une densité d'états en DFT+U. L'ajout du terme U est clairement visible autour du niveau de Fermi puisqu'il n'y a plus de densité d'états sur une plage d'énergies allant de $-\mathrm{U}/2$ à $+\mathrm{U}/2$.

Bien que ce formalisme permette d'améliorer dans certains cas la description des systèmes fortement corrélés [50, 51], il ne permet pas l'étude de cas intermédiaires où les corrélations et l'itinérance des électrons sont du même ordre de grandeur. Il ne permet pas non plus l'étude de systèmes paramagnétiques comme le cérium sauf cas particuliers [52]. L'élément manquant pour supprimer le moment magnétique est la prise en compte des fluctuations quantiques dans le terme (2.38). C'est l'objet de la prochaine section.

2.3 Fluctuations quantiques : l'approche champ moyen dynamique

L'approche du champ moyen dynamique (Dynamcical Mean Field Theory, DMFT) développée à partir de 1989 par Metzner et Vollhardt [53] puis dans les années 1990 par Georges et Kotliar [5, 54], est une des propositions permettant de traiter un problème quantique à N-corps en allant plus loin que la théorie du champ moyen développée précédemment.

Les améliorations observées – intéressantes pour cette étude – sont une meilleure description de la structure de bande [55] et une nouvelle évaluation de l'énergie interne [56].

Après une brève introduction sur la méthode, les équations de la DMFT seront données pour le modèle de Hubbard. Une fois les limites de la DMFT explicitées, le couplage avec la DFT sera exposé. Enfin, nous verrons comment calculer l'énergie interne et l'énergie libre d'un système.

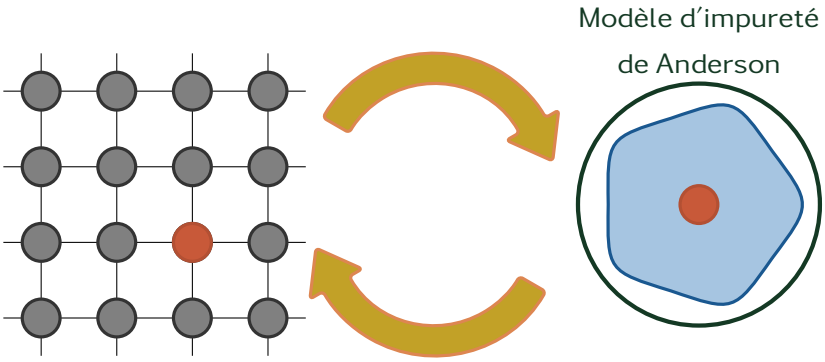


FIGURE 2.3 | Schéma de fonctionnement du champ moyen dynamique (DMFT). Le site rouge de la partie gauche est transféré dans la partie droite pour prendre la place de l'impureté du modèle d'Anderson [6]. La partie bleue représente le bain d'électrons formé par tous les voisins du site rouge.

2.3.1 Idée générale

L'idée physique sous-jacente au champ moyen dynamique est de traiter toutes les fluctuations de l'interaction locale sur chaque site (atomique) du réseau. Tout ce qui est non local est négligé. Le dynamisme de la méthode est assuré par une boucle auto-cohérente qui permet de transposer le problème sur réseau en un problème d'impureté (voir figure 2.3). Anderson [6] proposa un tel modèle pour décrire une impureté magnétique dans un métal. Ici, l'impureté sera l'atome/le site ayant des orbitales corrélées, plongé dans un bain d'orbitales représentant les électrons de tous les sites voisins. La condition d'auto-cohérence assure que les corrections apportées à un site sont prises en compte pour la correction des autres sites.

Le problème étant traité dans une approche à N-corps, les fonctions de Green seront employées pour traiter les équations. De plus, les temps imaginaires sont employés pour décrire le problème en température. La section 2.1 rappelle brièvement les notions utilisées ci-après.

2.3.2 Les équations de la DMFT pour le modèle de Hubbard

Les équations présentées ci-dessous ne seront pas démontrées. Elles sont tirées de la revue [5]. Revenons au modèle de Hubbard à une bande

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{\langle i,j\rangle,\sigma} t_{ij}(\hat{c}^{\dagger}_{i\sigma}\hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}^{\dagger}_{j\sigma}\hat{c}_{i\sigma}) + \mathrm{U}\sum_{i}\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow}, \tag{2.48}$$

avec i et j les indices des sites et $\sigma = \uparrow, \downarrow$ le spin. La fonction de Green du réseau s'exprime par $\mathbf{G}_{i,j}(\tau - \tau') = -\langle\Psi|\mathcal{T}_\tau\{\hat{c}_i(\tau); \hat{c}^{\dagger}_j(\tau')\}|\Psi\rangle$, ce qui donne pour un site i donné une fonction de Green locale $\mathbf{G}_{\mathrm{loc}}(\tau - \tau') = -\langle\Psi|\mathcal{T}_\tau\{\hat{c}_i(\tau); \hat{c}^{\dagger}_i(\tau')\}|\Psi\rangle$.

On souhaite décrire le modèle de Hubbard par le modèle d'impureté d'Anderson (MIA)

[6] qui a pour Hamiltonien

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{MIA}} = \underbrace{\sum_{p\in\mathrm{Bain}} \tilde{\varepsilon}_p \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_p}_{\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Bain}}} + \underbrace{U\hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \tilde{\mu}_\sigma \hat{n}_\sigma}_{\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Impureté}}} + \underbrace{\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{p\in\mathrm{Bain}} \left(V_p \hat{a}_\sigma^\dagger \hat{c}_p + V_p^* \hat{c}_p^\dagger \hat{a}_\sigma \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Hybridation}}}, \tag{2.49}$$

avec les $\tilde{\varepsilon}_p$ les niveaux du bain liés aux énergies de saut $t_{i,j}$ du modèle de Hubbard, et les $\tilde{\mu}_\sigma = \varepsilon_F - \varepsilon_\sigma$ le potentiel chimique décalé de l'énergie de son niveau pour chaque orbitale corrélée. Le terme d'hybridation correspond aux électrons qui transitent de l'impureté au bain et *vice versa*. Le premier point important est que la fonction de Green de l'impureté $\mathbf{G}_{\mathrm{Imp}}(\tau)$ dépend du temps, traduisant ainsi l'aspect dynamique, et qu'elle coïncide avec la fonction de Green locale du réseau $\mathbf{G}_{\mathrm{loc}}(\tau)$.

On notera que l'on retrouve dans ce modèle, le terme $U\hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow$ du modèle de Hubbard (2.38) puisqu'il en découle.

Considérons à présent le cas particulier sans interaction $U = 0$. Alors la fonction de Green de l'impureté, notée $\mathcal{G}_0$, se calcule analytiquement par

$$\mathbf{G}_{\mathrm{Imp}}(i\omega_n) = \mathcal{G}_0(i\omega_n) = \left[i\omega_n + \tilde{\mu} - \sum_{p\in\mathrm{Bain}} \frac{|V_p|^2}{i\omega_n - \tilde{\varepsilon}_p} \right]^{-1}, \tag{2.50}$$

et est appelée fonction de Green non interagissante. Le terme provenant de l'hybridation V_p est appelé fonction d'hybridation $\mathbf{\Delta}(i\omega_n)$. On a

$$\mathbf{\Delta}(i\omega_n) = \sum_{p\in\mathrm{Bain}} \frac{|V_p|^2}{i\omega_n - \tilde{\varepsilon}_p}. \tag{2.51}$$

Dans le cas interagissant $U \neq 0$, $\mathcal{G}_0$ et $\mathbf{G}_{\mathrm{Imp}}$ (solution de (2.49)) sont liées dans l'espace des fréquences par la relation de Dyson (2.24)

$$\Sigma_{\mathrm{Imp}}(i\omega_n) = \mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) - \mathbf{G}_{\mathrm{imp}}^{-1}(i\omega_n). \tag{2.52}$$

$\Sigma(i\omega_n)$ désigne la self-énergie créée par l'interaction (effets à N-corps).

Comme la fonction de Green locale du réseau et la fonction de Green de l'impureté sont identiques, on peut calculer la fonction de Green du réseau par

$$\mathbf{G}^{-1}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \mathcal{G}_0^{-1}(\mathbf{k}, i\omega_n) - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n), \tag{2.53}$$

Le deuxième point important est l'approximation de la DMFT qui consiste à négliger la partie non locale de la self-énergie et finalement à injecter la self-énergie du modèle d'impureté dans la self-énergie locale du réseau :

$$\forall\ (i\omega_n, \mathbf{k}) \quad \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) \simeq \Sigma_{\mathrm{Imp}}(i\omega_n), \tag{2.54}$$

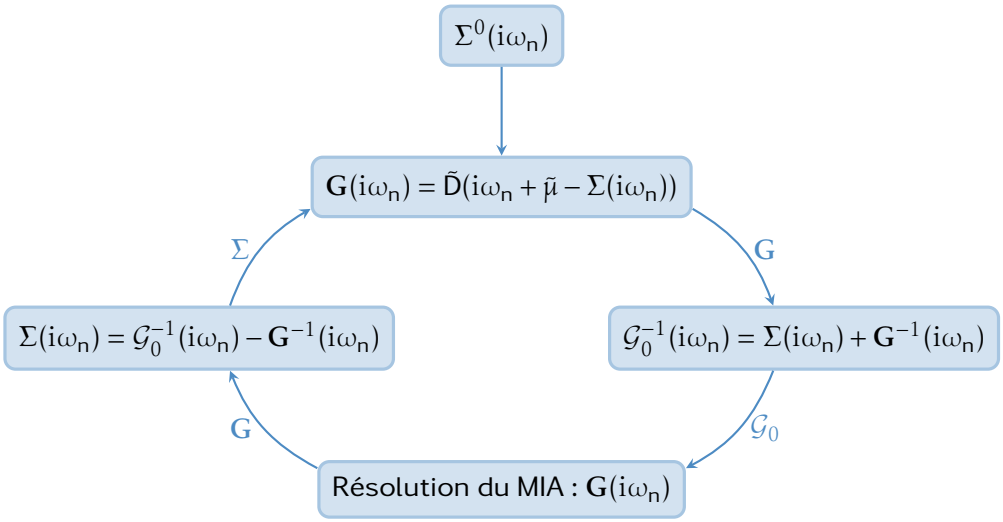


FIGURE 2.4 | Illustration de la boucle auto-cohérente de la DMFT pour le modèle de Hubbard. Σ^0 est donnée en valeur initiale (souvent prise nulle).

Enfin, et pour refermer la boucle, $\mathbf{G}(i\omega_n)$ se construit également par la transformée de Hilbert de la densité d'états $D(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$

$$\tilde{D}[\zeta] = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{D(\varepsilon)}{\zeta - \varepsilon} d\varepsilon, \tag{2.55}$$

par la relation

$$\mathbf{G}(i\omega_n) = \tilde{D}[i\omega_n + \tilde{\mu} - \Sigma(i\omega_n)]. \tag{2.56}$$

On obtient ainsi un jeu d'équations auto-cohérentes qu'il suffit de résoudre. La figure 2.4 illustre la boucle d'auto-cohérence de la DMFT pour le modèle de Hubbard.

La difficulté principale réside dans la résolution du modèle d'Anderson qui permet de calculer la fonction de Green de l'impureté. Le chapitre 3 est dédié à l'étude d'un résolveur de ce problème.

2.3.3 Validité de la DMFT

La DMFT, bien qu'étant basée sur l'approximation (2.54), devient exacte dans certaines limites du problème [5].

Dimension infinie

Dans ce cas, la coordination d'un site est infini, c'est-à-dire un nombre infini de premiers voisins. Ceci implique que les quantités physiques ne dépendent plus du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. La fonction de Green ne dépend alors que de la fréquence et l'approximation DMFT devient exacte.

Limite non interagissante

On se place dans le cas particulier où le terme d'interaction local est nul : U = 0. De ce fait, la self-énergie est nulle et le problème d'impureté se résout instantanément par $\mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n) = \mathcal{G}_0(\mathrm{i}\omega_n)$ et donc la fonction de Green du réseau s'écrit simplement

$$\mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} [\mathrm{i}\omega_n + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}]^{-1} . \tag{2.57}$$

Limite atomique

Chaque site est complètement découplé de ses voisins ($t_{ij} = 0, \forall(i,j)$). Toute l'interaction devient locale, l'énergie propre aussi donc l'approximation DMFT devient exacte. Le Hamiltonien du MIA se réduit simplement au terme $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Impureté}}$ qui se résout analytiquement puisque le nombre d'états est dénombrable.

2.3.4 Couplage DFT+DMFT

D'un côté, la DFT combinée à une fonctionnelle d'échange et de corrélations ne permet pas de décrire les électrons localisés, de l'autre la DFT+U améliore la description de système ayant des électrons très localisés. La DMFT s'intercale entre ces deux formalismes pour traiter, avec nuance, les problèmes de localité des orbitales et leurs corrélations.

Un formalisme DFT+DMFT doit cependant être établi pour interfacer la DMFT dans le schéma de calcul de la DFT. Fin des années 1990 [55, 57], les premiers travaux débutent pour pouvoir calculer les propriétés spectrales. Ils aboutissent quelques années plus tard [56, 58–60] à un calcul auto-cohérent sur la densité DFT+DMFT avec le calcul de l'énergie interne.

Pour coupler les équations de la DMFT à la DFT, il faut d'une part établir une relation de passage entre le réseau et les orbitales locales, et d'autres part une relation d'auto-cohérence permettant l'auto-suffisance.

Interface réseau - local

Comme il a été discuté dans la section 2.2.1 sur le modèle de Hubbard, le problème des électrons corrélés passe forcément par leurs définitions. Dans tout système se trouve au moins un électron d'une couche s avec une fonction radiale faiblement localisée. Les couches p aussi sont délocalisées alors que les couches d et f sont beaucoup plus localisées dans l'espace. La DFT+LDA/GGA traite correctement les couches s et p contrairement aux d et f. C'est donc ces dernières, et uniquement elles, qui seront corrigées.

Des fonctions de Bloch aux orbitales localisées En physique du solide, les états propres sont des ondes de Bloch qui mélangent tous les caractères s, p, d, ... De ce fait, l'utilisation des fonctions de Bloch n'est pas adaptée au traitement simple des corrélations. Il faut donc

définir un formalisme de passage des états de Bloch à des états localisés corrélés. Les résultats de la méthode dépendent intrinsèquement de la définition de ces états corrélés [45] puisque selon leurs définitions plus ou moins de corrélations seront traitées par la DMFT.

Supposons un calcul DFT avec une fonctionnelle LDA ou GGA. Le Hamiltonien est écrit $\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{KS}}$ et a pour solution les fonctions de Bloch $\{|\varphi_{\mathbf{k},\nu}\rangle\}$. On définit un sous-ensemble $\mathcal{W}$ de l'espace de Hilbert de ces états dans lequel on souhaite extraire le caractère local (extraire le caractère d ou f). Une opération de projection des $\{|\varphi_{\mathbf{k},\nu}\rangle\}$ sur des orbitales localisées (orbitales atomiques par exemple) permet de construire des fonctions de Wannier (2.29) Elles sont ensuite orthonormées et notées $\{|w^{\mathbf{R}_i}_{\mathbf{k},l}\rangle\}$, avec l un indice d'orbitale corrélée, $\mathbf{k}$ un point de la première zone de Brillouin et $\mathbf{R}_i$ une position atomique.

Construction de la fonction de Green locale Il faut maintenant construire la fonction de Green qui servira ensuite comme fonction de Green locale dans les équations de la DMFT. Le formalisme qui suit est tiré de l'article de Amadon et al. [45]. La fonction de Green de Kohn et Sham $\mathbf{G}_{\mathrm{KS}}$ est construite dans la base des états de Bloch

$$\mathbf{G}_{\mathrm{KS},\nu\nu'}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n) = \left[\left(\mathrm{i}\omega_n + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k},\nu_1}\right)\delta_{\nu_1\nu_1'} - \Delta\Sigma_{\nu_1,\nu_1'}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n)\right]^{-1}_{\nu\nu'}, \quad \forall(\nu,\nu')\in\mathcal{W}, \tag{2.58}$$

avec μ le potentiel chimique, $\varepsilon_{\mathbf{k},\nu_1} = \langle\varphi_{\mathbf{k},\nu_1}|\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{KS}}|\varphi_{\mathbf{k},\nu_1}\rangle$ et $\Delta\Sigma_{\nu_1\nu_1'}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n)$ la self-énergie du problème sur le réseau. Elle est issue du problème local et d'une correction par un terme de double comptage qui soustrait la contribution corrélation LDA/GGA de ces états.

$$\Delta\Sigma_{\nu_1\nu_1'}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n) = \sum_i\sum_{l,l'}\langle\varphi_{\mathbf{k},\nu_1}|w^{\mathbf{R}_i}_{\mathbf{k},l}\rangle\Delta\Sigma^{\mathrm{imp}}_{ll'}(\mathrm{i}\omega_n)\langle w^{\mathbf{R}_i}_{\mathbf{k},l'}|\varphi_{\mathbf{k},\nu_1'}\rangle, \quad \forall(\nu_1,\nu_1')\in\mathcal{W} \tag{2.59}$$

avec

$$\Delta\Sigma^{\mathrm{imp}}_{ll'}(\mathrm{i}\omega_n) = \Sigma^{\mathrm{imp}}_{ll'}(\mathrm{i}\omega_n) - \Sigma_{\mathrm{DC}}, \tag{2.60}$$

Σ_{DC} peut être choisie parmi les termes de double comptage de la littérature tels que ceux vu en DFT+U section 2.2.2 page 32. La projection de $\mathbf{G}_{\mathrm{KS}}$ sur les orbitales locales construit la fonction de Green locale

$$\mathbf{G}_{\mathrm{loc},ll'} = \sum_{\mathbf{k}}\sum_{\nu\nu'}\langle w^{\mathbf{R}_i}_{\mathbf{k},l}|\varphi_{\mathbf{k},\nu}\rangle\mathbf{G}_{\mathrm{KS},\nu\nu'}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n)\langle\varphi_{\mathbf{k},\nu'}|w^{\mathbf{R}_i}_{\mathbf{k},l'}\rangle \tag{2.61}$$

Auto-cohérence

Lors d'un calcul DFT+DMFT, deux ensembles couplés d'équations doivent être résolus : celles de la DFT, et celles de la DMFT. Numériquement, cela revient à résoudre deux boucles de calculs, chacune satisfaisant une relation d'auto-cohérence. *In fine*, ces deux conditions d'auto-cohérence doivent être satisfaites [58].

DMFT Le premier niveau de convergence se trouve au niveau de la DMFT et reprend le schéma de calcul vu sur la figure 2.4 à partir de la fonction de Green (2.61). La relation de Dyson permet de calculer $\mathcal{G}_0(\mathrm{i}\omega_n)$

$$\mathcal{G}_0^{-1}{}_{ll'}(\mathrm{i}\omega_n) = \Sigma_{ll'}^{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n) + \mathbf{G}_{ll'}^{-1}(\mathrm{i}\omega_n). \tag{2.62}$$

Le problème d'impureté (MIA) est résolu et donne la nouvelle fonction de Green $\mathbf{G}_{ll'}(\mathrm{i}\omega_n)$. On en déduit la nouvelle self-énergie avec l'équation de Dyson

$$\Sigma_{ll'}^{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n) = \mathcal{G}_0^{-1}{}_{ll'}(\mathrm{i}\omega_n) - \mathbf{G}_{ll'}^{-1}(\mathrm{i}\omega_n) \tag{2.63}$$

La condition d'auto-cohérence de la DMFT impose de reconstruire $\mathbf{G}_{\mathrm{loc},ll'}(\mathrm{i}\omega_n)$ en combinant les équations (2.58) et (2.61) :

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{\mathrm{loc},ll'}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu\nu'\in\mathcal{W}} \langle w_{\mathbf{k},l}^{\mathbf{R}_i} | \varphi_{\mathbf{k},\nu}\rangle \\ \left[\left(\mathrm{i}\omega_n + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k},\nu_1}\right)\delta_{\nu_1\nu_1'} - \sum_i \sum_{l,l'} \langle \varphi_{\mathbf{k},\nu_1} | w_{\mathbf{k},l}^{\mathbf{R}_i}\rangle \Delta\Sigma_{ll'}^{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n) \langle w_{\mathbf{k},l'}^{\mathbf{R}_i} | \varphi_{\mathbf{k},\nu_1'}\rangle\right]_{\nu\nu'}^{-1} \\ \langle \varphi_{\mathbf{k},\nu'} | w_{\mathbf{k},l'}^{\mathbf{R}_i}\rangle,\end{aligned} \tag{2.64}$$

On réitère ces quatre opérations jusqu'à convergence de la charge.

DFT L'auto-cohérence de la DFT s'effectue via la mise à jour de la densité $n(\mathbf{r})$ qui permet de calculer le Hamiltonien de Kohn et Sham. Il faut donc calculer la nouvelle densité issue du calcul DMFT. Les facteurs d'occupations sont calculés par (2.21)

$$f_{\mathbf{k},\nu\nu'} = \langle \varphi_{\mathbf{k},\nu} | \hat{n} | \varphi_{\mathbf{k},\nu'}\rangle = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathrm{i}\omega_n} \mathbf{G}_{\mathrm{KS},\nu\nu'}(\mathbf{k},\mathrm{i}\omega_n) \exp(\mathrm{i}\omega_n 0^+). \tag{2.65}$$

On en déduit la densité

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu,\nu'\in\mathcal{W}} \langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{k},\nu}\rangle f_{\mathbf{k},\nu\nu'} \langle \varphi_{\mathbf{k},\nu'} | \mathbf{r}\rangle. \tag{2.66}$$

Le Hamiltonien de la DFT est ensuite reconstruit et diagonalisé. Les fonctions de Wannier $\{|w_{\mathbf{k},l}^{\mathbf{R}_i}\rangle\}$ sont mises à jour avec les nouvelles fonctions de Bloch $\{|\varphi_{\mathbf{k},\nu}\rangle\}$.

La figure 2.5 illustre le schéma complet de calcul DFT+DMFT tel qu'il est utilisé dans la suite de ce travail.

Remarque sur la conservation de la charge La conservation de la charge est assurée sur la densité $n(\mathbf{r})$ en ajustant correctement le niveau de Fermi à chaque pas DMFT. Ainsi le système reste complètement neutre.

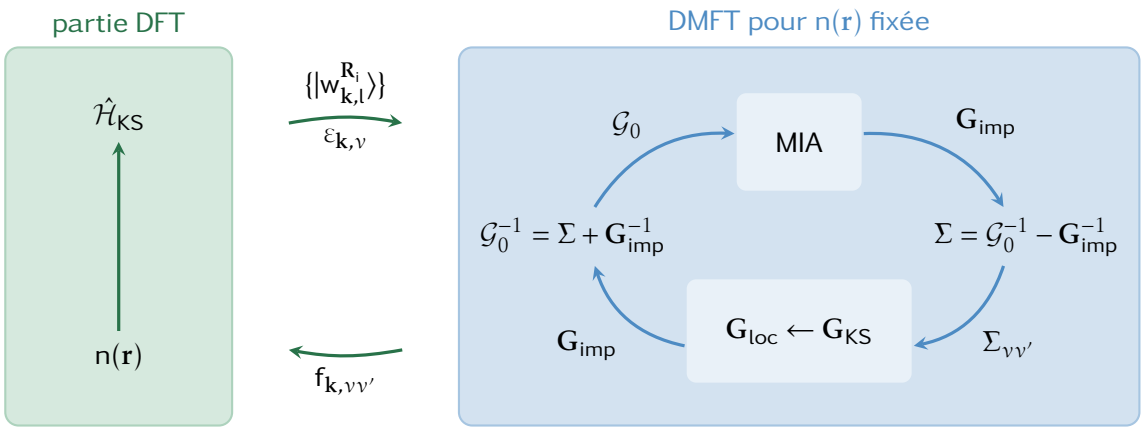


FIGURE 2.5 | Schéma auto-cohérent utilisé pour un calcul DFT+DMFT.

2.3.5 Calcul de l'énergie interne en DFT+DMFT

Il a été montré par Savrasov et Kotliar [61] que la DFT+DMFT dérive uniquement d'une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$ et de la fonction de Green locale $\mathbf{G}$. Il est ainsi possible [15, 62] d'exprimer l'énergie interne par

$$\mathcal{E}^{\text{DFT+DMFT}}[n(\mathbf{r}), \mathbf{G}_{\text{KS-DMFT}}] = \mathcal{E}^{\text{DFT}}[n(\mathbf{r})] - \varepsilon^{\text{DFT}}_{\text{bande}} + \varepsilon^{\text{DFT+DMFT}}_{\text{bande}} + \varepsilon_{\text{U}} - \varepsilon_{\text{DC}}, \tag{2.67}$$

avec $\mathcal{E}^{\text{DFT}}[n(\mathbf{r})]$ l'énergie issue d'un calcul DFT, $\varepsilon^{\text{DFT}}_{\text{bande}}$ l'énergie des états occupés de Kohn et Sham, $\varepsilon^{\text{DFT+DMFT}}_{\text{bande}}$ l'énergie des états de Kohn et Sham avec les facteurs d'occupations calculés par la DMFT, $\varepsilon_{\text{U}} = \langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{U}} \rangle = 1/2 \langle \Psi | \sum_{l \neq m} \text{U}_{l,m} \hat{n}_l \hat{n}_m | \Psi \rangle$ l'énergie d'interaction et ε_{DC} l'énergie de double comptage. Les termes $\varepsilon^{\text{DFT}}_{\text{bande}}$ et $\varepsilon^{\text{DFT+DMFT}}_{\text{bande}}$ sont différents puisque les occupations DFT ne sont pas les mêmes que les occupations DMFT [62] :

$$\begin{aligned} \varepsilon^{\text{DFT}}_{\text{bande}} &= \text{Tr}\left[\hat{\mathbf{G}}_{\text{KS-DFT}} \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}\right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu} f_{\mathbf{k},\nu}[n(\mathbf{r})] \varepsilon_{\mathbf{k},\nu}[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \tag{2.68}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon^{\text{DFT+DMFT}}_{\text{bande}} &= \text{Tr}\left[\hat{\mathbf{G}}_{\text{KS-DMFT}} \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}\right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu} f_{\mathbf{k},\nu}[n(\mathbf{r}), \mathbf{G}_{\text{KS-DMFT}}(\mathbf{r})] \varepsilon_{\mathbf{k},\nu}[n(\mathbf{r})],. \end{aligned} \tag{2.69}$$

avec $n(\mathbf{r})$ la densité convergée de la boucle globale DFT+DMFT, $\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}$ le Hamiltonien convergé avec ses valeurs propres $\varepsilon_{\mathbf{k},\nu}$. La différence est donc que $\varepsilon^{\text{DFT+DMFT}}_{\text{bande}}$ utilise la fonction de Green complète, self-énergie incluse contrairement à $\varepsilon^{\text{DFT}}_{\text{bande}}$.

Les facteurs d'occupations DMFT $f_{\mathbf{k},\nu}[n(\mathbf{r}), \mathbf{G}_{\text{KS-DMFT}}(\mathbf{r})]$ sont obtenus par intégration des fonctions de Green $\mathbf{G}_{\text{KS-DMFT}}$ (voir équation 2.21 page 27) alors que les facteurs d'occupations DFT $f_{\mathbf{k},\nu}[n(\mathbf{r})]$ sont simplement la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

Cette formule est directement liée au calcul de l'énergie DFT par l'approche « Double

Comptage » (1.31) et se réduit à [62]

$$\mathcal{E}^{\mathrm{DFT+DMFT}}[n(\mathbf{r}),\mathbf{G}_{\mathrm{KS-DMFT}}] = \sum_{\mathbf{k},\nu} f_{\mathbf{k},\nu}\varepsilon_{\mathbf{k},\nu}[n(\mathbf{r})] - \frac{1}{2}\iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}' - \int v_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})]\,n(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \mathcal{E}_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_{\mathrm{U}} - \varepsilon_{\mathrm{DC}} \quad (2.70)$$

Le calcul par la forme directe est toujours possible en remplaçant le terme d'énergie cinétique $\mathcal{T}[n(\mathbf{r})]$ par

$$\mathcal{T}^{\mathrm{DFT+DMFT}}[n(\mathbf{r}),\mathbf{G}_{\mathrm{KS-DMFT}}] = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{\nu,\nu'}\int f_{\mathbf{k},\nu\nu'}\varphi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r})\nabla^2\varphi_{\mathbf{k},\nu'}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} \quad (2.71)$$

dans (1.30) et en rajoutant les énergies d'interaction et de double comptage. On remarquera l'importance de la double somme sur ν et ν' pour prendre en compte les éléments non diagonaux de la fonction de Green suite au calcul DMFT. On obtient au final pour le calcul direct [62]

$$\mathcal{E}^{\mathrm{DFT+DMFT}}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{T}^{\mathrm{DFT+DMFT}}[n(\mathbf{r}),\mathbf{G}_{\mathrm{KS-DMFT}}] + \frac{1}{2}\int \frac{n(\mathbf{r})n(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}' + \int \sum_{\alpha}^{\mathrm{A}} \frac{Z_\alpha n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|}\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \mathcal{E}_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_{\mathrm{U}} - \varepsilon_{\mathrm{DC}}. \quad (2.72)$$

À convergence, ces deux expressions (2.70) et (2.72) doivent être identiques. Cette comparaison servira aussi de vérification de calcul.

L'impact sur la densité spectrale de ce formalisme sera discuté plus longuement lors de l'étude de la transition de Mott section 3.3.3 page 73. Néanmoins, comme ce formalisme permet de décrire les états itinérants et fortement interagissant, on s'attend à se trouver à mi-chemin entre la DFT et la DFT+U.

2.3.6 Calcul de l'énergie libre

Nous allons dériver l'expression de l'énergie d'après les travaux préliminaires de Overhauser and Tsai [63] et les calculs récents d'énergie libre de Pourovskii et al. [64].

On se place dans l'ensemble canonique. L'énergie libre s'écrit

$$\mathrm{F} = -\frac{1}{\beta}\ln(\mathrm{Z})$$

avec $\mathrm{Z} = \sum_l \exp(-\beta\varepsilon_l)$ et $\varepsilon_l = \langle\Psi_l|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_l\rangle = \langle\Psi_l|\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{int}}|\Psi_l\rangle$, l'énergie d'un micro-état. On définit $\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{int}} = 1/2\sum_{i,j}\mathrm{U}_{i,j}\hat{n}_i\hat{n}_j - \hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{DC}}$, où $\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{DC}}$ est le Hamiltonien de double comptage qui

génère l'énergie ε_{DC}. Soit $\xi \in [0;1]$, on définit $\hat{\mathcal{H}}_{int}(\xi) = \xi\hat{\mathcal{H}}_{int}$. Alors,

$$Z(\xi) = \sum_l \exp\left(-\beta\varepsilon_l(\xi)\right),$$

avec $\varepsilon_l(\xi) = \langle\Psi_l|\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{int}(\xi)|\Psi_l\rangle$. Or

$$\begin{aligned} F(\xi) &= -\frac{1}{\beta}\ln\left(Z(\xi)\right), \\ \frac{dF}{d\xi} &= -\frac{1}{\beta}\frac{1}{Z(\xi)}\frac{dZ}{d\xi}, \end{aligned} \tag{2.73}$$

et

$$\frac{dZ}{d\xi} = -\beta\sum_l \exp\left(-\beta\varepsilon_l(\xi)\right)\left.\frac{d\langle\Psi_m|\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{int}(\xi)|\Psi_m\rangle}{d\xi}\right|_{m=l} \tag{2.74}$$

se calcule en utilisant le théorème de Pauli-Hellman-Feynman [65] :

$$\begin{aligned} \left.\frac{d\langle\Psi_m|\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{int}(\xi)|\Psi_m\rangle}{d\xi}\right|_{m=l} &= \langle\Psi_l|\frac{d(\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{int}(\xi))}{d\xi}|\Psi_l\rangle \\ &= \frac{1}{\xi}\langle\Psi_l|\hat{\mathcal{H}}_{int}(\xi)|\Psi_l\rangle \\ &= \frac{1}{\xi}\langle\Psi_l|\hat{\mathcal{H}}_{int}(\xi)|\Psi_l\rangle. \end{aligned} \tag{2.75}$$

En combinant (2.75) avec (2.74) et (2.73), il vient que

$$\begin{aligned} \frac{dF}{d\xi} &= \frac{\sum_l \exp\left(-\beta\varepsilon_l(\xi)\right)\frac{1}{\xi}\langle\Psi_l|\hat{\mathcal{H}}_{int}(\xi)|\Psi_l\rangle}{\sum_l \exp\left(-\beta\varepsilon_l(\xi)\right)} \\ &= \frac{1}{\xi}\varepsilon_U(\xi) - \varepsilon_{DC}(\xi) \end{aligned} \tag{2.76}$$

où $\varepsilon_U(\xi) - \varepsilon_{DC}(\xi)$ est calculé par le résolveur du modèle d'Anderson. Ces termes sont ceux utilisés dans le calcul de l'énergie interne (2.70) et qui tiennent compte de la température.

Finalement, en intégrant (2.76), l'énergie libre s'obtient par

$$\begin{aligned} F(\xi = 1) &= F(\xi = 0) + \int_0^1 \frac{\varepsilon_U(\xi) - \varepsilon_{DC}(\xi)}{\xi}\, d\xi \\ F(U) &= F(U = 0) + \int_0^U \frac{U}{U_\xi} U_\xi \left(\langle\sum_{i<j}\hat{n}_i\hat{n}_j\rangle_\xi - \left.\frac{N(N-1)}{2}\right|_\xi\right)\frac{dU_\xi}{U} \\ &= F(U = 0) + \int_0^U \left(\langle\sum_{i<j}\hat{n}_i\hat{n}_j\rangle_\xi - \left.\frac{N(N-1)}{2}\right|_\xi\right) dU_\xi, \end{aligned} \tag{2.77}$$

dans le cas du double comptage FLL (2.42) avec $J = 0$. Pour la valeur de $F(U = 0)$, on utilisera la valeur donnée par un calcul LDA. L'intégrale est évaluée numériquement en utilisant une interpolation sur un nombre fini de point U. On s'assurera que le nombre de point U ne

change pas le résultat de l'intégrale.

L'entropie se déduit de F par la relation de thermodynamique

$$S = \frac{\mathcal{E}^{\mathrm{DFT+DMFT}}[n(\mathbf{r}), \mathbf{G}_{\mathrm{KS-DMFT}}] - F}{T}. \tag{2.78}$$

3 | Le Monte Carlo Quantique en Temps Continu

Sommaire

3.1 **Du Modèle d'Anderson au Monte Carlo** 46
3.1.1 Principe général 47
3.1.2 Fonction de partition 48
3.1.3 Échantillonnage de l'espace des configurations 52
3.1.4 Mesures 54
3.1.5 Pour aller plus loin 56
3.2 **Programmation** 56
3.2.1 Transformée de Fourier 57
3.2.2 Calcul des déterminants : méthode de Sherman et Morrison 60
3.2.3 Parallélisation 61
3.3 **Validation sur le modèle de Hubbard** 67
3.3.1 Réseau de Bethe 68
3.3.2 Fonction de Green et self-énergie 69
3.3.3 Transition de Mott 73

La DMFT permet de traiter les corrélations locales dans des systèmes possédant des électrons interagissants fortement entre eux. Cependant, elle dépend d'un problème complexe à résoudre : le modèle d'Anderson. Ce dernier n'a pas de solution analytique, un résolveur est donc requis pour calculer une solution numérique. Bien que différentes méthodes aient été développées pour réaliser cette action rapidement (Hubbard I, développement perturbatif itératif IPT,...), elles ne donnent pas une solution exacte du problème car elles se basent sur un certain nombre d'approximations comme une hybridation nulle (Hubbard I) ou une convergence du développement perturbatif (IPT). Une façon de calculer une solution exacte d'un tel problème est la méthode de Monte Carlo. Cette méthode, très générale, sera donc appliquée dans cette thèse pour résoudre le modèle d'Anderson.

Plusieurs développements de méthode Monte Carlo existent pour résoudre le modèle d'Anderson, comme l'ancien Hirsch-Fye [66], ou les plus récents Monte Carlo en temps continu (CT-QMC) [7]. Le premier cité étant lourd numériquement et reposant sur une approximation contrôlable, nous ne l'utiliserons pas. Nous choisissons le Monte Carlo en temps continu (CT-QMC) avec le terme d'hybridation développé en perturbation [67]. Assurément, il est le plus adapté [68] pour les cas d'application avec un terme d'interaction plus grand que le terme d'hybridation, comparé par exemple au CT-QMC développant en perturbation le terme d'interaction. Après avoir expliqué le principe de fonctionnement de cette méthode, nous verrons comment rendre ce résolveur le plus rapide possible et quelles sont les possibilités pour accélérer les calculs. Enfin, nous l'appliquerons au modèle de Hubbard sur un réseau de Bethe en dimension infinie pour le valider et tester notre capacité à calculer les grandeurs d'intérêt pour l'étude thermodynamique du cérium.

3.1 Du Modèle d'Anderson au Monte Carlo

Il est question de résoudre le modèle d'impureté d'Anderson [6] (utilisé au sein de la DMFT) donné par le Hamiltonien

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{MIA}} = \underbrace{\sum_{p\in\mathrm{Bain}} \tilde{\varepsilon}_p \hat{c}_p^\dagger \hat{c}_p}_{\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Bain}}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{l\neq m} \mathrm{U}_{l,m}\hat{n}_l\hat{n}_m - \sum_l \tilde{\mu}_l \hat{n}_l}_{\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Impureté}}} + \underbrace{\sum_{\substack{p\in\mathrm{Bain}\\ l\in\mathrm{orbitales}}} \left(\mathrm{V}_p^l \hat{a}_l^\dagger \hat{c}_p + \mathrm{V}_p^{l*} \hat{c}_p^\dagger \hat{a}_l\right)}_{\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Hybridation}}}, \tag{3.1}$$

où $\hat{c}$ et $\hat{c}^\dagger$ sont les opérateurs annihilation et création relatifs au bain alors que les $\hat{a}$ et $\hat{a}^\dagger$ sont ceux de l'impureté.

Bien que ce modèle soit paru en 1961, il n'a pas été et n'est toujours pas facile de le résoudre. En 1986 Hirsch et Fye [66] proposent une méthode Monte Carlo permettant sa résolution moyennant une approximation contrôlable en faisant tendre vers l'infini un paramètre. Ce n'est que dans les années 2000 que de nouveaux Monte Carlo ont été développés : Rubtsov [69] puis P. Werner et A J. Millis [67, 70], par exemple. Nous présentons ici celui de Werner et Millis dont les détails se trouvent dans [7, 71] ainsi que les articles [68, 72, 73]. Pour le lecteur qui souhaiterait en savoir plus à propos des méthodes Monte Carlo, les livres de Landau et Binder [74] ainsi que celui de [75] donnent une bonne introduction du sujet.

La méthode Monte Carlo n'est cependant pas la seule à pouvoir résoudre ce problème, des méthodes directes telles que la diagonalisation exacte [76], le développement perturbatif [5] ou l'approximation de Hubbard I [57] permettent de s'approcher de la solution exacte. En utilisant la méthode Monte Carlo précédemment citée, nous acceptons d'avoir une solution exacte au bruit statistique près.

3.1.1 Principe général

Les méthodes Monte Carlo sont très utilisées en Physique car elles permettent d'obtenir une valeur numérique d'intégrales en dimension supérieure à 1 (surfaces, volumes, transport de particules, physique des particules, ...).

Exemple : calcul de π

L'exemple le plus simple reste le calcul du nombre π [75], même s'il existe des méthodes bien plus puissantes pour y parvenir. Une façon de faire apparaître le nombre π dans une intégrale est le calcul de l'aire d'un disque de rayon un et de centre $(0,0)$. On échantillonne aléatoirement le domaine défini par $\{(x,y)/x \in [0;1], y \in [0;1]\}$. Sur un tirage de N points – configurations $\mathcal{C}$ – seulement un nombre fini a d'entre eux est tel que $\sqrt{x_a^2 + y_a^2} \leq 1$. π est alors évalué sur le quart supérieur du disque comme étant

$$\frac{\pi}{4} = \lim_{N \to +\infty} \frac{a}{N} \tag{3.2}$$

Échantillonnage

La méthode Monte Carlo évalue une intégrale par

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(x)\,\mathrm{d}x = \lim_{N \to +\infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} f(x_i). \tag{3.3}$$

Plutôt que de tirer aléatoirement des configurations $\mathcal{C}$ dans l'espace des phases Ω, on préfèrera favoriser les configurations contribuant au calcul

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(x)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{f(x)}{p(x)} p(x)\,\mathrm{d}x = \lim_{N \to +\infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{f(x_i)}{p(x_i)}, \tag{3.4}$$

avec les $\{x_i\}$ tirés selon la distribution $p(x)$ (et non linéairement). On peut montrer que calculer une intégrale selon (3.4) diminue l'erreur d'intégration par rapport à (3.3) pour N donné, ce qui est avantageux.

En Thermodynamique, on souhaite calculer des quantités de la forme

$$\langle A \rangle_\pi = \frac{1}{Z} \int A(x)\pi(x)\,\mathrm{d}x = \frac{\int A(x)\pi(x)\,\mathrm{d}x}{\int \pi(x)\,\mathrm{d}x}, \tag{3.5}$$

qui devient d'après (3.4)

$$\langle A \rangle_\pi = \lim_{N \to +\infty} \frac{\sum_i^N A(x_i) \frac{\pi(x_i)}{p(x_i)}}{\sum_i^N \frac{\pi(x_i)}{p(x_i)}}. \tag{3.6}$$

Chaîne de Markov et algorithme de Metropolis

Pour pouvoir réaliser un calcul suivant (3.6), il faut trouver comment générer la distribution des configurations.

On emploiera une chaîne de configurations aléatoires dont la nouvelle valeur n'est déterminée que par la valeur actuelle. Ce processus est appelé chaîne de Markov et est représentée sur la figure 3.1.

On définit la loi de probabilité $Q_{i\to j}$ pour choisir à partir d'une configuration $\mathcal{C}_i$ la configuration $\mathcal{C}_j$. On impose que $\sum_j Q_{i\to j} = 1$. Pour générer une configuration avec la bonne probabilité $p(x)$, on peut montrer qu'il suffit que la loi Q satisfasse le principe d'ergodicité (atteindre toute configuration à partir d'une autre en un nombre de pas donné) et le bilan détaillé $Q_{i\to j}p(i) = Q_{j\to i}p(j)$.

Un des algorithmes qui satisfait le bilan détaillé est le critère de Metropolis [77]. En décomposant $Q_{i\to j} = W_{i\to j}\mathcal{M}_{acc}(i \to j)$ avec $W_{i\to j}$ la probabilité de tirer la configuration j à partir de la i et $\mathcal{M}_{acc}(i \to j)$ la probabilité d'accepter le déplacement, Metropolis *et al.* [77] ont proposé

$$\mathcal{M}_{acc}(i \to j) = \min\left\{1; \frac{W_{j\to i}p(j)}{W_{i\to j}p(i)}\right\}. \tag{3.7}$$

Un des avantages de l'algorithme de Metropolis est que seule la fraction de probabilité doit être connue, ce qui s'avère utile puisque Z n'est pas connue. En générant les configurations suivant leur contribution à la fonction de partition, la loi de distribution des configurations p peut être remplacée par π.

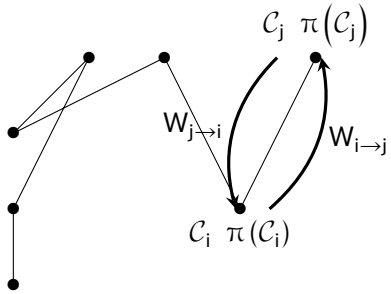


Figure 3.1 | Illustration d'une chaîne de Markov. π représente la probabilité de la configuration alors que W est le taux de transition d'une configuration à une autre.

3.1.2 Fonction de partition

La quantité physique qui contient l'ensemble des probabilités des états accessibles est la fonction de partition (1.6). La méthode Monte Carlo développée ici développe le terme d'hybridation de l'équation (3.1) en perturbations. Autrement dit, les systèmes pour lesquels l'hybridation est faible par rapport au terne d'interaction, comme le cérium, sont de bons candidats pour une étude DMFT avec ce développement Monte Carlo. On écrit le Ha-

miltonien $\hat{\mathcal{H}}_{\text{MIA}} = \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1$ avec $\hat{\mathcal{H}}_1$ la perturbation. On a alors

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_0 &= \hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Impureté}}\\ \hat{\mathcal{H}}_1 &= \hat{\mathcal{H}}_{\text{Hybridation}}\\ &= \hat{\mathcal{V}}^\dagger + \hat{\mathcal{V}},\end{aligned} \tag{3.8}$$

avec $\hat{\mathcal{V}}^\dagger = \sum_{p,l} \mathrm{V}_p^l \hat{a}_l^\dagger \hat{c}_p$ et $\hat{\mathcal{V}} = \sum_{p,l} \mathrm{V}_p^{l*} \hat{c}_p^\dagger \hat{a}_l$.

La fonction de partition se met sous la forme

$$\mathrm{Z} = \mathrm{Tr}\Big[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_0)\exp(\beta\hat{\mathcal{H}}_0)\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}})\Big]. \tag{3.9}$$

Soit $\hat{\mathcal{Q}}(\beta) = \exp(\beta\hat{\mathcal{H}}_0)\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}})$. Le calcul de la dérivée de $\hat{\mathcal{Q}}(\beta)$ par rapport à β permet d'écrire l'équation différentielle reliant $\hat{\mathcal{Q}}(\beta)$ et $\frac{\mathrm{d}\hat{\mathcal{Q}}(\beta)}{\mathrm{d}\beta}$:

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\mathcal{Q}}(\beta)}{\mathrm{d}\beta} = -\hat{\mathcal{H}}_1\hat{\mathcal{Q}}(\beta). \tag{3.10}$$

La solution de l'équation (3.10) s'écrit comme la série

$$\hat{\mathcal{Q}}(\beta) = \sum_{k=0}^{+\infty}\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_1 \int_0^{\tau_1} \mathrm{d}\tau_2 \cdots \int_0^{\tau_{k-1}} \mathrm{d}\tau_k(-\hat{\mathcal{H}}_1(\tau_k)\cdots(-\hat{\mathcal{H}}_1(\tau_1)), \tag{3.11}$$

où encore en ordonnançant les temps

$$\hat{\mathcal{Q}}(\beta) = \sum_{k=0}^{+\infty}\frac{1}{k!}\mathcal{T}_\tau \int_0^\beta \mathrm{d}\tau_1 \int_0^{\beta} \mathrm{d}\tau_2 \cdots \int_0^{\beta} \mathrm{d}\tau_k(-\hat{\mathcal{H}}_1(\tau_k)\cdots(-\hat{\mathcal{H}}_1(\tau_1)), \tag{3.12}$$

plus communément mis sous la forme $\hat{\mathcal{Q}}(\beta) = \exp(-\int_0^\beta \hat{\mathcal{H}}_1\,\mathrm{d}\tau)$. En remplaçant $\hat{\mathcal{Q}}(\beta)$ dans l'expression de la fonction de partition ((3.12) dans (3.9)) on obtient

$$\mathrm{Z} = \sum_{k=0}^{+\infty}\frac{1}{k!}\int_0^\beta \cdots \int_0^\beta \mathrm{d}\tau_1 \cdots \mathrm{d}\tau_k \mathrm{Tr}\Big[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_0)\mathcal{T}_\tau(-\hat{\mathcal{H}}_1(\tau_1)\cdots(-\hat{\mathcal{H}}_1(\tau_k))\Big]. \tag{3.13}$$

Il est intéressant de remarquer que l'hybridation ne couple que des orbitales du bain avec des orbitales de l'impureté. Donc tous les termes avec $k = 2k' + 1, k' \in \mathbb{N}$ de la somme de l'équation (3.13) sont nuls. On obtient donc, pour chaque valeur de k autorisée, un produit de $2k'$ opérateurs $\hat{\mathcal{H}}_1$. Chaque opérateur est lui-même constitué d'une somme de 2 termes soit au total une somme de $2^{2k'}$ termes. Seuls les termes ayant autant d'opérateurs créations que d'opérateurs annihilations contribuent à la somme finale. Il ne reste au final que $\binom{2k'}{k'}$

termes contributeurs et donc

$$\frac{1}{(2k')!}\binom{2k'}{k'} = \frac{1}{(2k')!}\frac{(2k')!}{(k'!)^2} = \frac{1}{(k'!)^2}.$$

En renommant k' par k et en remplaçant les temps $\tau_1,\dots,\tau_{2k}$ par $\tau_1,\dots,\tau_k,\tau'_1,\dots,\tau'_k$, il suit que

$$Z = \sum_{k=0}^{+\infty}\left(\frac{1}{k!}\prod_{i=1}^{k}\int_0^\beta d\tau_i\right)\left(\frac{1}{k!}\prod_{i=1}^{k}\int_0^\beta d\tau'_i\right)\mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_0)\prod_{i=1}^{k}\hat{\mathcal{V}}(\tau_i)\hat{\mathcal{V}}^\dagger(\tau'_i)\right]. \tag{3.14}$$

À présent, on exprime explicitement les opérateurs $\hat{\mathcal{V}}$ et $\hat{\mathcal{V}}^\dagger$, puis on sépare le bain de l'impureté puisque les deux sont indépendants. On obtient alors

$$\begin{aligned} Z \;=\; & \sum_{k=0}^{+\infty}\left(\frac{1}{k!}\prod_{i=1}^{k}\int_0^\beta d\tau_i\right)\left(\frac{1}{k!}\prod_{i=1}^{k}\int_0^\beta d\tau'_i\right)\sum_{\substack{j_1,\dots,j_k\\ j'_1,\dots,j'_k}} \\ & \sum_{\substack{p_1,\dots,p_k\\ p'_1,\dots,p'_k}} V_{p_1}^{j_1}V_{p'_1}^{j'_1*}\cdots V_{p_k}^{j_k}V_{p'_k}^{j'_k*}\mathrm{Tr}_{\text{Bain}}\left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}})\mathcal{T}_\tau\hat{c}^\dagger_{p_k}(\tau_k)\hat{c}_{p'_k}(\tau'_k)\cdots\hat{c}^\dagger_{p_1}(\tau_1)\hat{c}_{p'_1}(\tau'_1)\right] \quad (3.15) \\ & \times\mathrm{Tr}_{\text{Impureté}}\left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{Impureté}})\mathcal{T}_\tau\hat{a}_{j_k}(\tau_k)\hat{a}^\dagger_{j'_k}(\tau'_k)\cdots\hat{a}_{j_1}(\tau_1)\hat{a}^\dagger_{j'_1}(\tau'_1)\right], \quad (3.16) \end{aligned}$$

où les indices Bain et Impureté indiquent sur qui agit la trace. Le calcul indépendant des deux traces, détaillé ci-dessous, permet de venir à bout du développement.

Trace sur le Bain

Le cas simple $k = 1$ permet de calculer la forme générique de la trace. On décompose tout d'abord $Z = \frac{Z}{Z_{\text{Bain}}} \times Z_{\text{Bain}}$ avec $Z_{\text{Bain}} = \prod_p(1+\exp(-\beta\varepsilon_p))$ (fonction de partition de fermions indépendants) puis on calcule à l'ordre 1 la trace sur le bain de (3.15) pour deux orbitales j et j' données

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_{\text{Bain}}}\sum_{p,p'} V_p^j V_{p'}^{j'*}\mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}})\mathcal{T}_\tau\hat{c}^\dagger_p(\tau)\hat{c}_{p'}(\tau')\right] &= \frac{1}{\prod_p(1+\exp(-\beta\varepsilon_p))}\sum_{p,p'} V_p^j V_{P'}^{j'*} \\ \mathrm{Tr}\Big[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}})\Big\{&\theta(\tau-\tau')\exp(\tau\hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}})\hat{c}_{p'}\exp(-(\tau-\tau')\hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}})\hat{c}^\dagger_p\exp(-\tau'\hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}}) \\ &-\theta(\tau'-\tau)\exp(\tau'\hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}})\hat{c}_{p'}\exp(-(\tau'-\tau)\hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}})\hat{c}^\dagger_p\exp(-\tau\hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}})\Big\}\Big], \end{aligned} \tag{3.17}$$

en développant les opérateurs en représentation de Matsubara (2.4). Puis il suit que

$$\begin{aligned} &\frac{1}{Z_{\text{Bain}}}\sum_{p,p'} V_p^j V_{p'}^{j'*}\mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{Bain}})\mathcal{T}_\tau\hat{c}^\dagger_p(\tau)\hat{c}_{p'}(\tau')\right] = \\ &\qquad\sum_p \frac{V_p^j V_p^{j'*}}{1+\exp(-\beta\varepsilon_p)}\begin{cases}\exp((\tau-\tau'-\beta)\varepsilon_p) & ,\tau-\tau'>0\\ \exp((\tau-\tau')\varepsilon_p) & ,\tau-\tau'<0\end{cases}. \end{aligned} \tag{3.18}$$

On définit alors la fonction d'hybridation $\Delta_{j,j'}(\tau-\tau')$ par

$$\Delta_{j,j'}(\tau-\tau') = \sum_p \frac{V_p^j V_p^{j'*}}{1+\exp(-\beta\varepsilon_p)} \begin{cases} \exp((\tau-\tau'-\beta)\varepsilon_p) & ,\tau-\tau'>0 \\ \exp((\tau-\tau')\varepsilon_p) & ,\tau-\tau'<0 \end{cases} . \tag{3.19}$$

Comme le Hamiltonien considéré est quadratique, le théorème de Wick [78] s'applique et le terme (3.15) se transforme en

$$\sum_{\substack{p_1,\dots,p_k \\ p'_1,\dots,p'_k}} V_{p_1}^{j_1} V_{p'_1}^{j'_1*} \cdots V_{p_k}^{j_k} V_{p'_k}^{j'_k*} \mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Bain}})\mathcal{T}_\tau \hat{c}^\dagger_{p_k}(\tau_k)\hat{c}_{p'_k}(\tau'_k)\cdots\hat{c}^\dagger_{p_1}(\tau_1)\hat{c}_{p'_1}(\tau'_1)\right]_{\mathrm{Bain}}$$
$$= Z_{\mathrm{Bain}} \det \Delta, \tag{3.20}$$

avec $\Delta_{j,j'} = \Delta_{j,j'}(\tau_j - \tau_{j'})$. La fonction d'hybridation est anti-périodique et est liée à la fonction de Green non interagissante $\mathcal{G}_0$ par la relation $\Delta_{j,j'}(-i\omega_n) = (i\omega_n+\mu)\delta_{j,j'} - \mathcal{G}_{0\,j,j'}(i\omega_n)^{-1}$. Cette fonction d'hybridation représente les transferts d'électrons entre l'impureté et le bain, et *vice versa*.

Trace sur l'impureté

On se place dans le cas de l'interaction densité-densité : on considère un terme d'interaction de la forme $U_{l,m}\hat{n}_l\hat{n}_m$ plutôt qu'un terme général de la forme $U_{l,m,p,q}\hat{a}^\dagger_l\hat{a}_m\hat{a}^\dagger_p\hat{a}_q$. Ce deuxième cas peut néanmoins être traité [7, 70, 73] ; les temps de simulations s'allongent alors de manière non négligeable.

Une représentation « segments » permet de visualiser la physique sous-jacente au cas considéré. Cette représentation est donnée sur la figure 3.2. Pour chaque paire d'opérateurs création annihilation, un segment peut être dessiné sur un axe des temps imaginaires qui est défini depuis l'origine des temps jusqu'à β (borne des intégrales). La figure 3.2 représente une telle configuration dans le cas d'une orbitale avec deux spins. Le Hamiltonien de l'impureté $\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Impureté}}$ s'exprime directement par une matrice diagonale (contrairement au cas où l'interaction est générale) dans la base $(0,\uparrow,\downarrow,\uparrow\downarrow)$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Impureté}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\tilde{\mu} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\tilde{\mu} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U-2\tilde{\mu} \end{pmatrix} \tag{3.21}$$

Pour au moins un segment par orbital, le calcul de (3.16) donne en explicitant la représentation de Matsubara

$$\begin{aligned} W_{\mathrm{Impureté}} &= \mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Impureté}})\mathcal{T}_\tau \hat{a}_{j_k}(\tau_k)\hat{a}^\dagger_{j'_k}(\tau'_k)\cdots\hat{a}_{j_1}(\tau_1)\hat{a}^\dagger_{j'_1}(\tau'_1)\right]_{\mathrm{Impureté}} \\ &= \exp(\textstyle\sum_l \tilde{\mu}_l \bullet\!\!-\!\!\bullet_l) \cdot \exp(-\tfrac{1}{2}\textstyle\sum_{l\neq m} U_{l,m} \blacksquare_{l,m}) \end{aligned} \tag{3.22}$$

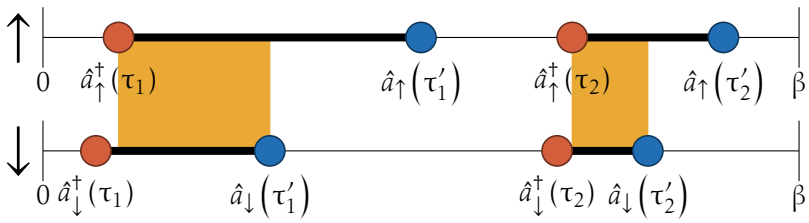


Figure 3.2 | Illustration d'une configuration dans la représentation « segments » du développement en hybridation de la fonction de partition. Les lignes épaisses représentent un électron sur l'orbitale. Pour chaque orbitale, la somme des longueurs des segments représente $\beta\tilde{\mu}\langle\hat{n}\rangle$, les rectangles orange représentent le recouvrement des orbitales aussi appelée double occupation, la somme de leur largeur correspond au terme $\beta\langle\hat{n}_l\hat{n}_m\rangle$. Pour calculer $\beta\varepsilon_U$ cette valeur est multipliée par U

.

avec $_l$ la somme des segments pour l'orbitale l et $_{l,m}$ le recouvrement de l'orbitale l avec l'orbitale m.

Bilan

Au final, la fonction de partition donnée par l'équation (3.13) est mise sous la forme

$$Z = Z_{\text{Bain}} \sum_{k=0}^{+\infty} \left(\frac{1}{k!} \prod_{i=1}^{k} \int_0^\beta d\tau_i \right) \left(\frac{1}{k!} \prod_{i=1}^{k} \int_0^\beta d\tau'_i \right) \sum_{\substack{j_1,\dots,j_k \\ j'_1,\dots,j'_k}} W_{\text{Impureté}} \times \det \Delta. \tag{3.23}$$

Une configuration de l'espace des phases est une répartition de segments sur chaque orbitale, où le nombre total de segments représente l'ordre perturbatif. La probabilité $\pi(\mathcal{C}_k)$ d'une configuration donnée (exemple figure 3.2) est alors connue. Pour avancer le long d'une chaîne de Markov, il manque le calcul du taux de transition d'une configuration à l'autre, mais aussi une méthode d'exploration des configurations.

3.1.3 Échantillonnage de l'espace des configurations

Toujours d'après la représentation « segments » illustrée figure 3.2, pour augmenter ou diminuer l'ordre de la perturbation, il faut rajouter ou supprimer un segment. De plus, pour intégrer sur les temps entre 0 et β, il faut que les temps se répartissent sur cet intervalle. Puis, pour chaque configuration, le déterminant donné par (3.20) pour la partie bain et le poids lié à l'impureté (3.22) doivent être calculés. On utilise alors le critère de Metropolis (3.7) pour accepter ou non la nouvelle configuration. Deux déplacements dans l'espace des configurations seront considérés : l'ajout ou la suppression de segments/anti-segments – nécessaire pour satisfaire le principe ergodique – et l'échange des segments entre deux orbitales.

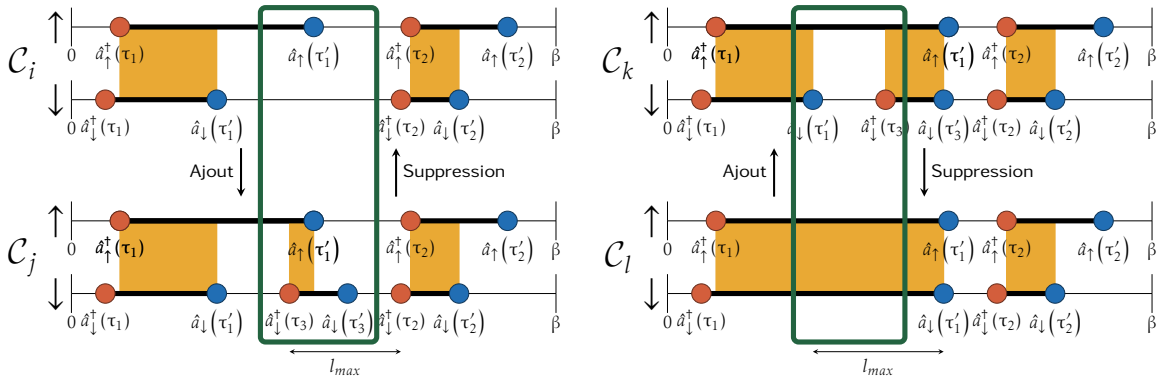


FIGURE 3.3 | Insertion et suppression d'un segment (gauche) ou d'un anti-segment (droite) durant l'exploration des configurations. Les opérateurs créations sont représentés en rouge tandis que les opérateurs annihilations sont en bleu. Un trait noir épais représente la présence d'un électron sur l'orbitale et les carrés oranges la superposition d'électrons sur l'impureté correspondant à la double occupation D.

Ajout et suppression de (anti)-segments

Il est nécessaire de pouvoir ajouter et supprimer des segments pour s'assurer de pouvoir revenir dans n'importe quelle configuration (ergodicité). Plus important encore pour l'ergodicité, il faut prendre en compte la vision segment – d'une orbitale vide, l'électron arrive à certains temps sur l'orbitale – et la vision anti-segment – d'une orbitale pleine, l'électron part à certains temps. Un segment est représenté par un couple $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ alors qu'un anti-segment est représenté par un couple $\hat{a}\hat{a}^\dagger$. Les deux processus d'ajout/suppression de (anti)-segment sont représentés sur la figure 3.3. On notera que la considération des anti-segments équilibre la partie segment puisque l'équivalent de l'ajout/suppression d'un anti-segment se ferait en 3 étapes d'ajout/suppression de segments.

Pour chacune de ces deux opérations, il faut calculer le taux de transition $W_{i\to j}$. Le cas le plus simple est la suppression : le taux de transition consiste simplement à tirer un (anti)-segment parmi le nombre de segments présents :

$$W_{k+1\to k} = \frac{1}{k+1} \tag{3.24}$$

Pour l'ajout d'un (anti)-segment, il faut dans un premier temps tirer un temps entre 0 et β de probabilité $d\tau/\beta$ puis tirer un autre temps entre ce premier temps et le premier opérateur suivant (l_{max} sur la figure 3.3) de probabilité $d\tau/l_{max}$. Il suit que le taux de transition d'ajout d'un (anti)-segment est

$$W_{k\to k+1} = \frac{d\tau^2}{\beta l_{max}}. \tag{3.25}$$

En reprenant les probabilités de chacune des deux configurations de l'équation (3.23) quand les temps sont effectivement ordonnés, le taux d'acceptance (3.7) $\mathcal{M}_{acc}$ pour rajouter un

(anti)-segment s'écrit

$$\begin{aligned}\mathcal{M}_{acc}(k \to k+1) &= \min\left\{1; \frac{\frac{1}{k+1}}{\frac{\mathrm{d}\tau^2}{\beta l_{max}}} \cdot \frac{\Delta(k+1) \cdot \mathrm{W}_{\text{Impureté}}(k+1)\,\mathrm{d}\tau^{2(k+1)}}{\Delta(k) \cdot \mathrm{W}_{\text{Impureté}}(k)\,\mathrm{d}\tau^{2k}}\right\} \\ &= \min\left\{1; \frac{l_{max}\beta}{k+1} \cdot \frac{\Delta(k+1)}{\Delta(k)} \cdot \frac{\mathrm{W}_{\text{Impureté}}(k+1)}{\mathrm{W}_{\text{Impureté}}(k)}\right\} \qquad (3.26)\end{aligned}$$

et celui pour supprimer un (anti)-segment est simplement l'inverse de (3.26)

$$\mathcal{M}_{acc}(k \to k-1) = \min\left\{1; \frac{k}{l_{max}\beta} \cdot \frac{\Delta(k-1)}{\Delta(k)} \cdot \frac{\mathrm{W}_{\text{Impureté}}(k-1)}{\mathrm{W}_{\text{Impureté}}(k)}\right\}. \qquad (3.27)$$

Concrètement, ces taux d'acceptances sont tout d'abord calculés. Puis un nombre aléatoire est tiré. S'il est inférieur au taux d'acceptance alors la nouvelle configuration est acceptée, sinon on ne change pas de configuration. Dans tous les cas, le générateur de nombres aléatoires a été testé pour s'assurer de son uniformité et de sa capacité à distribuer une grande quantité de nombres aléatoires. Lors de l'opération d'ajout d'un segment (resp. anti-segment), aucune tentative ne sera faite si le premier temps tiré est sur (resp. en dehors) un segment.

Mouvement global

En utilisant simplement l'opération d'ajout/suppression, il est possible, dans certains cas, que le Monte Carlo reste bloqué dans une configuration. C'est le cas par exemple dans les études de systèmes haut-spin/bas-spin et dans les systèmes qui ont une brisure de symétrie sur les spins. Pour ne pas rester bloqué, les mouvements globaux peuvent être utilisés. Il s'agit d'intervertir les segments entre deux orbitales tirées au hasard. Les deux déterminants et $\mathrm{W}_{\text{Impureté}}$ correspondants aux deux configurations possibles doivent être entièrement calculés. Bien qu'il n'y ait rien de compliqué à cela, en pratique, cette opération est plus lourde en ce qui concerne le calcul, puisqu'il faut inverser des matrices. Une petite *a parte* est faite à ce propos en fin de section 3.2.2 page 60.

3.1.4 Mesures

La fonction de partition est maintenant correctement développée et la chaîne de Markov permet d'explorer l'espace des configurations. Le but de cet algorithme reste le calcul de la fonction de Green qu'il va falloir mesurer au sein même de la simulation.

Pour mesurer une observable $\hat{\mathcal{O}}$ distribuée selon une certaine distribution $\pi(\mathbf{x})$, on échantillonne dans l'espace de manière que

$$\langle\hat{\mathcal{O}}\rangle_{\mathrm{T},\pi} = \frac{\mathrm{Tr}\left[\hat{\mathcal{O}}\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}})\right]}{\mathrm{Z}} = \lim_{\mathrm{N}\to+\infty} \frac{\sum_{i=1}^{\mathrm{N}} \mathcal{O}(\mathbf{x})\pi(\mathbf{x})}{\sum_{i=1}^{\mathrm{N}} \pi(\mathbf{x})} \simeq \frac{\sum_{\mathcal{C}}^{\text{M. C.}} \mathcal{O}(\mathcal{C})}{\sum_{\mathcal{C}}^{\text{M. C.}} 1}, \qquad (3.28)$$

avec la somme sur «M. C.» pour désigner l'accumulation dans le Monte Carlo.

Dans un premier temps, intéressons-nous à la fonction de Green

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{l,m}(\tau_l,\tau_m) &= -\langle \mathcal{T}_\tau \hat{c}_l(\tau_l)\hat{c}^\dagger_m(\tau'_m)\rangle \\ &= -\frac{\mathrm{Tr}\left[\mathcal{T}_\tau \hat{c}_l(\tau_l)\hat{c}^\dagger_m(\tau'_m)\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}})\right]}{Z}\end{aligned}$$

Cette expression est très similaire à la relation (3.9) et son développement donne

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{l,m}(\tau_l,\tau_m) = -\frac{Z_{\text{Bain}}}{Z}\sum_{k=0}^{+\infty}\left(\frac{1}{k!}\prod_{i=1}^{k}\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_i\right)\left(\frac{1}{k!}\prod_{i=1}^{k}\int_0^\beta \mathrm{d}\tau'_i\right)\sum_{\substack{j_1,\dots,j_k\\ j'_1,\dots,j'_k}} \\ \mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_{\text{Impureté}})\mathcal{T}_\tau \hat{a}_l(\tau_l)\hat{a}^\dagger_m(\tau'_m)\hat{a}_{j_k}(\tau_k)\hat{a}^\dagger_{j'_k}(\tau'_k)\cdots\hat{a}_{j_1}(\tau_1)\hat{a}^\dagger_{j'_1}(\tau'_1)\right]_{\text{Impureté}} \times \det\Delta_k. \quad (3.29)\end{aligned}$$

On peut voir cette mesure comme l'ajout d'un segment dans une certaine configuration. Ou alors, on peut s'en tenir à la configuration donnée et mesurer la fonction de Green pour tous les couples $(\hat{a},\hat{a}^\dagger)$ disponibles. La configuration d'ordre k est donc réduite à une configuration d'ordre $k-1$. La partie impureté est inchangée mais la matrice d'hybridation ne doit plus tenir compte du couple $(\hat{a}(\tau),\hat{a}^\dagger(\tau'))$ choisi pour la mesure, c'est-à-dire qu'il faut recalculer le déterminant en retirant une ligne et une colonne. On est donc ramené à calculer l'estimateur de $\mathbf{G}$

$$\mathbf{G}^{\mathcal{C}_k}_{l,m}(\tau_l,\tau'_m) = -\frac{1}{\beta}\cdot\frac{\det\Delta^{\tau_l,\tau_m}_{k-1}}{\det\Delta_k} = \frac{1}{\beta}\{\Delta^{-1}\}_{m,l}(\tau_l,\tau'_m), \quad (3.30)$$

En moyennant ensuite sur toutes les configurations explorées par le Monte Carlo, on obtient

$$\mathbf{G}_{l,m}(\tau) = -\frac{1}{\beta}\left\langle\sum_{i,j}^{k}\{\Delta^{-1}\}_{l,m}(\tau_i-\tau'_j)\delta^{\circlearrowleft}(\tau,\tau_i-\tau'_j)\right\rangle_{\text{M. C.}}, \quad (3.31)$$

avec

$$\delta^{\circlearrowleft}(\tau,\tau') = \begin{cases}\delta(\tau-\tau') & \text{, si } \tau>\tau' \\ -\delta(\tau-\tau-\beta) & \text{, si } \tau'>\tau\end{cases}. \quad (3.32)$$

À partir d'une configuration à k segments, on est en mesure d'évaluer la fonction de Green pour k^2 (k étant le nombre de segments) temps différents. Cette mesure implique une discrétisation de la fonction de Green en temps, ce qui nécessite une attention particulière pour reconstruire le comportement aux hautes fréquences lors d'une transformée de Fourier. On pourrait privilégier la mesure de $\mathbf{G}$ en fréquences en faisant une transformée de Fourier directement dans le Monte Carlo

$$\mathbf{G}_{l,m}(\mathrm{i}\omega_n) = -\frac{1}{\beta}\left\langle\sum_{i,j}^{k}\{\Delta^{-1}\}_{l,m}(\tau_i-\tau'_j)\exp(\mathrm{i}\omega_n(\tau_i-\tau'_j))\right\rangle_{\text{M. C.}}, \quad (3.33)$$

mais la somme sur toutes les fréquences rallonge énormément le calcul, même en sauvegardant le calcul des ω_n. Donc dans un but de performance et de rapidité, on préfère augmenter

le nombre de points de la fonction de Green en temps et effectuer la mesure en temps.

La fonction de Green n'est pas la seule observable qu'il faut extraire du Monte Carlo. En effet, pour le calcule de l'énergie en DMFT, le terme d'énergie d'interaction $\langle \sum_{l<m} \mathrm{U}_{l,m} \hat{n}_l \hat{n}_m \rangle_{\mathrm{T}}$ (équation (2.67)) est nécessaire. Ce terme est directement lié à la double occupation $\langle \sum_{l<m} \hat{n}_l \hat{n}_m \rangle_{\mathrm{T}}$ qui est extraite de la simulation. La mesure précise du nombre d'électrons par orbitale est aussi directement obtenue durant la simulation.

3.1.5 Pour aller plus loin

L'algorithme de ce code est maintenant bien connu et se répand de plus en plus dans la communauté (exemple pour le cérium : [79]). Un ensemble de raffinements est possible comme la mesure de la fonction de Green sur une base orthonormée de polynômes de Legendre [80] ou encore la mesure directe de l'énergie propre, combinée ou non avec le développement en polynômes de Legendre [81, 82].

Une étude récente améliore considérablement le bruit obtenu sur la fonction de Green mais cette amélioration a un coup de calcul élevé [83]. Ces raffinements, bien que pouvant s'avérer très utiles, sont majoritairement plus lourds d'un point de vue calcul. Comme le but de ce travail est l'étude en température de transitions de phases, il est important de garder un bon rapport précision/temps de calcul aussi bien sur la fonction de Green que l'énergie.

Une simplification majeure valide dans une grande majorité d'études est le cas où la fonction d'hybridation est diagonale : elle ne mélange pas les orbitales. Dans cette situation, le déterminant se transforme en un produit de déterminants :

$$\det \Delta = \prod_{l \in \text{orbitales}} \det \Delta_l. \tag{3.34}$$

Dans notre étude sans couplage spin-orbite, cette hypothèse est vraie et sera donc utilisée.

3.2 Programmation

Aujourd'hui, différentes bibliothèques d'algorithmes proposent un résolveur comme celui développé dans ce chapitre, comme ALPS [71] ou TRIQS [84]. Pourtant, il a été choisi d'écrire notre propre code pour plusieurs raisons :

1. Au début de cette thèse, aucun code n'était public et simplement utilisable.
2. Mauvaise maîtrise du code pour y apporter des modifications.
3. L'optimisation informatique et la rapidité du code.
4. L'interface des codes est mauvaise.
5. La compilation des dépendances peut s'avérer délicate.
6. Le langage utilisé n'est pas compatible directement avec le code DFT/DMFT.

7. Les bibliothèques peuvent posséder une licence copyright.

Ainsi, en écrivant entièrement notre code, nous pouvons adapter d'une part l'écriture du code au langage de programmation et d'autre part les interfaces à nos besoins par rapport au code DFT (Abinit) existant. Chaque ligne de code est maîtrisée dans le but d'y apporter des modifications mineures et majeures du code. Il est en outre possible de le tester sur les nouveaux moyens de calculs. Quelques fonctionnalités ont de plus été rajoutées comme la possibilité d'obtenir un film d'un court temps de simulation, d'opérer des opérations en double pour maîtriser les erreurs numériques et algorithmiques ou encore sonder les statistiques et corrélations du système.

Le code DFT que nous utilisons, Abinit [8], écrit en Fortran90, contiendra dans une version prévue un code complet pour réaliser des simulations DFT+DMFT avec un résolveur performant.

Cette section a pour but de rassembler les méthodes et astuces qui ont été utilisées dans la phase d'implantation du code mais aussi d'ouvrir la voie sur d'autres possibilités d'amélioration qui n'ont pas encore pu être réalisées. En particulier, les accélérateurs ou coprocesseurs de calculs sont de plus en plus facilement utilisables moyennant un coût potentiellement faible de mise en œuvre. Ils ouvrent la porte de la programmation hybride combinant à la fois MPI (Message Passing Interface) pour la mémoire distribuée, OpenMP pour la mémoire partagée, et cuda/OpenACC pour les coprocesseurs.

Avant de rentrer dans les moyens mis en œuvre, nous verrons dans un premier temps comment contourner les problèmes de la discrétisation, puis les algorithmes d'accélération de calcul seront présentés pour les parties coûteuses en opérations. Enfin, une comparaison des différentes façons de paralléliser un code sera présentée.

3.2.1 Transformée de Fourier

On se place dans la représentation de Matsubara (2.4). On souhaite pouvoir réaliser des transformées de Fourier permettant de passer de l'espace des temps imaginaires τ à l'espace des fréquences ω et *vice versa* selon les équations (2.19) et (2.18) Dans le cadre de ce Monte Carlo, le nombre de tranches en temps peut être élevé. Or, il est préférable d'avoir autant de fréquences que de temps pour assurer une bonne description du comportement de la fonction de Green jusqu'à une fréquence maximum appelée fréquence de Niquist ω_N.

On considère pour cette partie, une fonction de Green $\mathbf{G}$ qui est anti-périodique de période β. L'anti-périodicité impose de manière générique

$$\mathbf{G}(0^+) - \mathbf{G}(0^-) = A, \tag{3.35}$$

avec $\mathbf{G}(0^-) = -\mathbf{G}(\beta^-)$. Les fonctions de Green ont de plus une asymptote dans la limite des

fréquences infinies au premier ordre :

$$\lim_{n\to+\infty} \mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n) = \frac{-\mathrm{A}}{\mathrm{i}\omega_n} = \mathrm{i}\frac{\mathrm{A}}{\omega_n}. \tag{3.36}$$

On peut vérifier que le A des équations (3.36) et (3.35) est le même en écrivant explicitement la transformée de Fourier.

Transformée directe

La transformée directe permet de passer des temps imaginaires aux fréquences. Sachant que le nombre de tranches en temps est fini, et que par conséquent la description en fréquence n'est possible que jusqu'à la fréquence de Niquist, on réalise un développement limité quand $\mathrm{i}\omega_n \to +\infty$ pour accéder à la fonction de Green à hautes fréquences. La transformée est définie par (2.19), $\forall n \in \mathbb{N}$

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n) &= \int_0^\beta \exp(\mathrm{i}\omega_n\tau)\mathbf{G}(\tau)\,\mathrm{d}\tau \\
&= \left[\frac{\mathbf{G}(\tau)\exp(\mathrm{i}\omega_n\tau)}{\mathrm{i}\omega_n}\right]_0^\beta - \int_0^\beta \frac{\mathbf{G}'(\tau)\exp(\mathrm{i}\omega_n\tau)}{\mathrm{i}\omega_n}\,\mathrm{d}\tau \\
&= \dots \\
&= \frac{c_1}{\mathrm{i}\omega_n} + \frac{c_2}{(\mathrm{i}\omega_n)^2} + \frac{c_3}{(\mathrm{i}\omega_n)^3} + \frac{c_4}{(\mathrm{i}\omega_n)^4} + \int_0^\beta \frac{\mathbf{G}^{(4)}(\tau)\exp(\mathrm{i}\omega_n\tau)}{(\mathrm{i}\omega_n)^4}\,\mathrm{d}\tau,
\end{aligned} \tag{3.37}$$

avec

$$\begin{aligned}
c_1 &= -(\mathbf{G}(\beta^-) + \mathbf{G}(0^+)) \\
c_2 &= +(\mathbf{G}'(\beta^-) + \mathbf{G}'(0^+)) \\
c_3 &= -(\mathbf{G}''(\beta^-) + \mathbf{G}''(0^+)) \\
c_4 &= +(\mathbf{G}'''(\beta^-) + \mathbf{G}'''(0^+)).
\end{aligned} \tag{3.38}$$

Le travail se porte donc sur le calcul de ces 4 termes c_k, $k \in \{1;2;3;4\}$. Pour le cas trivial $k = 1$, il suffit d'utiliser la relation (3.35) pour obtenir $c_1 = 1$. Dans les autres cas, on écrit le développement limité de la fonction de Green en fréquences :

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n) &= [\mathrm{i}\omega_n + \tilde{\mu} - \mathbf{\Delta}(\mathrm{i}\omega_n) - \Sigma(\mathrm{i}\omega_n)]^{-1} \\
&= \frac{1}{\mathrm{i}\omega_n}\left[1 + \frac{1}{\mathrm{i}\omega_n}(\tilde{\mu} - \mathbf{\Delta}(\mathrm{i}\omega_n) - \Sigma(\mathrm{i}\omega_n))\right]^{-1} \\
&= \frac{1}{\mathrm{i}\omega_n}\left[1 - \frac{\tilde{\mu} - \mathbf{\Delta}(\mathrm{i}\omega_n) - \Sigma(\mathrm{i}\omega_n)}{\mathrm{i}\omega_n} + \frac{(\tilde{\mu} - \mathbf{\Delta}(\mathrm{i}\omega_n) - \Sigma(\mathrm{i}\omega_n))^2}{(\mathrm{i}\omega_n)^2}\right] + o\left(\frac{1}{(\mathrm{i}\omega_n)^3}\right)
\end{aligned}$$

et en écrivant $\mathbf{\Delta}(\mathrm{i}\omega_n) \simeq \mathbf{\Delta}_1/\mathrm{i}\omega_n$ et $\Sigma(\mathrm{i}\omega_n) \simeq \Sigma_0 + \Sigma_1/\mathrm{i}\omega_n$ on obtient

$$\mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n) = \frac{1}{\mathrm{i}\omega_n} + \frac{-\tilde{\mu} + \Sigma_0}{(\mathrm{i}\omega_n)^2} + \frac{\mathbf{\Delta}_1 + \Sigma_1 + \tilde{\mu}^2 + \Sigma_0^2 - 2\tilde{\mu}\Sigma_0}{(\mathrm{i}\omega_n)^3} + o\left(\frac{1}{(\mathrm{i}\omega_n)^3}\right). \tag{3.39}$$

En utilisant les propriétés de la représentation de Matsubara, on a un autre moyen de calculer les c_k, $k \in \{1;2;3;4;\}$. Notamment, en utilisant la relation (2.3) et son extension aux dérivées suivantes [85], on obtient après calcul, pour le cas diagonal et en ne considérant que le Hamiltonien impureté $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Impureté}}$,

$$\begin{aligned}
\tilde{c}_{m,1} &= \langle\{\hat{a}_m; \hat{a}_m^\dagger\}\rangle \\
&= 1 && (3.40)\\
\tilde{c}_{m,2} &= \langle\{[\hat{a}_l; \hat{\mathcal{H}}_{\text{Impureté}}]; \hat{a}_m^\dagger\}\rangle \\
&= -\tilde{\mu}_m + \sum_{l\neq m} \mathrm{U}_{l,m}\langle\hat{n}_l\rangle && (3.41)\\
\tilde{c}_{m,3} &= \langle\{[[\hat{a}_l; \hat{\mathcal{H}}_{\text{Impureté}}]; \hat{\mathcal{H}}_{\text{Impurete}}]; \hat{a}_m^\dagger\}\rangle \\
&= \tilde{\mu}_m^2 - 2\tilde{\mu}_m \sum_{l\neq m} \mathrm{U}_{l,m}\langle\hat{n}_l\rangle + \sum_{l\neq m} \mathrm{U}_{l,m}^2\langle\hat{n}_l\rangle + \sum_{\substack{l\neq m\\ i\neq m}} \mathrm{U}_{l,m}\mathrm{U}_{i,m}\langle\hat{n}_l\hat{n}_i\rangle. && (3.42)
\end{aligned}$$

En comparant (3.39) et ((3.41) et (3.42)), on observe que les expressions des moments sont presque identiques. Il ne manque que le terme $\mathbf{\Delta}_1$ dans (3.42) puisque l'hybridation n'a pas été prise en compte dans le Hamiltonien. Finalement on obtient pour chaque orbitale m

$$\begin{aligned}
c_{m,1} &= \tilde{c}_{m,1} = 1 \\
c_{m,2} &= \tilde{c}_{m,2} = -\tilde{\mu}_m + \sum_{l\neq m} \mathrm{U}_{l,m}\langle\hat{n}_l\rangle \\
c_{m,3} &= \tilde{c}_{m,3} + \mathbf{\Delta}_1 \\
&= \tilde{\mu}_m^2 - 2\tilde{\mu}_m \sum_{l\neq m} \mathrm{U}_{l,m}\langle\hat{n}_l\rangle + \sum_{l\neq m} \mathrm{U}_{l,m}^2\langle\hat{n}_l\rangle + \sum_{\substack{l\neq m\\ i\neq m}} \mathrm{U}_{l,m}\mathrm{U}_{i,m}\langle\hat{n}_l\hat{n}_i\rangle + \mathbf{\Delta}_1.
\end{aligned}$$

Il ne reste plus qu'à traiter le terme c_4. En effet, les calculs analytiques devenant plus lourds pour ce dernier, nous le calculons numériquement. Pour se faire, une interpolation cubique (voir Annexe A page 141) de la fonction de Green en temps imaginaires est réalisée. La dérivée troisième est calculée à partir des moments de cette fonction interpolation et la formule (3.37) est utilisée. L'interpolation sert aussi, si nécessaire, à conserver le même nombre de temps que de fréquences désirées.

Transformée inverse

Il faut passer des fréquences aux temps imaginaires *via* la relation (2.18). La difficulté vient essentiellement de la divergence de la fonction de Green pour $\omega_n \to 0$. Pour effectuer la somme sur les fréquences, la partie divergente est retirée de $\mathbf{G} = 1/\mathrm{i}\omega_n + \mathrm{O}(1/(\mathrm{i}\omega_n)^2$ et est

calculée séparément :

$$\mathbf{G}(\tau) = \frac{1}{\beta}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\left[\mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n) - \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{i}\omega_n}\right]\exp(-\mathrm{i}\omega_n\tau) + \sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{i}\omega_n}, \tag{3.43}$$

avec A défini par (3.35). On utilise ensuite $1/\beta\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{A}\exp(\mathrm{i}\omega_n\tau)}{\mathrm{i}\omega_n} = \frac{\mathrm{A}}{4}$ et la propriété $\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n) = 2\mathfrak{Re}\left\{\sum_{n=0}^{+\infty}\mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n)\right\}$ pour aboutir à

$$\mathbf{G}(\tau) = \frac{2}{\beta}\mathfrak{Re}\left\{\sum_{n=-0}^{+\infty}\left[\mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n) - \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{i}\omega_n}\right]\exp(-\mathrm{i}\omega_n\tau)\right\} + \frac{\mathrm{A}}{2}. \tag{3.44}$$

Pour ces deux transformées, les fréquences/temps sont distribuées sur le plus de tâches de calcul possibles et les résultats sont communiqués à l'ensemble des tâches. On peut ainsi demander un grand nombre de fréquences sans trop impacter le temps de simulation.
Remarque : pour $\mathbf{G}$, $\mathrm{A} = 1$ alors que pour $\mathrm{F}h$, il faut déterminer A.

3.2.2 Calcul des déterminants : méthode de Sherman et Morrison

Le calcul de déterminant est numériquement très couteux, de même que l'inversion de matrices. Pour une matrice de rang n, la complexité du calcul est de l'ordre de $\mathrm{O}(k^3)$. Comme la fonction de Green $\mathbf{G}$ est directement calculée à partir de l'inverse de la matrice d'hybridation $\mathbf{\Delta}$ (équation (3.31), il est intéressant de ne travailler que sur son inverse qu'on notera $\mathrm{M} = \mathbf{\Delta}^{-1}$. Il est donc intéressant de réduire ce coût.

Les formules de Sherman et Morrison [86] permettent de calculer avec une complexité $\mathrm{O}(n^2)$ l'inverse d'une matrice dont une colonne et une ligne ont été ajoutées ou supprimées. Les indices représentent le rang des matrices. On définit

$$\mathbf{\Delta}_{k+1} = \begin{pmatrix} \mathrm{M}_k^{-1} & \mathrm{Q} \\ \mathrm{R} & \mathrm{S} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathrm{M}_{k+1} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathrm{P}} & \tilde{\mathrm{Q}} \\ \tilde{\mathrm{R}} & \tilde{\mathrm{S}} \end{pmatrix} \tag{3.45}$$

les deux matrices inverses l'une de l'autre avec Q et $\tilde{\mathrm{Q}}$ des vecteurs colonnes, R et $\tilde{\mathrm{R}}$ des vecteurs lignes, S et $\tilde{\mathrm{S}}$ des scalaires. Par définition

$$\mathbf{\Delta}_{k+1} \times \mathrm{M}_{k+1} = 1. \tag{3.46}$$

En écrivant explicitement les quatre équations découlant de cette égalité, on obtient pour calcul M_{k+1} connaissant $\mathbf{\Delta}_{k+1}$ (ajout d'un (anti-)segment)

$$\tilde{\mathrm{S}} = [\mathrm{S} - \mathrm{R} \times \mathrm{M}_k \times \mathrm{Q}]^{-1} \tag{3.47}$$

$$\tilde{\mathrm{Q}} = -\mathrm{M}_k \times \mathrm{Q} \times \tilde{\mathrm{S}} \tag{3.48}$$

$$\tilde{\mathrm{R}} = -\tilde{\mathrm{S}} \times \mathrm{R} \times \mathrm{M}_k. \tag{3.49}$$

À l'inverse, pour calculer M_k connaissant M_{k+1} (suppression d'un (anti-)segment)

$$M_k = \tilde{P} - \tilde{Q} \times \tilde{S}^{-1} \times \tilde{R}. \tag{3.50}$$

Ces équations nous donnent un moyen économique de mettre à jour les matrices de la simulation.

Le calcul des vecteurs ligne et colonne se fera au moment de calculer le rapport des déterminants qui n'est rien d'autre que $1/\tilde{S}$ pour l'ajout d'un (anti-)segment et l'inverse pour la suppression. Il est avantageux de calculer en même temps un vecteur ligne et colonne contenant tous les nouveaux couples de temps. Ces temps sont ensuite utilisés pour stocker dans une matrice identique à M_k les indices de la discrétisation en temps. Les coûts de calcul sont ainsi réduits au moment de l'évaluation de la fonction de Green qui nécessite de l'ordre de $O(n^2)$ opérations. Seulement deux accès mémoires sont nécessaires. À noter aussi qu'il n'est évidemment pas nécessaire de refaire l'évaluation d'une fonction de Green lorsque la configuration n'a pas été modifiée. En effet, il suffit de ne faire la mesure qu'une fois modifiée et de l'affecter d'un facteur multiplicatif.

Dans un premier temps, il paraît avantageux d'utiliser les routines intrinsèques au langage de programmation, ou d'avoir recours à des bibliothèques de calcul. Mais comme la taille des matrices change régulièrement, il est préférable de travailler dans des tableaux surdimensionnés pour éviter les réallocations et d'effectuer la suppression ou l'ajout de ligne/colonne en même temps que les opérations matricielles. Ainsi, plutôt que de faire appel à des routines de décalage et de calcul, les deux opérations sont faites simultanément : la nouvelle valeur est calculée et directement placée dans la bonne case mémoire. Enfin, pour limiter les calculs d'évaluation de la fonction de Green, les temps correspondants à chaque élément de matrice Δ^{-1} sont calculés en même temps que le ratio des déterminants et stockés en mémoire en simultané du calcul/décalage précédent.

Concernant les mouvements globaux, les déterminants sont calculés par la méthode de décomposition LU (voir exemple en annexe A) : si $A = LU$, alors $\det(A) = \det(LU) = \det(L) \cdot \det(U) = 1 \cdot \det(U) = \prod_i^k U_{ii}$. La décomposition LU peut aussi être utilisées pour calculer l'inverse d'une matrice donc la première opération garde une trace de ses opérations pour l'inversion des matrices.

Cependant, ces quelques petites astuces de calcul ne permettent pas de diminuer la complexité des opérations, en revanche elles l'atténuent et permettent de repousser les limites de calcul. Par exemple, sur certains cas de simulation ($\beta t = 45$ et $U/t = 4$), un facteur 2 est observé.

3.2.3 Parallélisation

Les méthodes Monte Carlo souffrent d'un bruit statistique qui ne diminue qu'en $\propto 1/\sqrt{N}$ avec N le nombre d'essais d'exploration de la chaîne de Markov. Pour réduire ce bruit, on effectuera donc le plus d'essais possibles. Heureusement, cet inconvénient est contrebalancé

par la grande capacité des méthodes Monte Carlo à être parallélisées. Possédant des accès à de grands centres de calcul (TGCC[1] / CCRT[2] / BSC-CNS[3]), nous avons tiré parti de leurs puissances de calcul. Depuis quelques années, des coprocesseurs de calcul ont vu le jour, comme les cartes graphiques et les nouveaux processeurs Intel® Xeon Phi™basés sur une architecture «Many Integrated Cores[4]» (MIC). Ces nouveautés ouvrent la voie pour du calcul intensif à moindre consommation électrique. Trois techniques de parallélisation peuvent ainsi être combinées : la parallélisation par passage de messages (MPI), la parallélisation à mémoire partagée (OpenMP) et la parallélisation sur coprocesseurs (ou accélérateurs) (openCL, cuda, OpenACC,...). Ces trois méthodes différentes ont été testées et comparées pour percevoir ce qu'il serait envisageable d'utiliser en production.

Passage de Messages (MPI)

Bien qu'elle ne soit pas toujours la plus adaptée, c'est la méthode utilisée de base pour paralléliser les codes. La raison de cette préférence vient très certainement du fait que historiquement les processeurs ne pouvaient gérer qu'une tâche de calcul simultanément. L'idée est simple : chaque processus communique avec un autre en lui envoyant un message comme illustré figure 3.4. Des opérations de groupe sont aussi disponibles. Plus les communications sont grosses et fréquentes, moins les performances sont bonnes, il faut donc les minimiser.

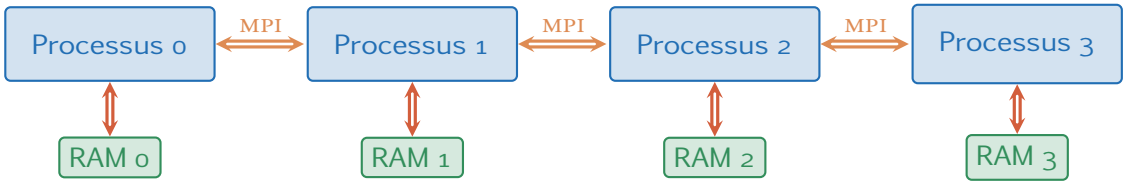


Figure 3.4 | Illustration de la programmation par passage de message. Le terme processus fait référence au nombre de taches MPI lancées et RAM (Random Access Memory) désigne la mémoire vive.

Pour paralléliser une simulation de Monte Carlo, la méthode intuitive est de lancer autant de petites simulations Monte Carlo que d'unités de calcul disponibles. Aucune communication n'est nécessaire sauf au début pour distribuer les données et en fin de calcul pour moyenner sur toutes les simulations. On définit l'efficacité par

$$\eta = \frac{T_s}{T_{\|}/\#_P}, \tag{3.51}$$

avec T_s le temps de calcul avec un processus et $T_{\|}$ le temps de calcul sur $\#_P$ processus. L'efficacité d'un calcul Monte Carlo en fonction du nombre de processus doit être presque linéaire car seulement deux communications légères sont nécessaires : une au début et une à la fin, mais aucune pendant le calcul. Une simulation sur N processus est N fois plus rapide

[1] Très Grand Centre de Calcul
[2] Centre de Calcul Recherche et Technologie
[3] Barcelona Supercomputing Center - Centro Nacional de Supercomputación
[4] nombreux cœurs integrés

qu'avec un seul processus. C'est ce qui est illustré sur la figure 3.7, comme attendu.

Mémoire partagée (OpenMP)

Dans le cas précédent, chaque processus avait sa propre mémoire de travail. Elle était privée : aucun autre processus ne pouvait y avoir accès. Dans ce paragraphe, il est question d'une parallélisation où tous les processus peuvent accéder physiquement à la même plage mémoire. On appellera *thread* ce type de processus qui est créé et détruit pendant l'exécution. Concrètement, un processus peut lancer plusieurs threads (voir figure 3.5). Le nombre de threads dépend des capacités du processeur et plus particulièrement du nombre de cœurs qu'il possède. On lance un thread par cœur.

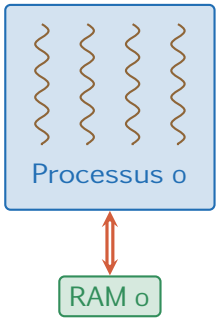


Figure 3.5 | Illustration de la programmation à mémoire partagée. Chaque vague désigne un thread assimilable à un cœur.

Dans notre cas, cette parallélisation est très proche de la précédente (MPI). La mémoire vive de calcul est partagée, accessible par tout le monde (choix du programmeur). Pour limiter les problèmes d'accès mémoire aux constantes, chaque thread a une copie lui permettant de travailler indépendamment. Au moment de lancer le Monte Carlo, les variables de données et de résultats sont donc dupliquées en autant de threads que demandés. Les threads sont créés, et chacun travaille dans la zone mémoire qui lui est attribuée. On s'attend ici aussi à une accélération presque parfaitement linéaire avec le nombre de threads. La limite du nombre de threads dépend des caractéristiques techniques des processeurs utilisés, généralement le nombre de cœurs de calcul disponibles par nœud de calcul. Par exemple : sur un processeur à quatre cœurs, un processus est lancé et quatre threads sont utilisés. Ceci est strictement équivalent en matière de performance à lancer quatre processus MPI sur ce processeur. Il est tout à fait envisageable de combiner la parallélisation à mémoire distribuée et partagée comme illustré figure 3.6. Toutefois, elle peut parfois s'avérer délicate à mettre en place, ce qui n'est pas le cas pour notre code.

Cette parallélisation n'apportant rien en matière de performance, elle n'était pas directement nécessaire pour la production. Elle a cependant permis de mettre en place des modifications du code, par rapport à la version MPI, en vue d'une parallélisation avec coprocesseur. Néanmoins, elle est fonctionnelle et toute aussi performante.

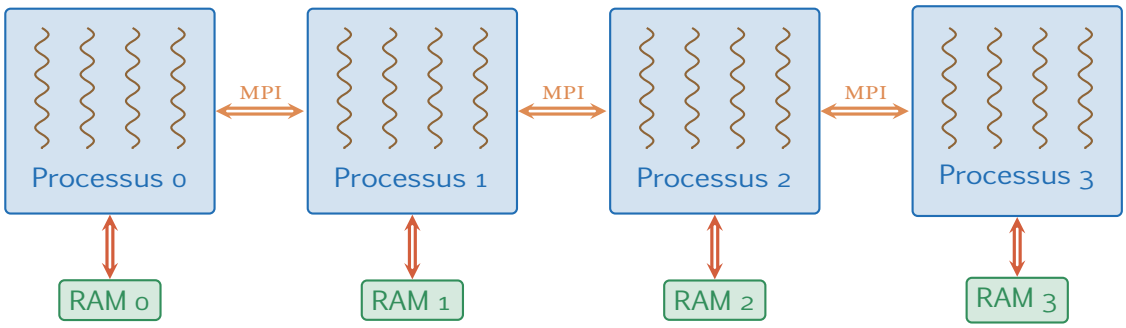


Figure 3.6 | Illustration de la programmation hybride MPI+OpenMP.

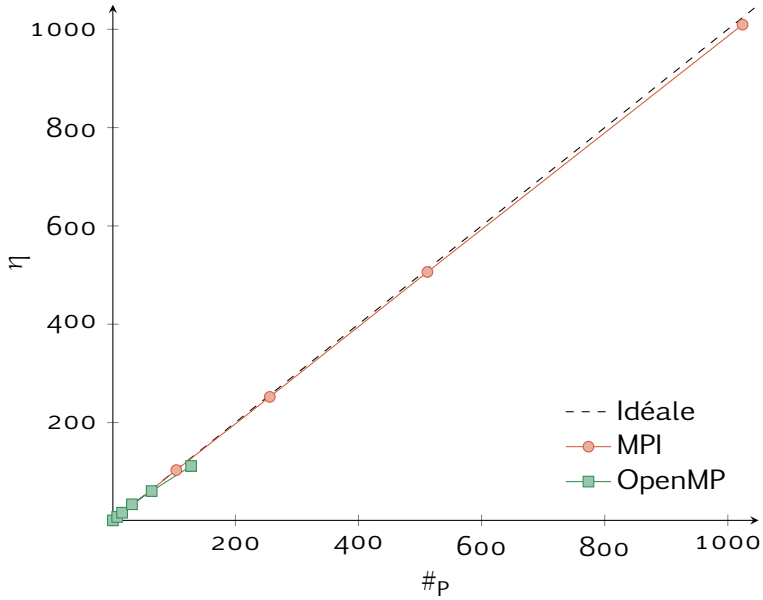


Figure 3.7 | Efficacité du code Hybrid avec une parallélisation de type mémoire distribuée ou mémoire partagée.

Coprocesseurs

Depuis quelques années maintenant, de nouveaux types de processeurs ont été développés pour accélérer les calculs. Leur but est d'effectuer sur un grand nombre de données la même opération. Par exemple, pour le calcul matriciel, la somme de vecteurs et plus généralement l'algèbre linéaire.

Cartes graphiques Un lien très étroit a été fait avec les cartes graphiques qui permettent de gérer les images d'un écran. Les opérations demandées sont justement de type algèbre linéaire, en considérant une image comme une énorme matrice. L'architecture d'un tel accélérateur est dans l'idée proche de ce qui est fait en mémoire partagée : un processeur graphique est composé de plusieurs groupes, chaque groupe dispose de petites unités de calcul arithmétiques et logiques (ALU) en grand nombre. Ainsi chaque groupe exécute une même instruction sur toutes ses ALUs, qui l'exécutent sur des données différentes. Chaque ALU peut traiter plusieurs threads de calcul, c'est la surcharge. Alors qu'un processeur normal supporte relativement mal la surcharge – car les temps de changement de thread sont relativement longs –, les processeurs graphiques gère parfaitement la surcharge. Là où on avait un thread par cœur pour les processeurs, on aura ici deux, trois ou dix threads par ALU. L'inconvénient – qui est aussi sa force – de cette architecture est que toutes les ALUs sont synchrones, par conséquent les branchements conditionnels (`if/else`, `while`, `switch`) dégradent très vite les performances. Toutes les ALUs doivent exécuter toutes les conditions, ce qui fait perdre du temps. Un autre inconvénient est la mémoire. Les processeurs graphiques ayant leur propre mémoire, il faut transférer les données de la mémoire vive (RAM) du processeur à la mémoire de la carte graphique. Or, les cartes graphiques sont branchées sur des ports dits PCI[5] express qui ont un débit beaucoup plus faible que celui entre le processeur et la mémoire vive. Il est donc recommandé de minimiser les transferts mémoires, ou bien de les réaliser tout en continuant de calculer en même temps. On parle alors de recouvrement par du calcul. La figure 3.8 illustre le principe de fonctionnement d'une carte graphique. Enfin, la programmation avec coprocesseur se combine parfaitement avec la programmation à mémoire distribuée.

Pour adapter un code processeur à un code processeur graphique, il faut donc

1. limiter les transferts mémoires,
2. avoir le moins possible de branchements conditionnels,
3. surcharger au maximum.

Le code du Monte Carlo de ce chapitre a été adapté autant que possible aux cartes graphiques en se focalisant sur le point 2), le 1) étant déjà satisfaisant, le 3) étant imposé par 5120 threads sur la carte graphique. Bien que l'idée de porter ce Monte Carlo sur carte

[5] Peripheral Component Interconnect : interconnexion de composant périphérique

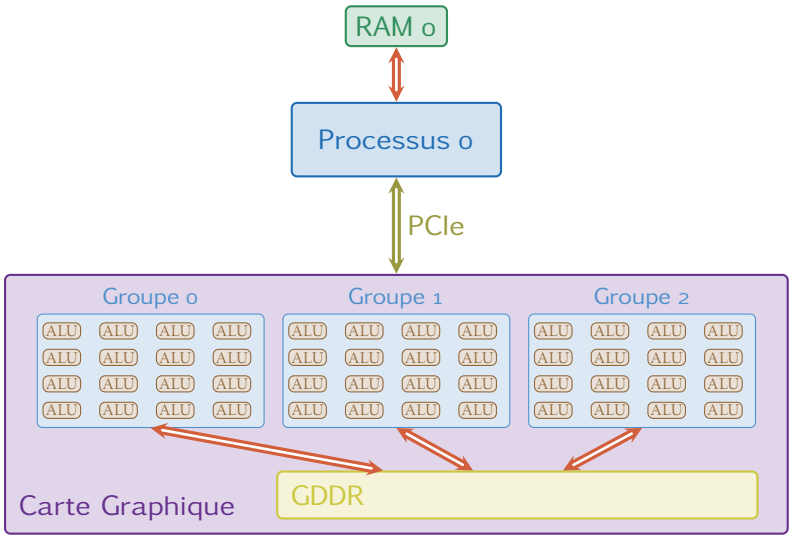


Figure 3.8 | Illustration du fonctionnement d'une carte graphique. GDDR (Graphical Double Data Rate) est la mémoire vive de la carte graphique, les ALUs sont les unités de calcul arithmétique et logique et PCIe désigne la communication PCI express entre le processus et la carte graphique.

graphique semble très intéressante, le premier frein est l'asynchronisme de toutes les simulations Monte Carlo (ordre perturbatif différent).

J'ai cependant réalisé un lourd travail pour retirer la plus grosse partie des conditions, puis un « traducteur » a écrit le code ensuite compilé pour les cartes graphiques. La traduction se fait par la compréhension de directives, ici OpenHMPP de la société CAPS. Le compilateur de directives HMPP génère du code ensuite compilable par un compilateur pour carte graphique. Dans notre cas, les cartes graphiques sont des cartes Nvidia avec deux architectures différentes appelées Fermi ou Kepler. C'est donc le langage graphique cuda (propre à Nvidia) qui est demandé au compilateur HMPP puis le code généré est compilé par le compilateur de chez Nvidia appelé nvcc. Le tableau 3.1 compare différentes simulations d'un calcul identique. On observe que sur une même architecture (Fermi) de carte, simplement en transformant trois conditions dans une portion de code utilisée très fréquemment, on gagne presque dix secondes (colonne Fermi 2 du tableau 3.1), soit dans notre cas presque un quart de temps de simulation par rapport à la simulation Fermi 1. Ceci montre l'importance de ne pas utiliser de tests conditionnels dans les algorithmes supposés tourner sur carte graphique. En changeant cette fois d'architecture (Kepler), dix secondes sont encore gagnées, soit un tiers de temps par rapport à la simulation précédente (Fermi 2), sans rien changer au code. Effectivement, les constructeurs améliorent considérablement les caractéristiques de leurs produits afin d'améliorer les performances des codes non adaptés à première vue aux calculs sur cartes graphiques.

En comparant la meilleure simulation sur carte graphique (Kepler) au temps de calcul sur un processeur Intel® Xeon® X5560 @ 2.80GHz, une accélération d'au mieux deux est obtenue. Cela signifie que la simulation entière tourne en deux fois moins de temps qu'en séquentiel. Pour améliorer encore ces temps, il faudrait supprimer les branchements condi-

	Xeon® X5560	Fermi 1	Fermi 2	Kepler 1	Xeon Phi™ 64	Xeon Phi™ 1024
Temps (s)	51	45	36	21	11	5
Accélération	1	1.13	1.41	2.42	4.63	10.2

Table 3.1 | Comparaison des temps d'une même simulation sur plusieurs architectures. L'accélération est calculée simplement par le rapport des temps de la simulation séquentielle par le temps de la simulation sur coprocesseur. Le calcul séquentiel de référence est fait sur un Xeon® X5560 @ 2.80 GHz. Fermi 1 est une simulation sur carte graphique Nvidia avec plus de branchements conditionnels que Fermi 2. Kepler est une des cartes graphiques les plus récentes de Nvidia. Enfin deux simulations, une avec 64 et une avec 1024 threads, sont faites sur le même Intel® Xeon Phi™.

tionnels restants.

Many Integrated Cores La réponse d'Intel® à Nvidia et ses cartes graphiques est le MIC. Le nom de ce coprocesseur est le Xeon Phi™qui est une carte branchée en PCI express (comme les cartes graphiques) et qui contient des cœurs de calcul (64 sur ceux utilisés) ayant la même architecture que les processeurs usuels (x86). Il n'y a donc pas besoin de traduire le code dans un autre langage. Le compilateur de chez Intel® se charge de traduire les directives OpenMP. Néanmoins, ces cœurs sont simplifiés et calculent moins vite qu'un processeur normal. Ils ont la capacité de pouvoir traiter beaucoup de threads en même temps et d'effectuer très efficacement les calculs vectoriels : chaque cœur a une unité de calculs vectoriels qui permet de réaliser une opération sur plusieurs données en même temps comme les additions de vecteurs, les produits scalaires,...). Ces MICs, moins sensibles aux branchements conditionnels, n'améliorent les performances que si de nombreux calculs vectoriels sont présents. Comme on le voit sur le tableau 3.1, il faut bien surcharger un MIC pour avoir un temps optimal. Sur 64 threads (1 par cœurs) le temps de calcul n'est pas optimal alors qu'à partir de 1024 le temps de simulation est plafonné : on obtient le même temps pour plus de threads.

En conclusion, ce sont les MICs qui apparaissent comme les plus efficaces et donc prometteurs pour notre Monte Carlo, malgré le fait que les cartes graphiques restent les coprocesseurs les plus communs dans les supercalculateurs. Dernière remarque, ces coprocesseurs étant faits pour des calculs vectoriels, matriciels, l'accélération constatée augmente avec l'ordre en perturbation du problème, mais faiblement. Pour un MIC avec 1024 threads on passe de $\sim \times 10$ à $\sim \times 12$ pour un ordre perturbatif moyen variant de 14 à 27. Ceci montre que plus les matrices sont grosses et plus les calculs sont faits efficacement sur ces accélérateurs.

3.3 Validation sur le modèle de Hubbard

Dans cette section, une étude simple du modèle de Hubbard paramagnétique à une bande à moitié remplie servira de cas test pour valider l'écriture de notre code que nous appellerons

Hybrid dans la suite. On prendra un réseau de Bethe en dimension infinie et on comparera nos résultats à ceux de la littérature. La validation du code lui-même sera faite par comparaison avec les travaux de E. Gull [68]. On se servira ensuite de la revue [5] qui rassemble entre autres les résultats de [87–91] pour les aspects physiques (le lecteur fera attention aux conventions : $D = 2t = 1$ dans ces articles). Tous les calculs présentés ci-dessous sont donnés à convergence de la boucle auto-cohérente (fig 2.4) de la DMFT.

3.3.1 Réseau de Bethe

Le réseau de Bethe [92] est illustré sur la figure 3.9. Chaque site a d voisins. Comme il a été mentionné dans la partie introductive à la DMFT (voir 2.3.3 page 36), le modèle de Hubbard devient exact dans la limite de la dimension infinie. Ceci se traduit ici par $d \to \infty$: chaque site a une infinité de sites voisins.

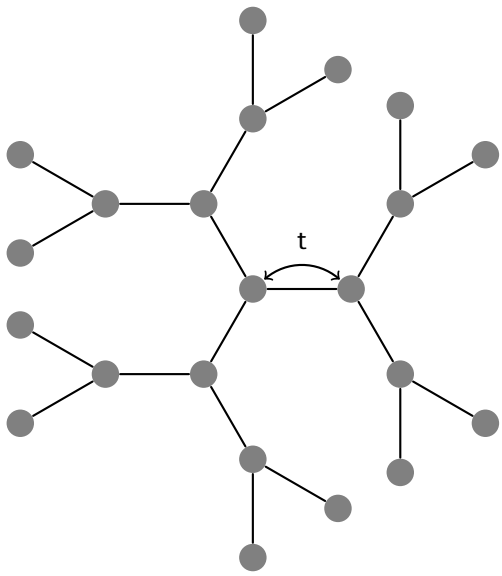


Figure 3.9 | Réseau de Bethe dans le cas $d = 3$.

On peut montrer [90] que dans ce cas particulier, la densité d'états se met sous la forme

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi t^2}\sqrt{4t^2 - \varepsilon^2} \\ &= \frac{2}{\pi D}\sqrt{1 - (\varepsilon/D)^2}, \end{aligned} \tag{3.52}$$

un demi-cercle (ellipse) de rayon $D = 2t$, autrement appelé demi largeur de bande (figure 3.10), avec t le paramètre de saut du modèle de Hubbard en ne gardant que les sauts entre premiers voisins.

On utilise ensuite l'équation (2.56) pour calculer la fonction de Green locale du sys-

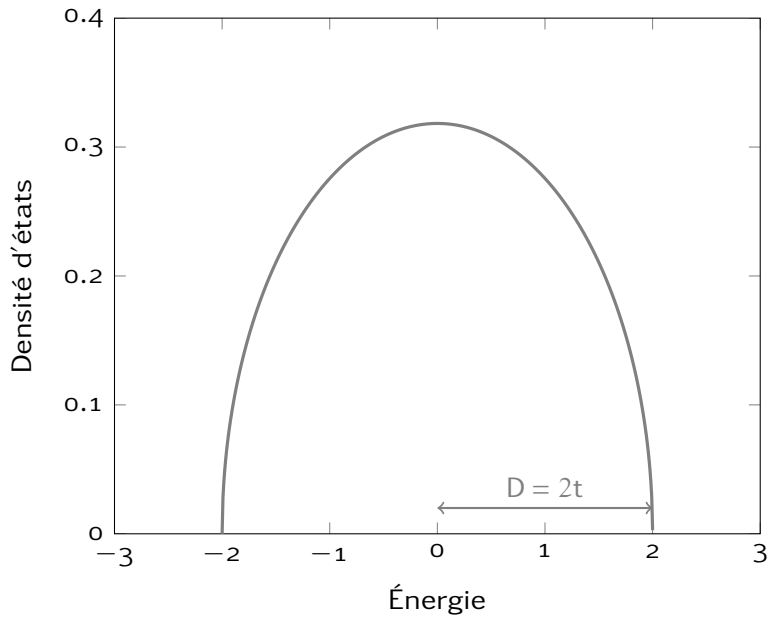


FIGURE 3.10 | Densité d'états pour le modèle de Hubbard sur un réseau de Bethe à demi remplissage avec $t = 1$.

tème [5]

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{\mathrm{loc}}(\mathrm{i}\omega_n) &= \tilde{D}[\zeta = \mathrm{i}\omega_n + \tilde{\mu} - \Sigma(\mathrm{i}\omega_n)] \\ &= \frac{\zeta - s\sqrt{\zeta^2 - 4t^2}}{2t^2} \\ &= \frac{2}{\zeta + s\sqrt{\zeta^2 - 4t^2}} \end{aligned} \tag{3.53}$$

avec $s = \mathrm{sgn}(\mathrm{Im}\,\zeta)$, dans le cas paramagnétique.

Dans la suite, on renormalisera toutes les grandeurs assimilables à des énergies par le facteur t.

3.3.2 Fonction de Green et self-énergie

Nous comparons les résultats de nos simulations avec un code Monte Carlo identique écrit par E. Gull [68]. Les fonctions de Green étant directement calculées lors de la simulation, nous nous assurons d'abord de la cohérence de ces dernières. Puis dans un deuxième temps, nous comparons les self-énergies obtenues suite à l'équation de Dyson (2.24).

Fonctions de Green

La première validation du code passe par la comparaison avec un autre résolveur du modèle d'Anderson (2.49). La figure 3.11 compare notre résultat à celui obtenu avec un Monte Carlo Hirsch-Fye [66]. On se place à relativement haute température pour que ce dernier ne souffre pas trop de sa discrétisation en tranches de temps imaginaire. Un très bon accord des fonctions de Green (figure 3.11) vient valider notre implantation du code. Le

nombre d'électrons est directement extrait de $G(\tau)$ puisque $\hat{\mathbf{G}}(\tau) = -\mathcal{T}_\tau \hat{a}(\tau)\hat{a}^\dagger(0)$ (2.5) par $\hat{n} = \mathbf{G}(\tau \to 0^-) = 1 + \mathbf{G}(\tau \to 0^+)$. On trouve ici qu'il vaut 0.5 pour chaque fonction de Green soit un électron au total (une bande avec un électron réparti à moitié en spin up et spin down).

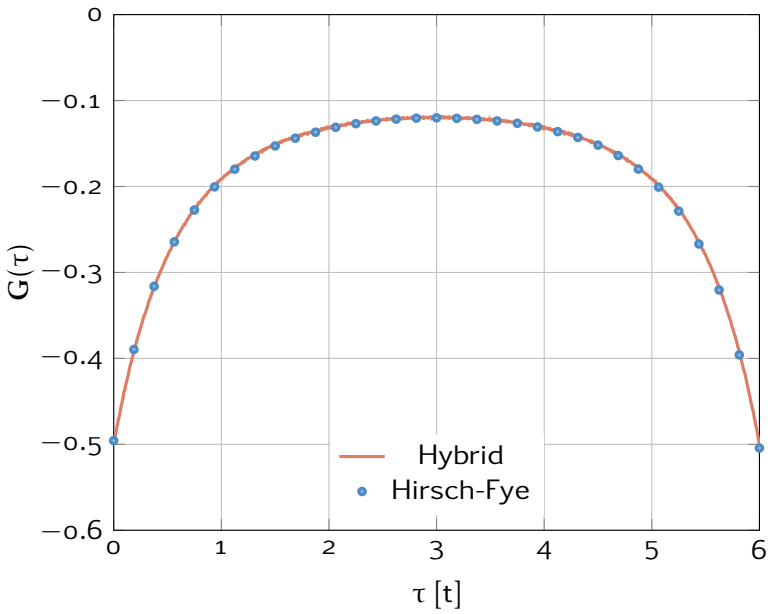


Figure 3.11 | Comparaison des fonctions de Green obtenues pour $U/t = 3$ et $\beta t = 6$. La faible différence est due à la discrétisation (points bleus) dans le calcul Hirsch-Fye. Cette différence diminue avec l'augmentation du nombre de points.

On peut également constater sur la figure 3.12 l'accélération remarquable (×750) d'un calcul avec notre code Hybrid comparé à la méthode Hirsch-Fye lorsqu'elle est correctement convergée suivant le paramètre L.

On compare maintenant les fonctions de Green pour la fréquence de Matsubara $\omega_0 = 2\pi/\beta$ pour différentes valeurs de $\beta t = 10, \ldots, 50$ par pas de 5. On prend $U/t = 4$ à l'instar de Gull [68], avec qui les résultats vont être comparés. Dans cet article, chaque itération DMFT durait 7H sur un processeur Opteron ayant une fréquence de 1800 MHz. Nous utilisons un processeur Intel® Xeon® X5650 @ 2.67 GHz. Pour reproduire les résultats de Gull, une itération devrait tourner en un peu moins de 5H. En utilisant la parallélisation MPI, le temps devrait chuter à 24 minutes sur 12 processus, ce qui correspondrait à 10^{11} pas dans Hybrid. Une telle précision n'étant pas requise ici, nous ferons seulement 10^8 pas répartis sur les 12 processus pour une durée moyenne de 15 secondes par itération. Le résultat est donné sur la figure 3.13. Ici aussi les résultats sont en très bon accord, ce qui continue de valider notre code.

Enfin, comme l'énergie sera utilisée par la suite pour l'étude du cérium, nous nous assurons qu'elle aussi est en bon accord avec les calculs de Gull [68]. Nous comparons tout d'abord l'énergie potentielle qui est l'énergie d'interaction $\varepsilon_{\text{pot}} = U\langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle$. La figure 3.14a montre l'énergie potentielle pour différentes températures pour une valeur de $U/t = 4$. Mal-

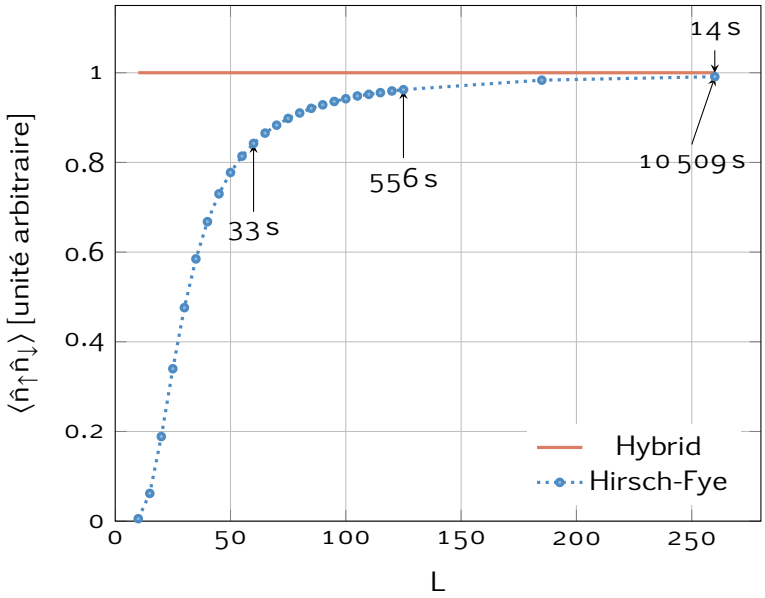


FIGURE 3.12 | Comparaison de la double occupation obtenue pour $U/t = 6\sqrt{2}$ et $\beta t = 30/\sqrt{2}$. Le temps Hybrid est obtenue avec la première implantation sans optimisation avec 10^7 pas et seulement 10^5 pour Hirsch-Fye. Le bruit statistique est dans les deux cas inférieurs au pourcent.

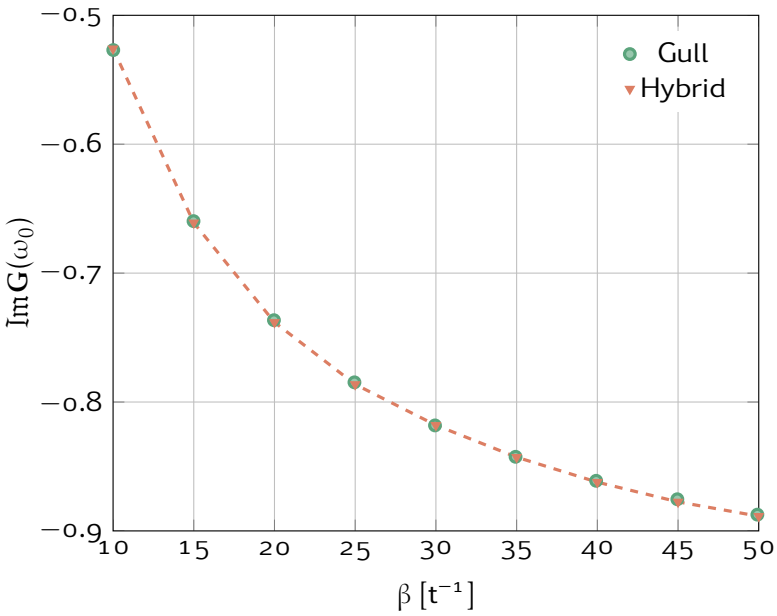
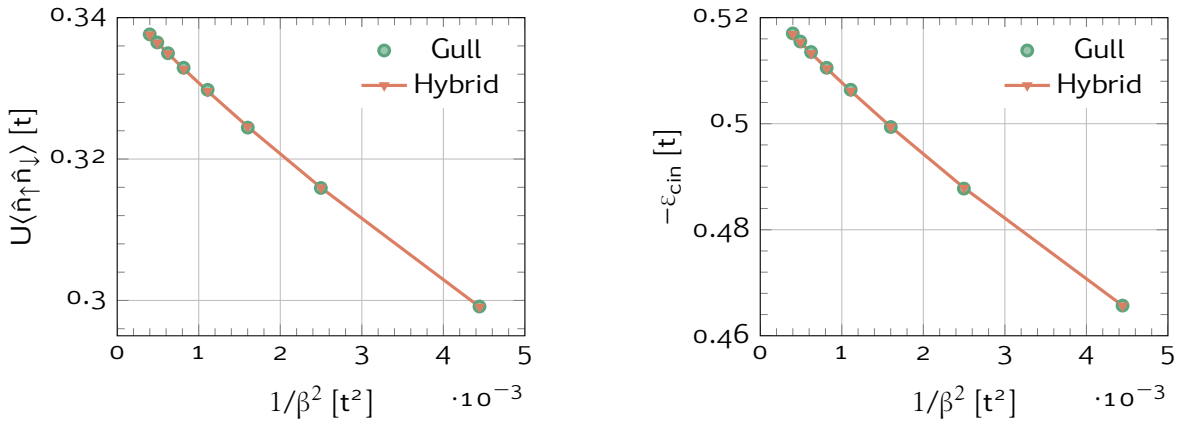


FIGURE 3.13 | Partie imaginaire de $\mathbf{G}(i\omega_n)$ pour la plus petite fréquence de Matsubara $\omega_0 = 2\pi/\beta$ pour différentes valeurs de température β et $U/t = 4$, comparée avec Gull et al. [68]

gré le bruit stochastique, les deux simulations donnent des résultats en très bon accord. L'énergie cinétique est, quant à elle, calculée par

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\text{cin}} &= \langle \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle \\
&= -\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \mathbf{G}(\mathbf{k}, \tau \to 0^{-}) \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{k} \frac{1}{\beta} \sum_{\mathrm{i}\omega_n = -\infty}^{+\infty} \mathbf{G}(\mathbf{k}, \mathrm{i}\omega_n) \exp(+\mathrm{i}\omega_n 0^{+}) \\
&= \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon D(\varepsilon) \times 2\Re\mathfrak{e} \left[\sum_{n=0}^{+\infty} \mathbf{G}(\varepsilon, \mathrm{i}\omega_n) - \frac{1}{\mathrm{i}\omega_n} \right] \mathrm{d}\varepsilon + \frac{1}{2},
\end{aligned} \tag{3.54}$$

en utilisant comme pour la transformée de Fourier directe $1/\beta \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(\mathrm{i}\omega_n 0^{+})}{\mathrm{i}\omega_n} = \frac{1}{4}$ et $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n) = 2\Re\mathfrak{e}\left\{\sum_{n=0}^{+\infty} \mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n)\right\}$. L'intégrale est ensuite évaluée numériquement par la méthode des rectangles, des trapèzes, de Simpson ou de Gauss d'ordre 3. Après comparaison, c'est la méthode de Gauss d'ordre 3 [93, 94] qui a été utilisée car elle converge beaucoup plus rapidement que les autres méthodes (le nombre de points d'évaluation de la fonction à intégrer est réduit). En ce qui concerne l'énergie d'interaction, la figure 3.14b montre, elle aussi, une bonne reproduction des résultats de Gull.



(a) Énergie potentielle $U\langle \hat{n}_{\uparrow} \hat{n}_{\downarrow} \rangle$ pour $U/t = 4$

(b) Énergie cinétique (3.54) pour $U/t = 4$

Figure 3.14 | Comparaison des énergies potentielles (a) et cinétique (b) avec Gull et al. [68]

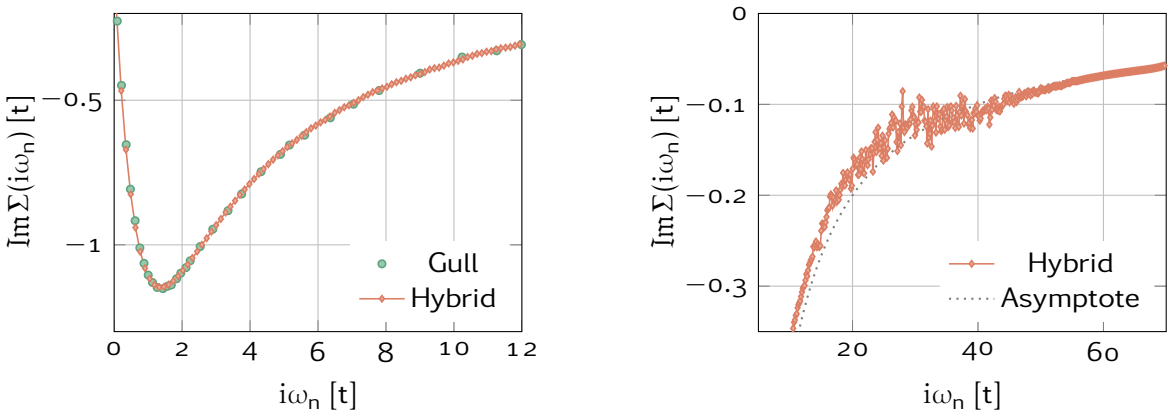
Self-énergie

La self-énergie est très sensible au bruit numérique (et stochastique). Elle est calculée par l'équation de Dyson (2.24) qui relie Σ avec les inverses de $\mathbf{G}$ et $\mathcal{G}_0$, ce qui amplifie le bruit. Sans raffinement particulier, nous comparons simplement les self-énergies avec les résultats de Gull [68]. Tout d'abord aux basses fréquences, figure 3.15a, le comportement est régulier

et les valeurs de sa partie imaginaire sont peu bruitées. Le bruit statistique ne commence à se voir que pour $\omega_n/t \simeq 15$. En revanche, pour les plus hautes fréquences, figure 3.15b, on notera la présence d'une zone où le bruit est très amplifié. Cette zone correspond aux alentours de la fréquence de Niquist. Elle est définie par $\omega_N = \pi \cdot L/\beta$, avec L le nombre de points en temps qui décrivent la fonction de Green $\mathbf{G}(\tau)$. Enfin, dans le cas de la limite atomique, il est possible d'exprimer explicitement le comportement asymptotique de la self-énergie par [88]

$$\mathrm{Im}\,\Sigma(i\omega_n) \to -\frac{U^2}{4i\omega_n}, \tag{3.55}$$

Ce comportement est aussi tracé sur la figure 3.15b. Il est correctement reproduit et coïncide avec le cas particulier de la limite atomique à grandes fréquences seulement.



(a) Région aux basses fréquences de la self-énergie comparée à Gull [68].

(b) Région aux hautes fréquences de la self-énergie. L'asymptote est donnée par $-U^2/(4i\omega_n)^2$ (limite atomique).

FIGURE 3.15 | Comparaison de la self-énergie pour $U/t = 4$ et $\beta t = 45$. Le bruit est très discret pour les basses fréquences alors qu'il est amplifié autour la fréquence de Niquist $\omega_N = \pi \cdot L/\beta \sim 30$ du fait de la discrétisation en temps de $\mathbf{G}(\tau)$ et de la transformée de Fourier.

Toutes ces comparaisons valident donc l'écriture du code Hybrid qui est apte à reproduire les résultats de la littérature. Pour pousser la vérification, nous allons maintenant passer en revue quelques propriétés du modèle de Hubbard comme la transition de Mott.

3.3.3 Transition de Mott

On réalise à présent une étude sur un modèle largement étudiée dans la littérature [3, 4, 46, 76, 87, 88, 91, 95–98] et qui présente des calculs de quantités qui seront celles utilisées dans l'étude du cérium. On s'intéresse notamment aux propriétés spectrales, pour valider la description physique du système par la méthode, et aux calculs d'énergie interne et d'entropie, pour les grandeurs thermodynamiques. Les résultats présentés ici reproduisent ceux obtenus en 1994 par Rozenberg *et al.* [91] qui utilisait une autre méthode de résolution du modèle d'Anderson(2.49). Pour ne pas surcharger les figures, seuls nos calculs sont présen-

tés. Tous les résultats de l'article ne seront pas reproduits, seulement ceux mentionnés plus haut.

Fonctions spectrales

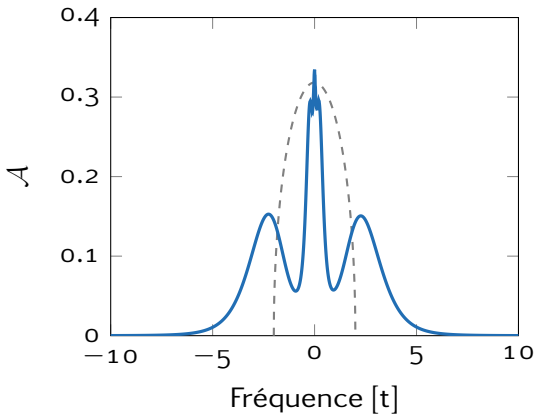
La densité d'états représente le nombre d'états disponibles pour une certaine énergie. On a, par ailleurs, vu à la section 2.1.3 que l'on peut extraire des fonctions de Green $G(\tau)$ les densités spectrales $\mathcal{A}(\omega)$. Elles représentent les excitations possibles du système : quelle doit être l'énergie d'un photon/électron pour enlever/rajouter un électron dans le système et donc sonder les états énergétiques disponibles. Dans le cas particulier d'un système non interagissant, la densité spectrale correspond à la densité d'états. On comparera donc l'apport des interactions sur les densités spectrales étudiées par rapport au cas non interagissant.

Le modèle de Hubbard est connu pour subir une transition de phase en fonction de la température $T/t = 1/\beta t$ et de la force d'interaction U/t. Cette transition est dite métal/isolant car le système passe d'un état à l'autre en faisant varier un des deux paramètres. Elle porte le nom de transition de Mott.

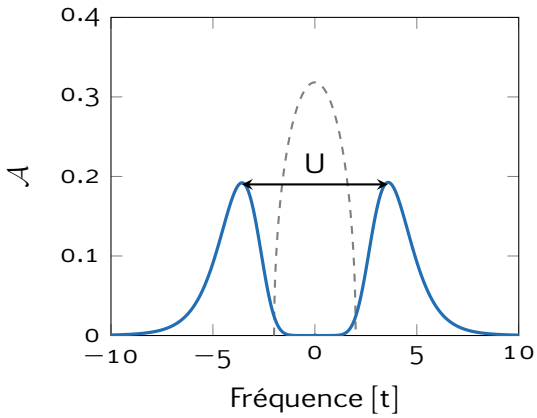
La température est maintenant fixée relativement basse ($T/t = 1/\beta t = 1/30$). La figure 3.16a montre une fonction spectrale pour $\beta t = 30$ et $U/t = 4$. Elle se compose de trois bandes dont celle du milieu beaucoup plus fine. Cette fine bande représente un pic de quasi-particule au niveau de Fermi effectif $\varepsilon_F^* = Z \cdot D$, avec Z le poids de renormalisation (2.26) du pic de quasi-particule et $D = 2t$ la demi largeur de bande. Donc, il existe des excitations qui ne coûtent pas d'énergie. Ainsi, le système se comporte comme un métal avec des électrons délocalisés. Le pic de quasi-particule est dit cohérent (temps de vie long) alors que les deux bandes supérieure et inférieure dites de Hubbard sont incohérentes (temps de vie court) et sont autour de la valeur $\pm U/2$. Ces dernières correspondent à l'apparition du caractère atomique qui est aussi visible au niveau des grandes fréquences de la self-énergie (figure 3.16c). On notera que la partie imaginaire de la self-énergie tend vers 0 comme dans le liquide Fermi et permet donc, effectivement, le calcul du facteur de renormalisation Z (2.26).

En augmentant la force d'interaction U, le système transite dans un état isolant dit isolant de Mott [33–35]. Le pic de quasi-particule sur la densité spectrale a disparu sur la figure 3.16b. Les électrons ne sont plus itinérants et le système exhibe un caractère purement atomique : les électrons sont localisés. Il ne reste que les bandes de Hubbard inférieure et supérieure, toujours centrées autour de $\pm U/2$ et espacées de U. Aucune excitation n'est possible autour du niveau de Fermi, le poids de renormalisation n'existe pas et la partie imaginaire de la self-énergie diverge pour les petites fréquences.

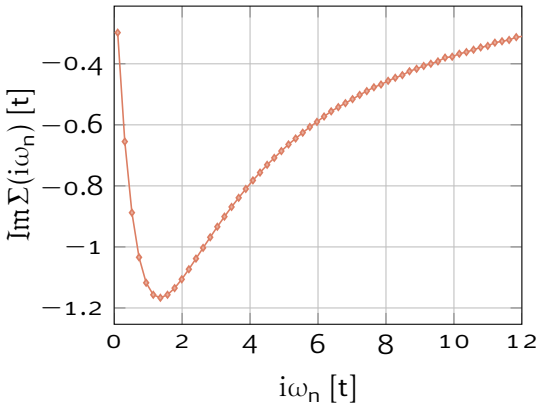
À présent que les propriétés spectrales sont correctement reproduites, nous pouvons nous intéresser aux propriétés thermodynamiques.



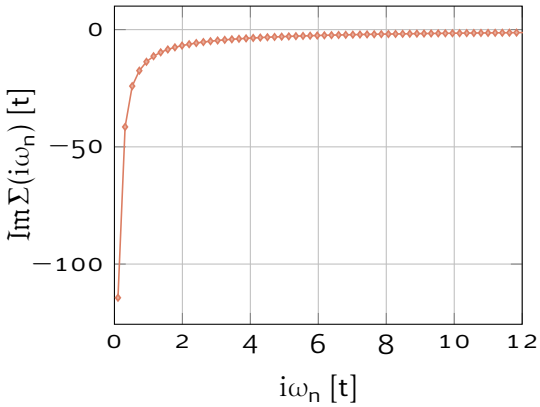
(a) Fonction spectrale de la phase métallique.



(b) Fonction spectrale de la phase isolante.



(c) Self-énergie de la phase métallique.



(d) Self-énergie de la phase isolante.

Figure 3.16 | Comparaison des densités d'états initiales (tirets gris) avec les fonctions spectrales de la phase métallique (a) et isolante (b). Les self-énergies montrent le caractère liquide de Fermi pour la phase métallique (c) et la divergence en $\mathrm{i}\omega_n \to 0$ de la phase isolante (d). Simulations faites à $\beta t = 30$ et $\mathrm{U}/t = 4$ pour la phase métallique et $\mathrm{U}/t = 8$ pour la phase isolante.

Énergie interne

On fixe la température à $T/t = 0.02$. On regarde l'effet de l'interaction U sur l'énergie interne quand on l'augmente progressivement, puis la diminue. Autrement dit, le système étant dans la phase métallique, il devient isolant puis de nouveau métallique. Le calcul de l'énergie interne ε est la somme de l'énergie cinétique ε_{cin} (3.54) et de l'énergie potentielle $\varepsilon_{pot} = U\langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle$.

La figure 3.17 présente ces trois énergies (interne, cinétique et potentielle) dans les conditions précédemment évoquées. Un cycle d'hystérésis est clairement visible entre deux valeurs de U pour les trois énergies. Ce comportement est cependant très atténué pour l'énergie interne. Par conséquence, il y a un très bon équilibre entre l'énergie interne et potentielle : la part d'énergie cinétique gagnée est perdue par l'énergie potentielle. La décroissance de l'énergie potentielle est bien reproduite en partant pour des U très faibles de 0.25U car $\langle \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow \rangle = \langle \hat{n}_\uparrow \rangle \times \langle \hat{n}_\downarrow \rangle = 0.5 \times 0.5$. À fort U, il n'y a plus d'énergie potentielle, les électrons s'évitent complètement.

Ces mêmes calculs, sur une plage de valeurs de U plus importante et à différentes températures, permettent de déterminer la zone du diagramme de phase dans laquelle il y a coexistence des deux phases. Ce diagramme est donné figure 3.18 avec en nuance de gris la différence d'énergie interne entre les deux phases trouvées. Ainsi pour une certaine température, il n'y a plus de coexistence et le système devient un mauvais métal. Ces résultats sont en accord avec la littérature [97].

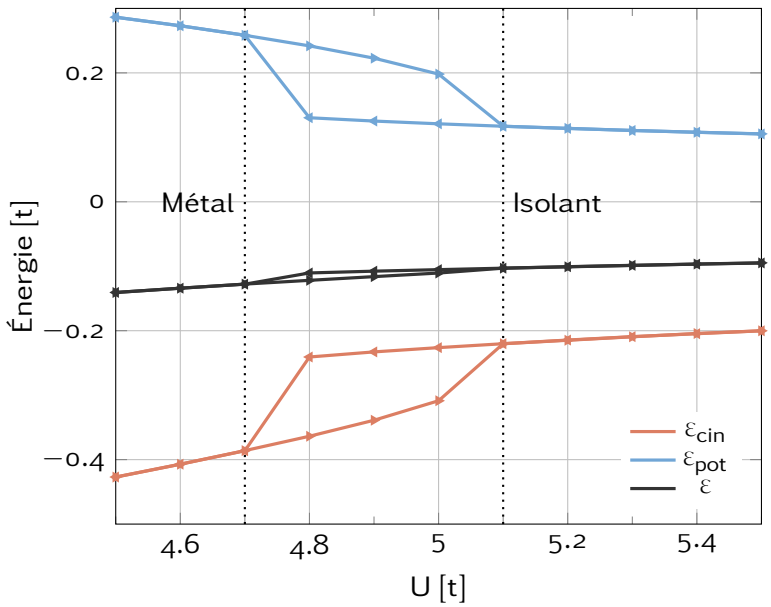


Figure 3.17 | Énergies potentielle, cinétique et interne pour $\beta t = 50$. La zone de coexistence est clairement visible. ► indique un U croissant et ◄ un U décroissant.

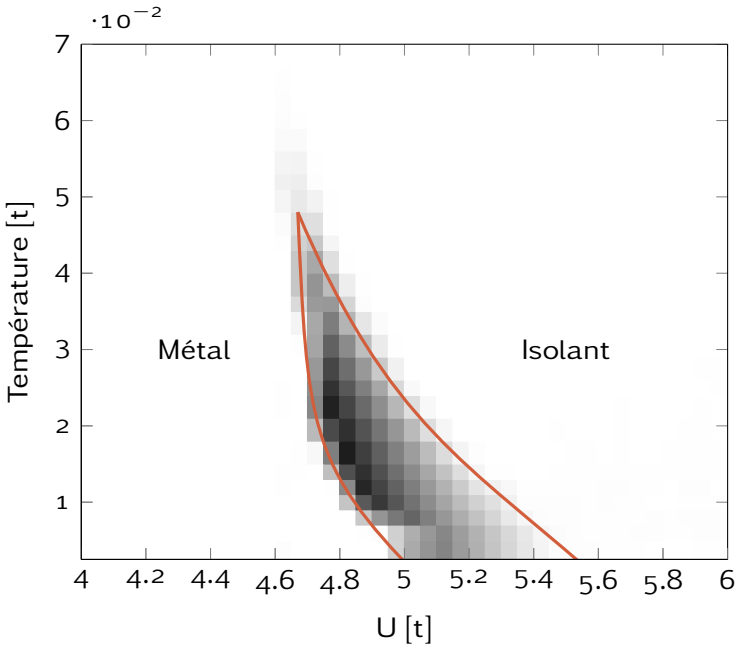


FIGURE 3.18 | Diagramme de phase du modèle de Hubbard à une bande. La zone grisée (différence d'énergie interne) délimitée par la frontière rouge représente la zone de coexistante entre les phases métallique et isolante.

Calcul de l'entropie

Pour avoir accès au diagramme de phase, l'énergie interne seule n'est pas suffisante. Il faut prendre en compte l'entropie du système S. On utilise alors le deuxième principe de la thermodynamique

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v}{T} dT$$

avec δQ l'énergie thermique échangée et C_v la capacité calorifique à volume constant. Cette expression s'intègre pour devenir

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_v}{T'} dT'. \tag{3.56}$$

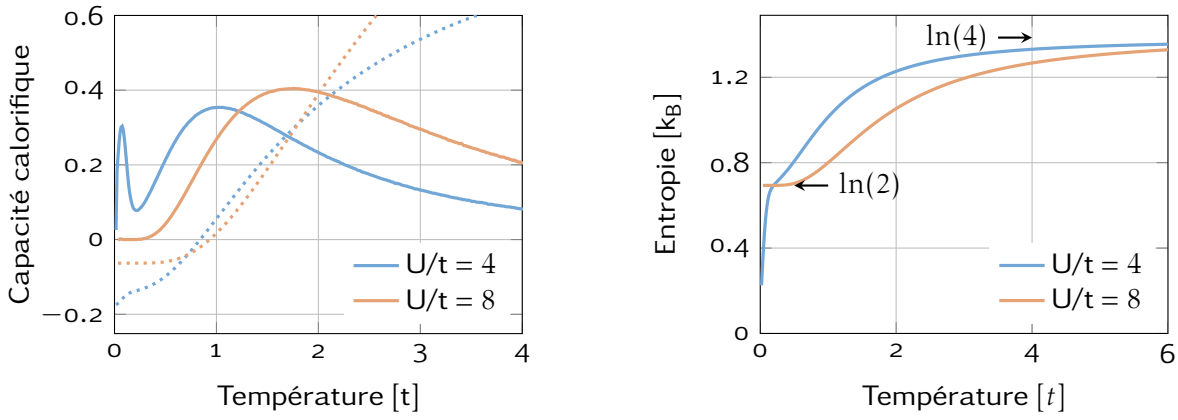
Le premier principe de la thermodynamique relie la capacité calorifique $d\varepsilon = C_v dT$ avec ε l'énergie interne pour aboutir à

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{1}{T'} \left(\frac{d\varepsilon}{dT''} \right)_{T''=T'} dT'. \tag{3.57}$$

En pratique, la capacité calorifique est calculée par différences finies et l'intégrale par une méthode numérique. L'entropie à $T = 0\,K$ est analytiquement connue [91] : elle vaut 0 pour la phase métallique et $\ln(2)$ pour la phase isolante. Enfin, pour des températures infinies l'entropie tend vers $\ln(4)$.

Les énergies internes des phases métallique (pour $U/t = 4$) et isolante (pour $U/t = 8$) sont données sur la figure 3.19a . Un comportement différent à basse température est observé pour ces deux phases. L'énergie de la phase métallique augmente de manière quadratique comme décrit par la théorie de Fermi [99, 100] alors que celle de la phase isolante est constante. La différence entre les deux énergies provient de la renormalisation du niveau de Fermi.

Sur cette même figure 3.19a sont aussi tracées les capacités calorifiques. Dans le cas $U = 4$, un comportement linéaire en fonction de la température est observé, conséquence de la théorie de Fermi. Ce comportement à basses températures est donc dû à l'existence du pic de quasi-particule. En effet, le pic de quasi-particule autorise un nombre élevé de d'excitations autour du niveau de Fermi et donc à faible énergie. Au contraire, dans la phase isolante $U = 8$, le pic de quasi-particule n'existe pas et ce comportement n'est pas observé. Enfin, dans ces deux phases et à plus haute température, un pic de la capacité calorifique est créé par l'activation thermique au niveau des bandes inférieure et supérieure de Hubbard. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Rozenberg et al. [91]. On notera comme différence la hauteur du premier pic de la capacité calorifique dans la phase métallique. Une explication possible est que comme le pic est très fin, il faut discrétiser beaucoup plus en température pour décrire correctement ses variations avec une approche de dérivation numérique. Une autre explication est aussi l'utilisation de deux méthodes différentes de résolution du modèle d'Anderson. Nous utilisons une méthode exacte au bruit près alors qu'un développement perturbatif itératif (IPT) avait été utilisé.



(a) Capacité calorifique (trait plein) et énergie interne (trait pointillé).

(b) Entropie calculée selon l'équation (3.57). Les valeurs sont indiquées à titre d'indication.

Figure 3.19 | Simulations pour la phase métallique $U/t = 4$ et la phase isolante $U/t = 8$. 10^{10} pas Monte Carlo ont été réalisés pour chaque itération DMFT pour une température variant de $T/t = 0.005$ à $T/t = 6$ par pas de 0.01.

Finalement, l'entropie est représentée sur la figure 3.19b. Comme attendu, l'entropie à haute température tend vers ln(4) pour les deux phases. Ceci indique que le caractère

métallique disparait à haute température. À une certaine température, un léger décrochage est visible, signature de la sortie du régime de Fermi. Il est donc impossible d'appliquer la théorie du liquide de Fermi au-dessus de cette température.

Ces résultats valident l'implantation de notre code Hybrid. Celui-ci peut désormais être couplé avec un code de DFT+DMFT [62]. Notre capacité à étudier les différentes quantités physiques intéressantes pour l'étude de transitions de phase est montré. Nous pouvons donc nous atteler à l'étude de la transition $\alpha \leftrightarrows \gamma$ du cérium.

Deuxième partie

Application au cérium

4 | Échec des méthodes conventionnelles pour la description du α/γ cérium

Sommaire

4.1 **Le cérium** 84
4.1.1 Diagramme de phase du cérium 84
4.1.2 Spectres de photoémission 85
4.2 **Résultats de la DFT+LDA** 87
4.2.1 Équation d'états 88
4.2.2 Densité d'états 89
4.2.3 Bilan 89
4.3 **Le cérium vu par la LDA+U** 90
4.3.1 Équation d'états 90
4.3.2 Ouverture de bande 91
4.3.3 Conclusion 91

Dans la première partie de ce manuscrit, les méthodes usuelles permettant l'étude de la structure électronique ont été expliquées. Il a notamment été évoqué le fait que la méthode DFT, bien qu'exacte, ne permet pas dans l'approche de Kohn et Sham de reproduire l'expérience dans certains systèmes comme le cérium. Une des raisons de cet échec est la présence de fortes corrélations électroniques entre les orbitales localisées – $4f$ dans le cas du cérium. Alors pour corriger l'énergie de corrélation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, un terme énergétique de Hubbard a été rajouté et traité selon deux approches, l'une étant de type champ moyen (DFT+U), l'autre de type champ moyen dynamique (DFT+DMFT). Après avoir validé notre implantation du résolveur du modèle d'impureté pour la DMFT sur le modèle de Hubbard, nous pouvons à présent nous engager dans l'étude d'un système réel tel le cérium.

Dans ce premier chapitre, nous présentons le cérium d'après l'expérience ainsi que les résultats que donnent les méthodes standard DFT dans l'approximation LDA et LDA+U. Les échecs de ces méthodes seront mis en avant par des comparaisons aux données expérimentales.

4.1 Le cérium

Les expériences sur le cérium ont commencé autour du milieu du XXe siècle [9]. Lors de ces expériences, il a été remarqué que le cérium, sous certains conditions de température et pression, change brutalement de volume, de l'ordre de 15% [101, 102]. Ce changement brutal de volume est resté un phénomène complexe à reproduire dans les études à partir des premiers principes. Par conséquent, avant de voir les améliorations apportées par les méthodes présentées en première partie, il est important de résumer les données expérimentales disponibles. Le diagramme de phase expérimental du cérium est donné afin de déterminer la région d'étude pour les futures simulations. Puis, les densités spectrales permettront de comprendre le changement qui se produit dans sa structure électronique lors du changement de volume.

4.1.1 Diagramme de phase du cérium

Le cérium est le deuxième élément chimique de la famille des lanthanides. Son numéro atomique est 58 et sa configuration électronique atomique est

$$[\mathrm{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2.$$

Il a donc ses couches $5s$, $5p$ et $4d$ pleines. Toujours dans cette vision atomique, les couches $4f$ et $5d$ ont seulement un électron chacune. Son diagramme de phase partiel est donné sur la figure 4.1. On y voit que pour des pressions de l'ordre du GPa et des températures inférieures à 500 K, le cérium existe sous trois phases différentes. La phase β de structure double hexagonale compacte (dhcp), a un moment local qui lui confère un ordre antiferromagnétique. Cette phase ne sera pas étudiée par la suite, on s'intéressera uniquement aux deux autres phases α et γ du cérium. Elles présentent toutes les deux une structure de type cubique face centrée, en revanche, elles se distinguent par une augmentation de volume de l'ordre de 15% [101, 102] entre α et γ. De plus, la phase γ présente un moment magnétique local qui lui procure une susceptibilité magnétique selon une loi de Curie-Weiss, alors que la phase α est paramagnétique de type Pauli. Le moment magnétique de la phase γ est le signe que l'électron f est plus localisé que dans la phase α. Ainsi – en excluant le model promotionnel (e.g [103–105]) réfuté par l'expérience [106–108] –, le passage d'une phase à l'autre se fait par la modification du comportement de l'électron f. Le cérium est donc un bon candidat pour étudier les effets de localisation/délocalisation électronique.

De surcroît, le volume est une des variables de l'énergie libre et peut se calculer à partir

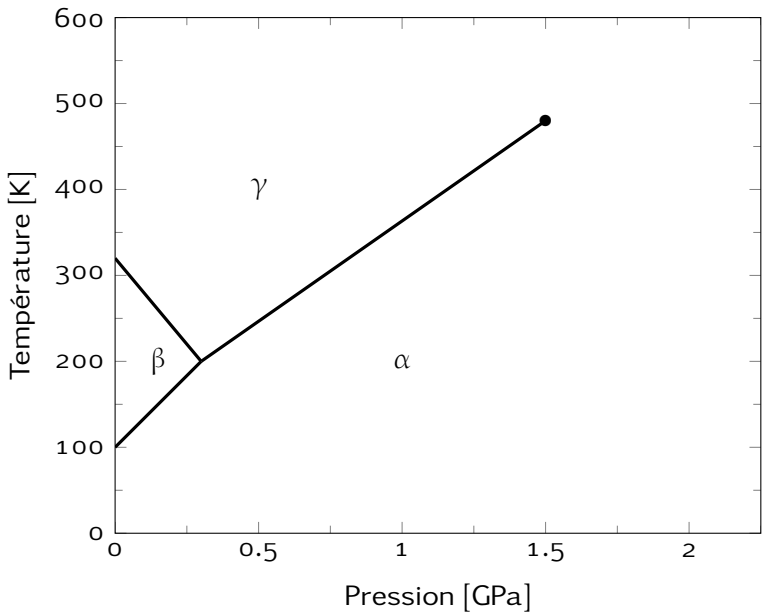


FIGURE 4.1 | Diagramme de phase expérimental du cérium d'après [10, 109].

de l'enthalpie libre G (relation de Maxwell $V = \partial G/\partial P$). Par conséquent, ce saut de volume entre les phases α et γ induit une discontinuité de la dérivée de l'enthalpie libre par rapport à la pression (le volume). Donc, la transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$ est du premier ordre. On retrouve ce comportement sur le diagramme de Clapeyron de la figure 4.2 avec la présence d'un palier à une certaine pression pour chaque température. La présence d'une chaleur latente, caractéristique des transitions du premier ordre, est bien représentée par ce palier. En outre, la zone délimitée par la courbe de coexistence et la courbe spinodale représente le domaine dans lequel coexistent les deux phases. La courbe spinodale est la limite de stabilité de l'état métastable. Et la courbe de coexistence est construite pour chaque température à partir des volumes des deux états qui ont la même pression, c'est-à-dire avec une tangente commune sur la courbe de énergie libre (relation de Maxwell $P = -\partial F/\partial V$). Ce comportement impose donc l'existence d'un double point d'inflexion sur la courbe de l'énergie libre en fonction du volume. Enfin, au dessus de 460 K, ce palier disparaît et on passe continument de la phase α à la phase γ. Le point particulier de température et pression pour lequel la transition n'existe plus est le point critique. Il est expérimentalement observé [110–112] à la température critique $T_c \approx 460\,K$ et la pression critique $P_c = 1.5\,GPa$. Il termine la ligne de transition de phase du diagramme de phase sur la figure 4.1. On s'intéressera donc à des températures inférieures à 460 K pour simuler la transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$ du cérium.

4.1.2 Spectres de photoémission

La transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$ du cérium est maintenant bien identifiée. Mais pour comprendre plus en détails les différences qui existent entre les deux phases, il est nécessaire de regarder les spectres de photoémission directe et photoémission inverse pour les électrons f. La figure 4.3 montre pour les phases α et la phase γ les spectres obtenus à 300 K. On re-

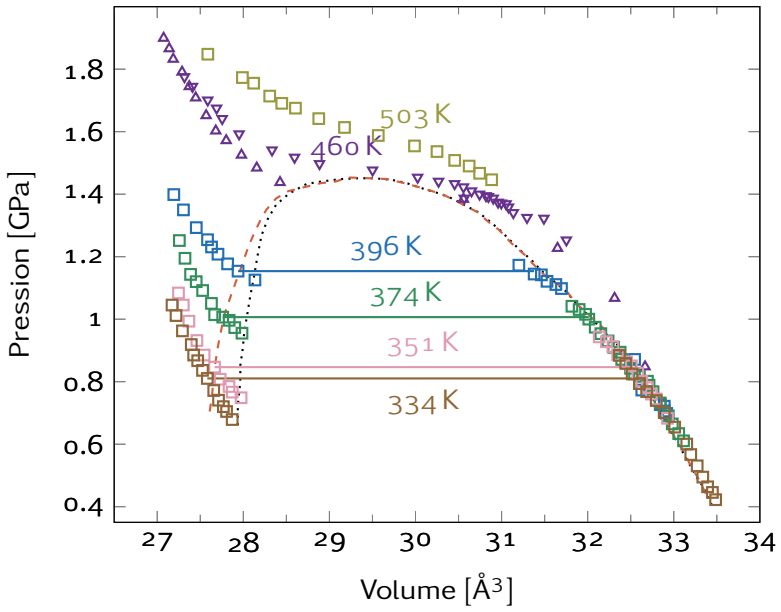


FIGURE 4.2 | Diagramme de Clapeyron du cérium pour différentes températures. Au dessus de 460 K, le saut de volume n'est plus observé en fonction de la pression. La ligne de coexistence en tiret rouge représente la région de coexistence des deux phases alors que la ligne spinodal en pointillé noir représente la limite de stabilité. D'après [109]

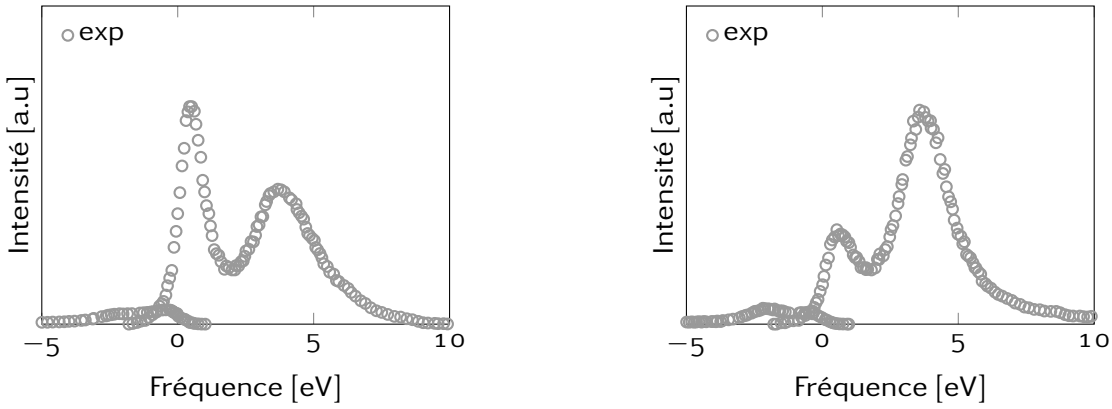
.

marque sur cette figure la présence d'une structure commune formée de trois pics, comme pour la transition de Mott. Ainsi, les deux phases possèdent une bande de Hubbard supérieure et une bande de Hubbard inférieure. Mais la différence principale qui existe entre les deux spectres est la présence d'un pic, grand et fin de quasi-particule pour la phase α. Ce dernier est quasiment inexistant pour la phase γ. Cette particularité de la phase α suggère donc un comportement métallique de type liquide de Fermi pour la phase α. Tandis que pour la phase γ, la densité d'états des électrons f est faible à l'instar des isolants de Mott (voir section 3.3.3 page 73).

Pour expliquer cette différence, deux théories ont été élaborées. La première est la transition de Mott, proposée par Johansson et al. [11] dans laquelle seule la localisation/délocalisation de l'électron f est prise en compte. L'électron f est localisé dans la phase γ et se délocalise pour devenir itinérant dans la phase α. Il s'agit donc de la même transition que pour le modèle de Hubbard. La deuxième théorie, proposée par Allen and Martin [113] et Lavagna et al. [114], est appelée « Kondo Volume Collapse[1] » (KVC). Dans ce modèle, l'électron f requiert aussi la prise en compte des couches *spd* inférieures avec lesquelles il s'hybride. Alors, dans la phase α, la forte hybridation entre la couche f et les couches *spd* conduit à une température Kondo élevée alors que dans la phase γ, l'hybridation est faible, ce qui conduit à une température Kondo faible. Une étude théorique récente [14] en lien avec une étude expérimentale [115] montre l'importance de l'hybridation. De plus, les résultats sont en bon accord qualitatif avec le KVC. Bien que l'importance des couches *spd* diffère gran-

[1] Effondrement Kondo du volume

dement entre ces deux théories, la seule connaissance des densités spectrales (figure 4.3) ne permet pas de conclure puisqu'elles sont en accord avec les deux modèles : apparition d'un pic de quasi-particule au niveau de Fermi avec des bandes de Hubbard.



(a) Spectre de la phase α.

(b) Spectre de la phase γ.

FIGURE 4.3 | Spectres expérimentaux de photoémission directe [116] et inverse [117] pour la phase α (a) et γ (b) du cérium à 300 K. La phase α se différencie de la phase γ par la présence d'un pic de quasi-particule au niveau de Fermi beaucoup plus important. La selection des transitions $4d \rightarrow 4f$ et $3d \rightarrow 4f$ par la photoémission résonnante permet d'isoler la contribution des électrons f et de diminuer la contribution de la surface.

4.2 Résultats de la DFT+LDA

Dans cette section, des calculs DFT+LDA ont été effectués afin de montrer les échecs de cette méthode pour le α/γ cérium. L'état fondamental est étudié en cherchant le volume à l'équilibre du cérium. Puis la densité d'états est analysée.

Nous utilisons le code Abinit[2] [8] comme présenté à la section 1.4 page 19. Les paramètres du calculs sont donnés ici pour les calculs DFT+LDA et resteront les mêmes pour les études suivantes. Nous prenons une grille de points $\mathbf{k}$ $10 \times 10 \times 10$ dans la première zone de Brillouin, une énergie de coupure des ondes planes de 20 Ha et un pseudopotentiel du cérium avec 2 projecteurs. Les électrons $5s^2$, $6s^2$, $5p^6$, $4f^1$ et $5d^1$ sont les électrons de valence effectivement calculés dans la DFT, les autres sont considérés comme des électrons de cœur. La boucle d'auto-cohérence est alors arrêtée sous la condition d'un résidu sur la densité inférieur à $10^{-7}\, a_0{}^{-3}$. Ces paramètres de précision et convergence de calcul permettent d'avoir une erreur due à la DFT+LDA négligeable par rapport au bruit induit par le Monte Carlo que nous utiliserons dans l'étude suivante. Ainsi tous nos calculs ont exactement les mêmes paramètres et peuvent donc être comparés. Enfin, nous imposons que le cérium est non magnétique [10], ce qui est observé expérimentalement.

[2] http://www.abinit.org

4.2.1 Équation d'états

On se place à température ambiante. On réalise des calculs d'énergie totale en LDA en fonction du volume que l'on représente sur la figure 4.4. Contrairement à l'expérience, le résultat montre un comportement parabolique autour d'un volume d'équilibre V_0 (énergie la plus basse). Aucun double point d'inflexion représentant les deux phases possibles n'est présent. De plus, ce volume est de 23.24 Å^3, soit un volume beaucoup plus petit que celui de la phase γ. En effet, le γ cérium a un volume de 34 Å^3 et est la phase expérimentale à pression nulle et température ambiante d'après les diagrammes de phase (figure 4.1) et de Clapeyron (figure 4.2) du cérium. Ici, nous observons donc le premier échec, connu, de la LDA qui sous estime le volume d'équilibre de plus de 30% par rapport au volume attendu. En supposant, malgré tout, que la LDA puisse décrire le α cérium, le volume d'équilibre reste inférieur à celui de la phase α sous pression d'environ 20%. Effectivement (figure 4.1) à une pression de l'ordre de 0.6 GPa le volume de la phase α est de 28 Å^3. Pour finir, on peut regarder le module d'élasticité isostatique B (« bulk modulus ») qui est défini comme

$$B = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{V_0} \tag{4.1}$$

Un ajustement de Birch-Murnaghan [118] autour du volume d'équilibre donne B = 60 GPa ce qui est trois fois plus que l'expérience [111].

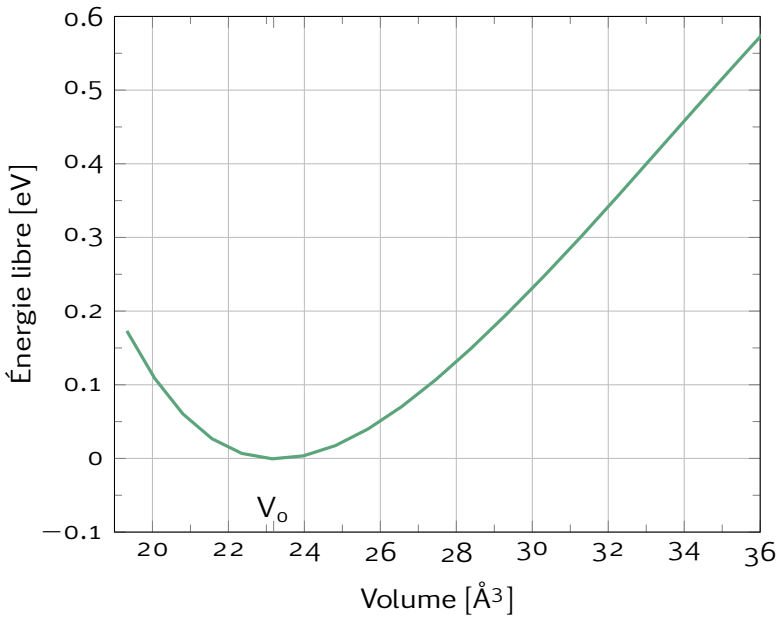


Figure 4.4 | Courbe énergie volume du cérium en DFT+LDA. Le volume d'équilibre V_0 = 23.24 Å^3 est sous estimé de 30% par rapport au volume expérimental de 34 Å^3, et aucune transition de phase n'est observée.

4.2.2 Densité d'états

Les densités d'états partielles sont tracées sur la figure 4.5. Nous rappelons que la DFT dans l'approche de Kohn et Sham n'est cependant pas conçue pour donner d'information sur les densités d'états. Le niveau de Fermi a pour énergie l'origine des énergies et est situé juste dans la bande d'électrons $4f$. Donc la prédiction de la LDA est que le cérium est un métal avec une grande densité d'états autour du niveau de Fermi pour les états $4f$. Au contraire, expérimentalement le cérium est un mauvais métal lors qu'il est dans sa phase γ puisque que le pic de quasi-particule au niveau de Fermi est très faible. Donc très peu d'excitations sont possibles. Ceci est le deuxième échec de la DFT+LDA pour la description du cérium à partir des premiers principes.

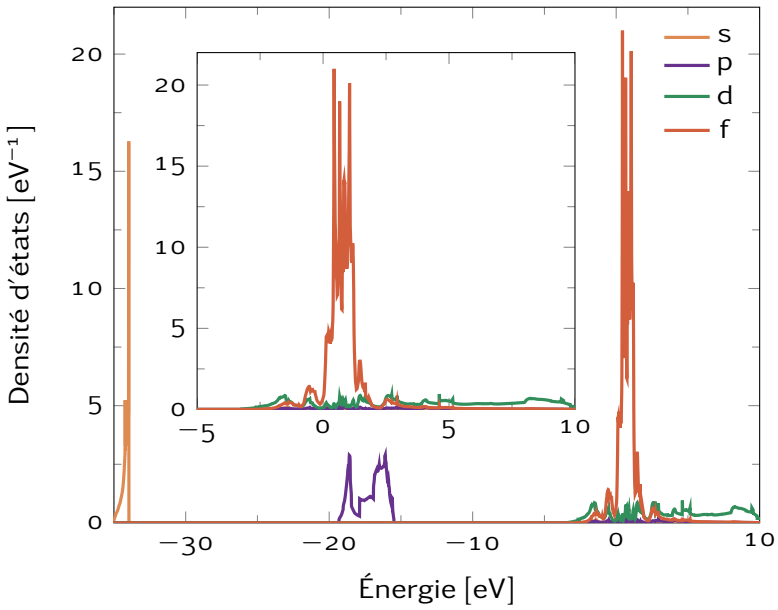


FIGURE 4.5 | Densités d'états partielles du cérium en LDA pour $V_0 = 23.24 Å^3$. Les orbitales $5s$ et $6p$ sont très basses en énergie et isolées des $4f$, $5d$ et $6s$. La densité d'états autour du niveau de Fermi des orbitales $4f$ est finie, aucune ouverture de bande n'est observée.

4.2.3 Bilan

Finalement, la DFT+LDA échoue complètement pour décrire le cérium dans les conditions normales de température et de pression. D'une part, le volume décrit est sous-estimé de 30%, d'autre part la densité d'états des électrons f est bien trop importante. Par conséquent, c'est la phase α du cérium qui semble être décrite ici. De plus, aucune transition de phase n'est observée puisqu'il n'existe aucun double point d'inflexion sur la courbe 4.4. Il est donc nécessaire d'améliorer la description du cérium avec une approche prennant en compte les fortes corrélations des orbitales $4f$ pour décrire la phase γ.

4.3 Le cérium vu par la LDA+U

La DFT seule ne permettant pas de décrire l'état fondamental du cérium, on la couple dans cette section avec l'approche champ moyen LDA+U qui rajoute des corrélations locales sur les orbitales $4f$ comme vu à la section 2.2.2 page 31. On recommence l'étude de la section précédente afin de voir les apports d'une telle approche. Pour cela, on rajoute un terme énergétique de type Hubbard (équation (2.38)) en prenant $\forall l, m$ $U_{l,m} = U = 6\,\text{eV}$ d'après [119, 120] sur les orbitales f du cérium. La valeur précise de U reste à l'heure actuel un problème. Différentes méthodes existent pour l'évaluer (e.g. [121, 122]) mais aucune ne donne rigoureusement le même résultat. Les méthodes récentes de (c)RPA (constrained Random Phase Approximation[3]) [122, 123] bien que précises sont très sensibles au schéma de calcul utilisé. La valeur que que nous choisissons[4] est la valeur utilisée dans la littérature récente [14, 15, 79, 124] sur le cérium et calculée par la LDA sous contrainte [121]. Ce point sera par ailleurs discuté au chapitre 7 page 126.

4.3.1 Équation d'états

On trace sur la figure 4.6 l'énergie en fonction du volume. Cette fois, le volume d'équilibre est très largement augmenté par rapport au calcul LDA. On passe effectivement de 23.19 Å^3 à 32.52 Å^3 comme indiqué dans le tableau récapitulatif 4.1. On s'attend donc à décrire la phase γ du cérium. En réalisant une ajustement de Birch-Murnaghan [118] sur cette équa-

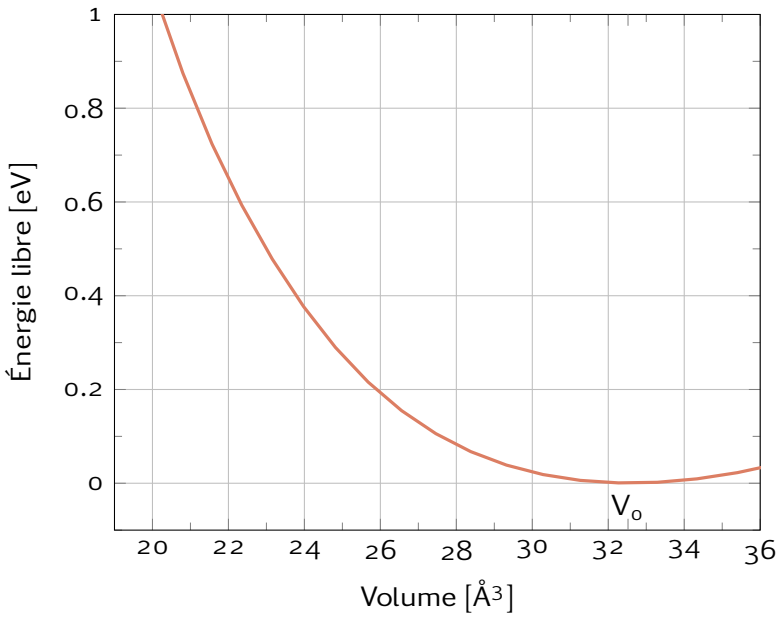


Figure 4.6 | Courbe énergie volume du cérium en LDA+U. Le volume d'équilibre V_0 = 32.52 Å^3 est sous estimé de 5% par rapport au volume expérimental de 34 Å^3. Et aucune transition de phase n'est observée.

[3] Approximation de la phase aléatoire sous contrainte
[4] à défaut de pouvoir l'obtenir nous même à partir des premiers principes.

tion d'états, on trouve un module d'élasticité isostatique B = 33 GPa. Il est donc toujours trop grand de 65% comparé à la valeur expérimentale de 20 GPa [111]. On notera également que la forme de la courbe énergie volume 4.6 a toujours un comportement parabolique sans double point d'inflexion. Ainsi, aucune transition de phase n'est prédite.

	V_0 [Å^3]	B [GPa]
LDA	23.19	60
LDA+U	32.52	33

Table 4.1 | Comparaison du volume à l'équilibre V_0 et du module d'élasticité isostatique B calculés en LDA et LDA+U pour le cérium.

4.3.2 Ouverture de bande

La DFT+U rajoute une contribution énergétique de la forme de l'équation (2.38) $\sum_{l\neq m} U_{l,m} n_l n_m$. Une pénalité énergétique est donc appliquée aux occupations fractionnaires. Si bien que malgré la répartition homogène du nombre d'électrons dans chaque orbitale en LDA, la LDA+U va tenter de remplir majoritairement les orbitales avec un nombre d'électrons proche de zéro ou de un. Dans le cas du cérium à un électron f, la LDA+U essaie donc de remplir une orbitale l de sorte que le terme $n_l n_m \simeq 1 \times 0$. Par conséquent, la LDA+U va induire spontanément du magnétisme et pour obtenir un calcul convergé, on est obligé de considérer le cérium comme polarisé. On aura donc une densité d'états par polarisation.

La figure 4.7 montre la densité d'états partielle pour chaque moment angulaire et chaque polarisation. Contrairement à la simulation DFT+LDA, une ouverture est créé autour du niveau de Fermi dans les orbitales f. Ceci est en accord avec ce que prévoit la théorie. Les orbitales $4f$ du cérium sont donc prédites ici avec un caractère isolant, comme le montre également l'expérience pour la phase γ. Bien que l'expérience prédise le cérium dans sa phase γ avec une faible densité d'états au niveau de Fermi, les propriétés spectrales ne sont pas correctement reproduites : les bandes de Hubbard ne sont pas placées aux bonnes énergies et le pic de quasi-particule n'existe pas. Enfin on remarquera que le cérium est prédit magnétique (la densité d'états n'est non nulle en dessous du niveau de Fermi que pour une seule polarisation) alors qu'il est expérimentalement paramétique de Curie-Weiss.

4.3.3 Conclusion

La LDA+U échoue elle aussi à prédire les propriétés du cérium. Au contraire de la LDA, la LDA+U prédit le cérium dans un état qui ressemble à la phase γ bien que toutes les propriétés ne soient pas toutes correctement décrites (module d'élasticité isostatique, spectre, magnétisme). Et comme en LDA, aucune transition de phase n'est visible dans cette approche.

Les méthodes usuelles de calcul à partir des premiers principes sont mis à défaut dans ce système. Une façon d'essayer d'améliorer la description du cérium serait de tester d'autres

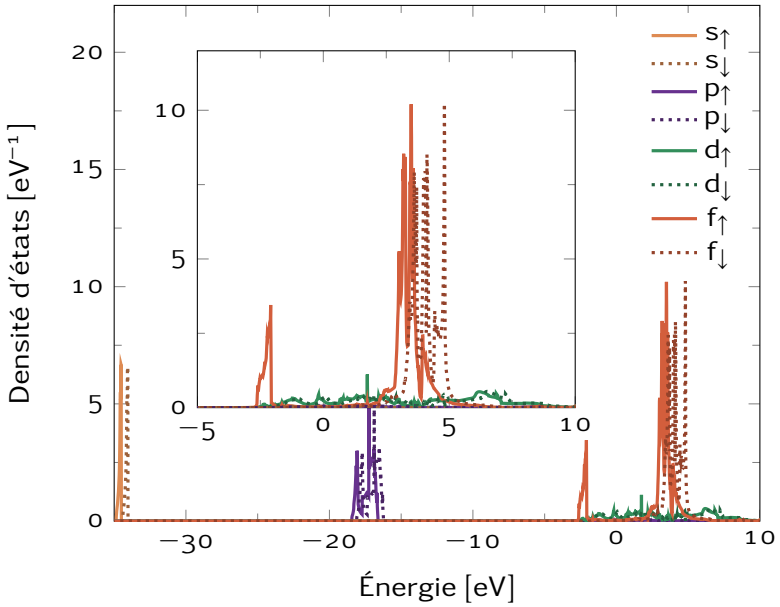


FIGURE 4.7 | Densités d'états partielles du cérium en LDA+U pour $V_0 = 32.52 Å^3$. On notera la polarisation du système due à la LDA+U mise en avant par un tracé en poitillé de la seconde polarisation. Une ouverture de bande est observée dans les orbitales f.

fonctionnelles d'échange et de corrélation comme la GGA, ou d'inclure un terme d'échange de Fock. C'est l'étude récente qu'ont réalisée Casadei et al. [125]. Bien qu'ils traitent tous les électrons avec le même formalisme, leur étude reste à température nulle. Ils n'ont donc aucun moyen de décrire une transition de phase en température et de reproduire les propriétés spectrales.

D'autres tentatives ont également échouée à décrire la transition de phase. Notamment la méthode de correction d'auto-interaction SIC (self-interaction correction) permet une meilleur description de la phase γ [126, 127]. Par ailleurs, des méthodes de pseudo alliage [11] ont combiné deux méthodes décrivant chaque phase respectivement pour réussir à tracer le diagramme de phase du cérium en pression et température. Notre but reste la description de la transition de phase du cérium, avec la même méthode basée sur les premiers principes pour décrire tous les volumes.

5 | Le cérium en LDA+ DMFT

Sommaire

5.1 **Les améliorations de la DMFT** 93

5.1.1 Influence de la température sur les densités spectrales 94

5.1.2 Comportement de l'énergie interne 94

5.2 **Prise en compte de l'entropie** 97

5.3 **Étude du nombre d'électrons** 100

Après avoir vu les échecs de la LDA et LDA+U dans le chapitre précédent, nous allons étudier, dans ce chapitre, le cérium avec l'approche LDA+DMFT introduite à la section 2.3. Dans ce formalisme, les électrons f vont être traités en DMFT afin d'inclure les effets à N-corps. De ce fait, le calcul de l'entropie n'est plus immédiat et nécessite d'avoir recourt à une intégrale thermodynamique. Nous utiliserons la méthode de couplage de la constante vue à la section 2.3.6 pour calculer l'énergie libre et extraire la contribution de l'entropie. Ce travail fait suite à l'article d'Amadon et al. [15] qui n'avaient pas pu, à l'époque, calculer l'entropie (temps de calcul trop important). Cette étude est rendue possible grâce à l'utilisation du Monte Carlo en temps continue présenté à la section 3. Malgré tout, elle reste lourde. C'est pourquoi ce chapitre est dédié à l'étude du cérium en DMFT non auto-cohérente sur la densité (nsc) : après avoir réalisé un calcul DFT+LDA, nous réalisons une seule boucle auto-cohérente DMFT sans mettre à jour la densité (voir figure 2.5).

Dans un premier temps, nous validons la description physique du cérium en exploitant les densités spectrales. Puis nous examinons la modification du comportement de l'énergie interne seule puis en prenant en compte l'entropie. Enfin, nous discuterons de l'occupation des orbitales f.

5.1 Les améliorations de la DMFT

Un des points nécessaires à la simulation LDA+DMFT qui n'a pas encore été abordé, est le choix du sous espace de Hilbert $\mathcal{W}$ utilisé pour construire les orbitales localisées traduisant le caractère f des électrons. D'après les densités d'états partielles tracées en LDA (figure 4.5),

les premières bandes sont très basses en énergie et très distinctes des bandes f. On inclura alors toutes les bandes sauf les $5s$ et les $5p$.

Les autres paramètres de simulation sont les mêmes que dans le chapitre précédent. On rajoute une quantité de 10^{11} pas Monte Carlo pour chaque résolution du modèle d'Anderson, et 800 000 fréquences de Matsubara pour décrire les fonctions de Green et self-énergies. La fréquence de Niquist (voir section 3.2.1 page 58) est imposée à 2 Ha (après une étude de convergence).

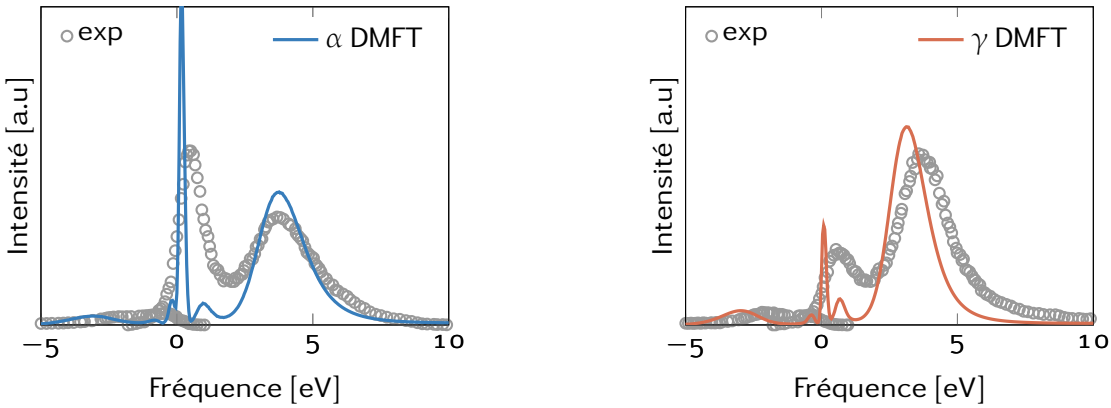
Comme pour l'étude en LDA et LDA+U, nous allons comparer les densités spectrales à l'expérience. Puis nous étudirons la variation de l'énergie interne en fonction du volume (équation (2.70)) mais aussi en fonction de la température.

5.1.1 Influence de la température sur les densités spectrales

La physique du système et sa thermodynamique sont décrites par les densités spectrales, nous commençons par regarder les densités spectrales des phases α et γ du cérium à 400 K (figure 5.2a) et 1600 K (figure 5.2b). La description qualitative de ces spectres est en bon accord avec les études précédentes [12, 15, 120]. Les deux phases ont une bande de Hubbard inférieure et une bande de Hubbard supérieure. Cependant, elles présentent aussi toutes les deux un pic de quasi-particule autour du niveau de Fermi. D'une part, le pic de quasi-particule semble trop intense pour la phase α, d'autre part la phase γ ne devrait quasiment pas en avoir. En effet, ce pic de quasi-particule est le reflet de l'effet Kondo (on l'appellera aussi le pic Kondo). Or, l'effet Kondo de la phase γ du cérium n'apparait qu'à basse température. La figure 5.2 illustre le déplacement du pic Kondo en fonction du volume et de la température. Plus la température est basse, et plus le pic Kondo se forme à grand volume. Le volume pour lequelle l'effet Kondo est dominant est appelé volume Kondo. Il augmente donc lorsque la température diminue. À basse température, les deux phases α et γ ont donc un pic Kondo alors qu'à plus haute température, seule la phase α a un pic Kondo. De plus, bien que les bandes de Hubbard soient situées aux bonnes énergies d'excitation pour le cérium α, celles de la phase γ sont décalées à des énergies légèrement plus faibles. Donc les corrélations électroniques ne sont pas complètement bien décrites. Il faudra notamment voir l'influence de l'auto-cohérence sur la densité. Néanmoins, cette description est en meilleur accord avec l'expérience que la LDA ou LDA+U.

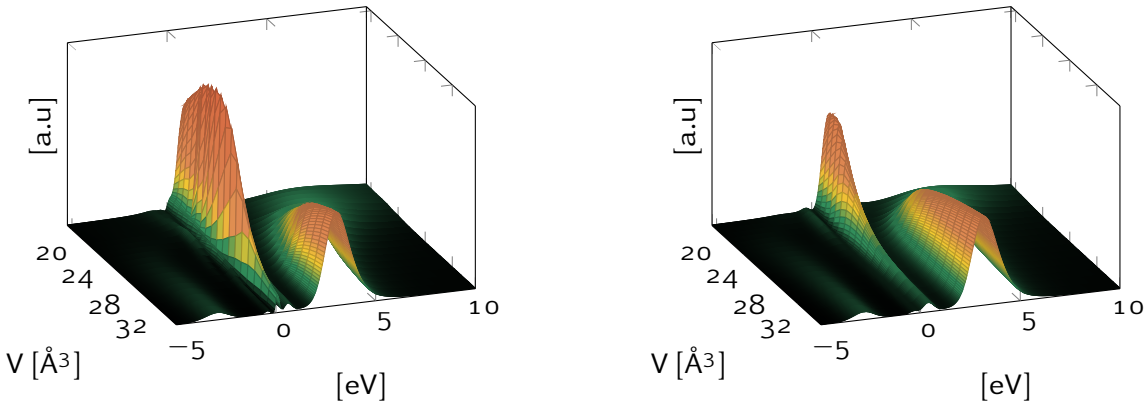
5.1.2 Comportement de l'énergie interne

À présent que les propriétés physiques sont qualitativement décrites par le formalisme LDA+DMFT(nsc), nous pouvons regarder sur la figure 5.3b l'énergie interne calculée d'après l'équation (2.70). Pour comparaison, nous reproduisons les résultats d'Amadon et al. [15] sur la figure 5.3a. Premièrement, nous remarquons l'amélioration de la précision du calcul grâce à la réduction du bruit statistique et numérique. En effet, nos calculs intensifs (nombre de pas Monte Carlo très grand : 10^{11}) permettent de réduire les barres d'erreur dues au bruit



(a) α-cérium (b) γ-cérium

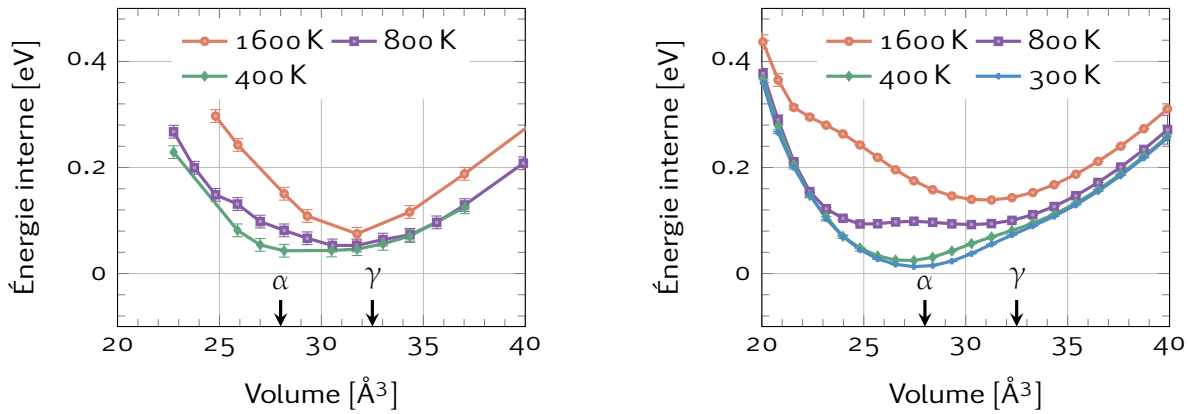
Figure 5.1 | Densités spectrales théoriques obtenues à partir d'un MaxEnt à 400 K pour les phases α et γ du cérium en LDA+DMFT non auto-cohérente sur la densité. Les points expérimentaux sont ceux données sur les figures 4.3a et 4.3b obtenus par photoemission directe et inverse.



(a) 400 K (b) 1600 K

Figure 5.2 | Densités spectrales théoriques obtenues à partir d'un MaxEnt en fonction du volume pour 400 K (a) et 1600 K (b) en LDA+DMFT(nsc).

du Monte Carlo d'un ordre de grandeur au moins. Deuxièmement, l'aspect physique décrit dans [15] est correctement reproduit. En effet, à 1600 K, la phase γ est la plus basse en énergie interne. À cause de l'effet Kondo, un début de bosse apparaît autour de 21.5 Å^3 qui se décale autour de 25 Å^3 à 800 K pour terminer entre 27 Å^3 et 28 Å^3 aux plus basses températures. Ainsi à 1600 K, la phase γ est plus basse en énergie interne (grand volume) et à 400 K, la phase α est plus basse en énergie interne grâce à la stabilisation Kondo. Cette bosse d'effet Kondo est directement liée à la présence d'un pic Kondo dans les densités spectrales. En regardant conjointement les figures 5.2 et 5.3b, on s'aperçoit effectivement que le pic Kondo est présent et évolue dans le même sens que la bosse de l'énergie interne. Troisièmement, il est à présent certain que la courbe d'énergie interne présente un double point d'inflexion à basse température, ou, autrement dit, une zone ayant une courbure négative. Cette caractéristique n'avait pas pu être observée auparavant avec certitude à cause du fort bruit numérique et l'approximation des sphères atomiques (ASA) dans [15]. Néanmoins, un accord qualitatif est obtenu avec [12, 13].



(a) LDA+DMFT(nsc) avec Hirsch-Fye [66] d'après Amadon et al. [15].

(b) LDA+DMFT(nsc) avec notre code CT-QMC.

Figure 5.3 | Énergie interne en fonction du volume d'après une étude précédente (a) et notre étude (b) pour différentes températures. Les flèches indiquent les volumes des phases α et γ à température ambiante à la pression de transition. L'amélioration de la précision de calcul ainsi que le double point d'inflexion sont clairement visibles sur la présente étude.

Quatrièmement, l'effet des fluctuations a un impact modéré sur l'énergie de bande alors que l'énergie d'interaction joue un rôle primordial. Cette décomposition de l'énergie totale DMFT selon la formule (2.67) est représentée sur la figure 5.4. En effet, bien que la différence entre les énergies de bande LDA et DMFT soit non négligeable, elle est relativement bornée. Cette différence entre énergie de bande LDA et DMFT peut s'expliquer par la différence de remplissage des bandes : la LDA a tendance à remplir les bandes de plus basses énergies alors que la DMFT peuple aussi des bandes de plus hautes énergies. De plus, la structure de bande est plus plate à grands volumes donc LDA et DMFT se rejoignent, de même pour les petits volumes où au contraire, les bandes sont moins dispersées. Ceci est directement lié à la présence d'un fort pic Kondo à petit volume et à seulement deux bandes

de Hubbard à grand volume. La différence entre LDA et DMFT se fait autour du volume Kondo (apparition de l'effet Kondo). À ce volume, LDA et DMFT diffèrent beaucoup, d'où une augmentation de la différence d'énergie de bande. De surcroît, dans la limite des grands volumes, limite atomique, chaque électron se localise sur un atome de manière à limiter la double occupation, ce qui n'est pas possible à petit volume. Donc, plus le volume est petit, plus la double occupation augmente provoquant en même temps une augmentation de l'énergie d'interaction comme représentée sur la figure 5.4 Enfin, on remarquera qu'en dépit des efforts fournis pour réduire le bruit, ces courbes ne semblent bruitées, principalement à petit volume.

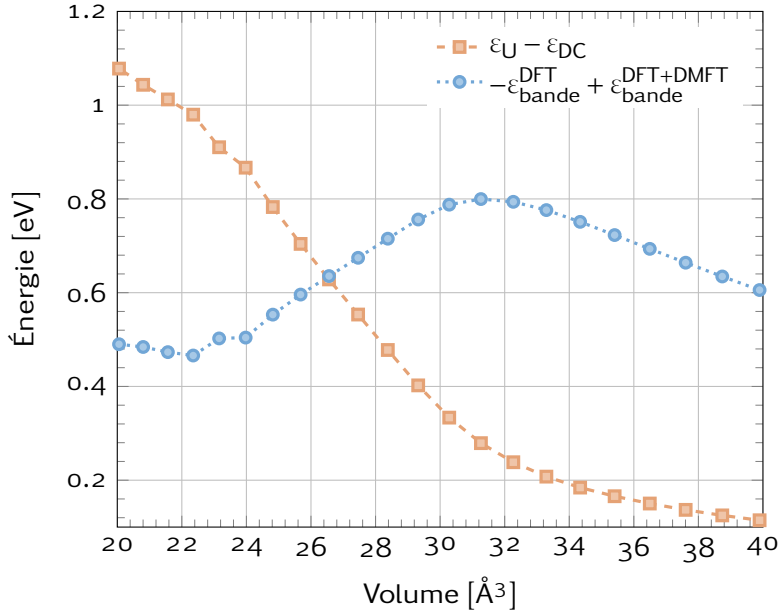


Figure 5.4 | Contributions au calcul de l'énergie interne en LDA+DMFT(nsc) selon l'équation (2.67) à 400 K d'une part pour l'énergie de bande, d'autre part pour l'énergie d'interaction moins l'énergie de double comptage.

Au contraire de la LDA, qui ne décrit qu'une phase à petit volume, et de la LDA+U, qui ne décrit qu'une phase à grand volume, la LDA+DMFT(nsc) permet de décrire à la fois deux minima en fonction de la température, un à faible volume et l'autre à grand volume. La physique décrite est en bon accord qualitatif mais rappelons que la densité électronique n'a pas été mise à jour suite à la boucle auto-cohérente DMFT. Cette boucle a pourtant modifié remarquablement la physique, il sera donc pertinent de s'interroger sur les effets de l'auto-cohérence sur la densité.

5.2 Prise en compte de l'entropie

La section précédente a présenté les résultats du calcul de l'énergie interne en fonction du volume pour différentes températures (figure 5.3b). Pour pouvoir décrire la transition de phase du cérium, il ne suffit pas de calculer l'énergie interne. Il faut prendre en compte

les effets de la température et donc de l'entropie pour calculer l'énergie libre. Nous allons donc utiliser la méthode de couplage de la constante (section 2.3.6 page 41) pour calculer l'énergie libre du cérium puis extraire l'entropie.

Pour réaliser le calcul de l'énergie libre, on utilise la relation (2.77). Cette expression comporte deux termes : le premier est l'énergie libre pour $U = 0$, c'est-à-dire en LDA et le deuxième est une intégrale sur des valeurs de U de la double occupation moins le terme de double comptage. La figure 5.5 montre la variation de cet intégrande en fonction de la valeur de U pour différents volumes. Le nombre d'électrons total étant $N = 1 \pm \epsilon, \epsilon \to 0^+$, le terme de double comptage est faible comparé au terme de double occupation. L'intégrande sera alors assimilée uniquement pour l'interprétation à la double occupation. On remarque que son comportement est monotone et décroissant. De plus, comme attendu, en augmentant la valeur de U, la double occupation diminue et donc l'intégrande aussi. Pour $U = 0\,\text{eV}$ et sans champ cristallin, les orbitales sont remplies équitablement avec chacun $1/14^e$ d'électron. Le nombre de couples d'orbitales étant $13 \times 14/2$, la double occupation tend vers $13/(2 \times 14) \approx 0.46$ quelque soit le volume. C'est ce qu'on observe qualitativement sur la figure 5.5. On remarque enfin que, comme le montrait déjà la figure 5.4, la double occupation est plus importante pour les petits volumes comparés aux les grands volumes.

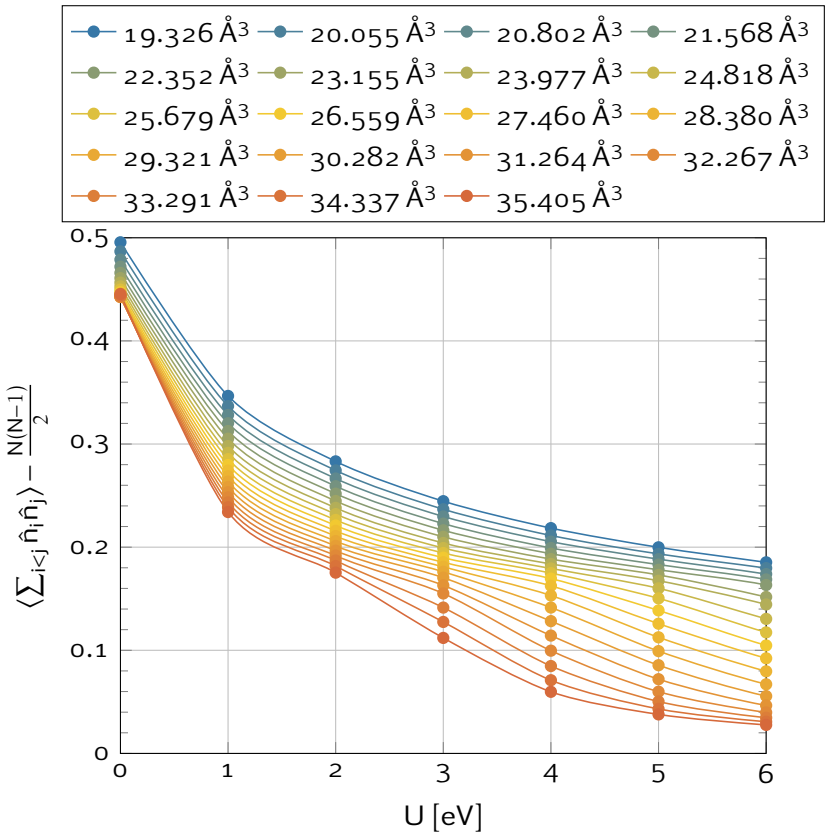


Figure 5.5 | Variation de l'intégrande pour le calcul de l'énergie libre à 400 K pour tous les volumes considérés. Les lignes servent de guide pour l'œil et illustrent l'interpolation réalisée.

Le calcul de l'intégrale est réalisé avec un nombre fini de points de la valeur de l'inté-

grande. Une interpolation est ensuite réalisée et intégrée pour chaque volume. On s'assure que le résultat du calcul ne change pas quand on rajoute des points pour effectuer l'interpolation. La figure 5.6 illustre l'erreur relative de l'entropie entre une série $U \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ et une série $U \in \{0, 1, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6\}$. L'erreur moyenne est de l'ordre de 1%. Plus le volume est petit et plus l'erreur semble augmenter. L'explication de cette différence est la non auto-cohérence sur la densité qui ne permet pas d'avoir une double occupation complètement convergée à l'issue du calcul. Effectivement, elle n'est convergée que dans la boucle DMFT.

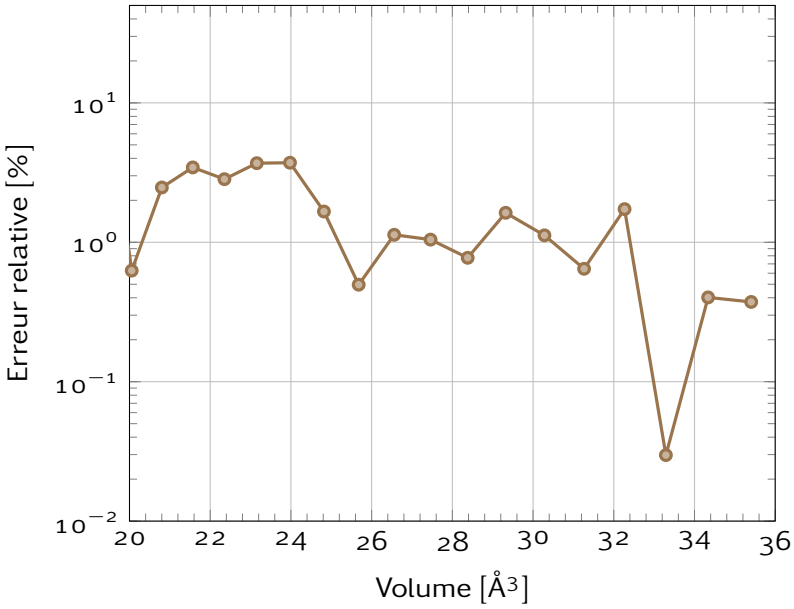


Figure 5.6 | Erreur relative sur l'entropie entre un calcul avec $U \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ et un autre avec $U \in \{0, 1, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6\}$ à 400 K.

Puisque nous venons de montrer que la méthode de calcul de l'énergie libre est robuste, nous pouvons donc tracer la variation de l'énergie libre F en fonction du volume sur la figure 5.7. Premier constat, à très petit volume, l'énergie libre et l'énergie interne E sont quasiment confondues, ce qui valide encore une fois notre schéma de calcul. On notera donc qu'à petit volume, l'entropie est quasiment nulle. Deuxième constat, l'énergie libre et l'énergie interne se différencient en augmentant le volume. On a donc une contribution importante de l'entropie, signature ici de la localisation de l'électron f.

La tentative de description de la transition de phase est maintenant possible avec la connaissance de l'énergie libre. À haute température (1600 K) l'énergie interne et l'énergie libre sont les plus faibles pour un volume proche du volume γ de transition. En baissant la température, le volume d'équilibre de l'énergie libre est décalé vers des volumes plus petits. La courbure de l'énergie libre étant très faible, il est difficile de définir à l'œil nu ce volume d'équilibre. On gardera à l'esprit qu'en baissant la température, le volume d'équilibre diminue traduisant ainsi le passage de la phase γ à la phase α du cérium. Néanmoins, contrairement à ce qui était espéré [15], aucun double point d'inflexion n'est présent sur

l'énergie libre à 400 K et donc aucune transition de phase du premier ordre n'est observée ici. Pour 400 K, il était attendu [15, 109] que l'énergie interne de la phase α du cérium soit le minimum de l'énergie interne ($\Delta E_{\gamma\alpha} > 0$) et que l'entropie de la phase γ provoquait un basculement ($\Delta S_{\gamma\alpha} > 0$) du minimum autour du volume de la phase γ sur l'énergie libre ($\Delta F_{\gamma\alpha} = \Delta E_{\gamma\alpha} - T\Delta S_{\gamma\alpha} < 0$). Alors le calcul de la pression donnerait une pression ($P = -\Delta F_{\gamma\alpha}/\Delta V_{\gamma\alpha} > 0$) de transition de phase positive à 400 K. Ce n'est pas le cas ici.

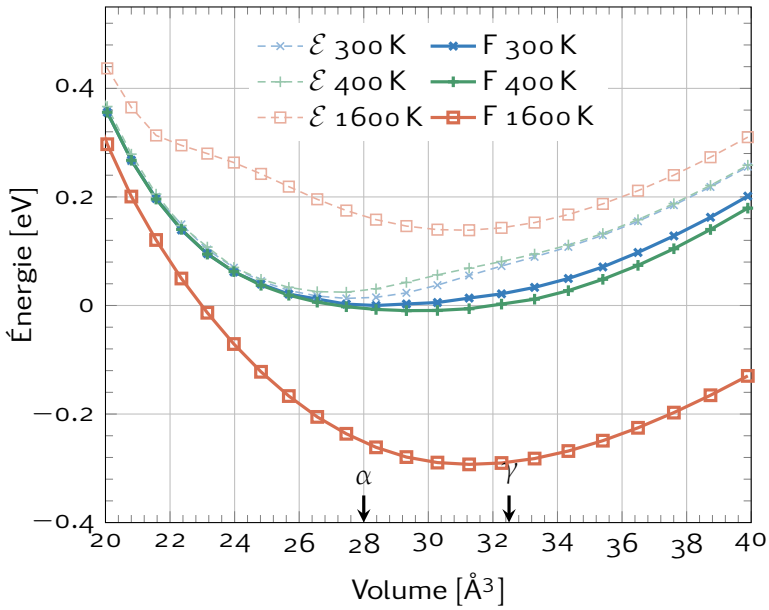


Figure 5.7 | Énergies internes ($\mathcal{E}$) et libres (F) en fonction du volume pour différentes températures en LDA+DMFT(nsc). L'énergie 0 eV correspond au minimum de l'énergie libre à 300 K.

On trace maintenant sur la figure 5.8 l'entropie seule (équation (2.78)). Comme décrit par McMahan et al. [13], l'entropie à basse température et grand volume doit tendre vers $k_B \ln(14) \approx 2.63$. C'est l'ordre de grandeur que l'on observe pour les plus grands volumes. On retrouve aussi que l'entropie du cérium sous compression est très largement diminuée du fait du champ cristallin. Enfin, l'augmentation rapide de l'entropie se fait autour des volumes des phases α et γ du cérium qui confirme les propos de Amadon *et al.* [15] qui impute la transition de phase à une brutale variation de l'entropie.

Cette étude montre que le calcul de la contribution entropique est possible et donc que les grandeurs thermodynamiques sont accessibles en DFT+DMFT. On confirme aussi que l'entropie joue un rôle primordial dans la transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$ du cérium bien qu'elle ne soit pas complètement décrite.

5.3 Étude du nombre d'électrons

Pour finir l'étude de la transition de phase en LDA+DMFT non auto-cohérente sur la densité du cérium, nous allons examiner comment se répartit l'unique électron f du cérium dans les orbitales f.

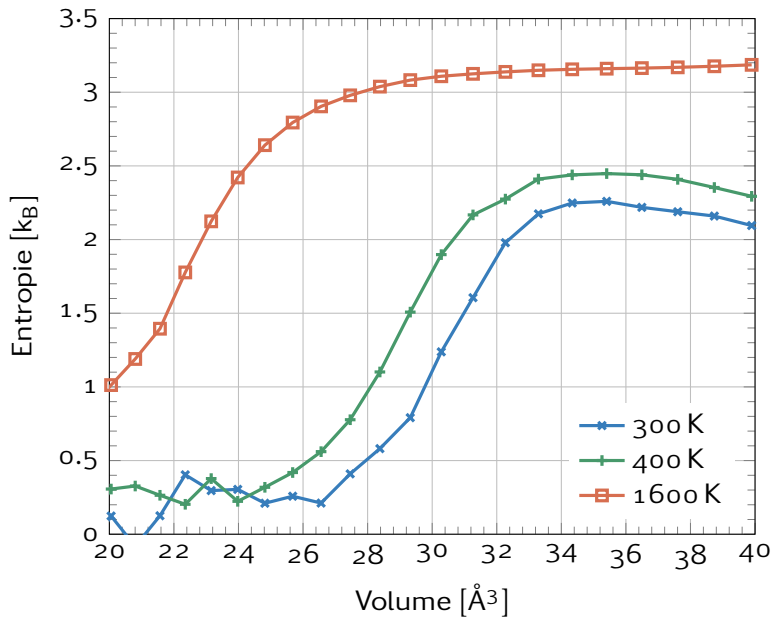
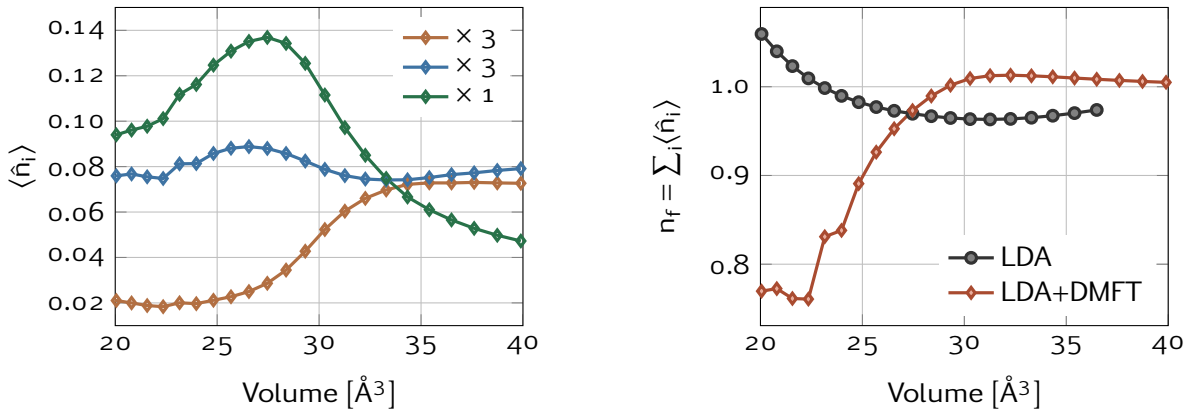


FIGURE 5.8 | Entropie en fonction du volume pour différentes températures en LDA+DMFT(nsc). Pour ces températures, une nette augmentation de l'entropie est visible pour les grands volumes.

Dans un premier temps les occupations de chaque niveau des orbitales f sont tracées sur la figure 5.9a. On notera que la symétrie cubique engendre une dégénérescence 3,3,1 des orbitales f. Par conséquent, seules trois courbes d'occupation sont représentées sur la figure 5.9a. Pour les grands volumes, il est intéressant de remarquer que les trois facteurs d'occupation tendent à se rapprocher. Cette dégénérescence traduit la limite atomique du système, comme on le voyait déjà sur les densités spectrales à grand volume avec seulement les deux bandes de Hubbard supérieure et inférieure. D'autre part, lorsqu'on comprime le système, le champ cristallin devient de plus en plus important. Il lève la dégénérescence des niveaux et peuple de manière différente les trois niveaux dégénérés. La répartition des électrons n'est alors plus aussi homogène qu'en LDA.

Dans un deuxième temps, on obtient le nombre total d'électrons f en sommant les occupations de l'ensemble des orbitales f. L'évolution en fonction du volume de cette quantité est tracée sur la figure 5.9b. Le nombre d'électrons calculé en LDA est aussi tracé pour comparer l'effet de la DMFT. On remarque que le nombre d'électrons f est autour de un, comme attendu. Bien que les valeurs diffèrent entre la LDA et la LDA+DMFT(nsc), les deux donnent environ un électron f dans la limite atomique (grands volumes). En revanche, l'évolution de ce nombre d'électrons est complètement différent pour le cérium sous pression. En effet, la LDA prévoit une augmentation du nombre d'électrons dans les orbitales f. Ce sont les électrons des couches inférieures et notamment $6s5p$ qui viennent peupler les niveaux f grâce à leur énergie cinétique. *A contrario*, la LDA+DMFT(nsc) prévoit une diminution assez brutale de ce nombre d'électrons de l'ordre de 25%. Les orbitales f se recouvrant de plus en plus, l'électron cherche à limiter l'énergie d'interaction ε_U et donc s'hybrident avec

les couches inférieures.



(a) Occupations des trois niveaux dégénérés des orbitales f. La légende correspond à la dégénérescence.

(b) Nombre total d'électrons f en LDA et LDA+DMFT.

Figure 5.9 | Évolution des électrons f en fonction du volume à 400 K en LDA+DMFT(nsc).

On retrouve ce comportement sur la figure 5.10 qui illustre les fractions d'occupation sur les orbitales f : la probabilité d'avoir aucun, un ou deux électron(s) en même temps sur toutes les orbitales. En se limitant à l'ordre 2, on a [13]

$$\begin{aligned} w(f^0) &= 1 - n_f + d \\ w(f^1) &= n_f - 2d \\ w(f^2) &= d \end{aligned} \tag{5.1}$$

avec $d = \sum_{\langle i,j \rangle} \langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle$ la double occupation et $n_f = \sum_i \langle \hat{n}_i \rangle$ le nombre total d'électrons f. On constate que la double occupation augmente effectivement alors que la probabilité d'avoir un seul électron diminue. L'hybridation avec les couches de valence permet donc d'équilibrer l'augmentation de l'énergie d'interaction, en accord avec McMahan et al. [13].

En définitive, même si la physique semble correctement décrite (fonctions spectrales, énergie interne, nombre d'électrons) par le formalisme DFT+DMFT(nsc), il est important de noter que les petits volumes semblent bien plus bruités que les grands, et ce malgré des critères de convergence identiques. On ajoute également que le nombre d'électrons f à grand volume est proche en LDA et LDA+DMFT(nsc), ce qui laisse penser que l'auto-cohérence sur la densité n'est pas nécessaire, alors que pour les petits volumes, le nombre d'électrons f est très différent en LDA et LDA+DMFT(nsc). Par conséquent, une mise à jour des densités pourrait provoquer des changements dans le cycle DFT et donc se répercuter sur le résultat final comme nous le verrons au chapitre suivant.

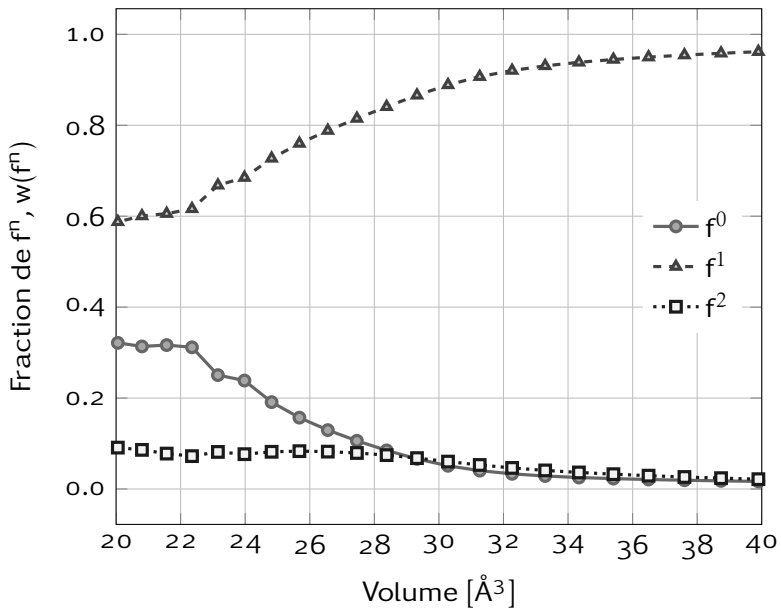


FIGURE 5.10 | Fractions d'occupation vide, unitaire et double des orbitales f d'un atome de cérium à 400 K en LDA+DMFT(nsc).

6 | Effets de l'auto-cohérence en LDA + DMFT

Sommaire

6.1 **Accélération du temps de calcul** 106
6.1.1 Effet de l'auto-cohérence sur le nombre d'électrons 106
6.1.2 Boucle accélérée 106
6.2 **Comparaison de quelques propriétés du α et γ cérium avec l'expérience** . 109
6.2.1 Densités spectrales des phases α et γ du cérium 109
6.2.2 Variation du nombre d'électrons $4f$ lors de la transition de phase . 111
6.2.3 Module d'élasticité isostatique 114
6.3 **Thermodynamique de la transition de phase du cérium** 117
6.3.1 Transition de phase à basses températures 117
6.3.2 L'entropie du cérium 119
6.3.3 Transition de phase en température et pression 120

Le chapitre précédent a permis de montrer que le formalisme LDA+DMFT était capable de décrire à la fois les phases α et γ du cérium. Malgré ce succès relatif, la LDA+DMFT(nsc) n'a pas été apte à décrire la transition de phase. De plus, les petits volumes semblent bruités ou mal décrits. Une explication suggérée au chapitre précédent est la non auto-cohérence sur la densité du schéma de calcul utilisé. En effet, le nombre d'électrons f est remarquablement modifiée par rapport à une étude LDA à petit volume et donc sa mise à jour semble nécessaire.

Dans ce chapitre, nous allons mettre à jour les données précédemment tracées en utilisant un schéma de calcul entièrement auto-cohérent afin de statuer sur les capacités de la LDA+DMFT à décrire la transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$ du cérium. Nous présenterons une modification de la boucle auto-cohérente de la figure 2.5 pour diminuer le temps de calcul et nous analyserons l'énergie libre à des températures bien plus basses que dans les études DFT+DMFT de la littérature. Les simulations de ce chapitre sont réalisées avec 10^{10} pas Monte Carlo pour toutes les températures sauf 300 K ($5 \cdot 10^{10}$) et 100 K (10^{11}). Le critère de

convergence est pris sur la densité et imposé tel que le résidu soit inférieur à $10^{-7}\,a_0{}^{-3}$. Ce critère permet d'obtenir une énergie interne convergée au moins au meV/atome. Ainsi les barres d'erreur sont confondues avec les points pour l'énergie interne.

6.1 Accélération du temps de calcul

Un effort particulier a été apporté à la programmation du code Monte Carlo. Son optimisation a été réalisée sur le modèle de Hubbard. Par ailleurs, aucun accélérateur de calcul (cartes graphiques, MIC) en production ne permet des gains suffisants pour les intégrer au code DFT+DMFT. Une autre possibilité est d'accélérer la convergence du calcul DFT+DMFT et donc de diminuer le nombre de simulation Monte Carlo à réaliser.

Après avoir justifié la nécessité d'un calcul auto-cohérent sur la densité, nous présenterons la modification de la boucle auto-cohérente DFT+DMFT ainsi que les résultats obtenus.

6.1.1 Effet de l'auto-cohérence sur le nombre d'électrons

Cette brève section n'a pas pour vocation de parler en détail du nombre d'électrons f dans le cérium. Ce point sera abordé ultérieurement. Nous réalisons simplement un calcul auto-cohérent à 400 K du cérium en fonction du volume. Nous présentons le nombre total d'électrons f avec (sc) et sans (nsc) auto-cohérence sur la densité sur la figure 6.1. Il est clairement visible que le comportement à grand volume ne semble que moyennement modifié par l'auto-cohérence sur la densité. En revanche, à petit volume le comportement du nombre d'électrons est complètement modifié. Comme on peut le constater sur la figure 6.1, non seulement le comportement n'est plus monotone, mais en plus les valeurs sont notablement modifiées. On retrouve un comportement à petit volume qui tend vers celui LDA. C'est à dire, que les électrons de valence des couches inférieures transitent dans les orbitales f sous pression. À pression modérée, autour du volume de la phase α, une diminution du nombre d'électrons est toujours présente traduisant l'hybridation des électrons f.

Donc, la mise à jour de la densité est physiquement importante pour décrire le bon comportement physique du cérium sous pression.

6.1.2 Boucle accélérée

Lorsque l'on trace une grandeur calculée dans la boucle DMFT tout au long de la simulation DFT+DMFT, on s'aperçoit que celle-ci converge en environ vingt itérations DMFT et environ 10 itérations DFT. On a alors réalisé un total d'environ 200 simulations Monte Carlo de 10^{10} pas. Chacune dure quelques minutes sur deux milles processeurs ce qui donne une journée de calcul sur deux milles processeurs par volume. D'autre part, en regardant, par exemple sur la figure 6.3, la convergence de l'énergie d'interaction calculée par les simulations Monte Carlo au court des itérations, on s'aperçoit qu'à chaque mise à jour de la densité (du moins au début) une forte oscillation apparait avant de converger de nouveau. Ceci est vrai même si

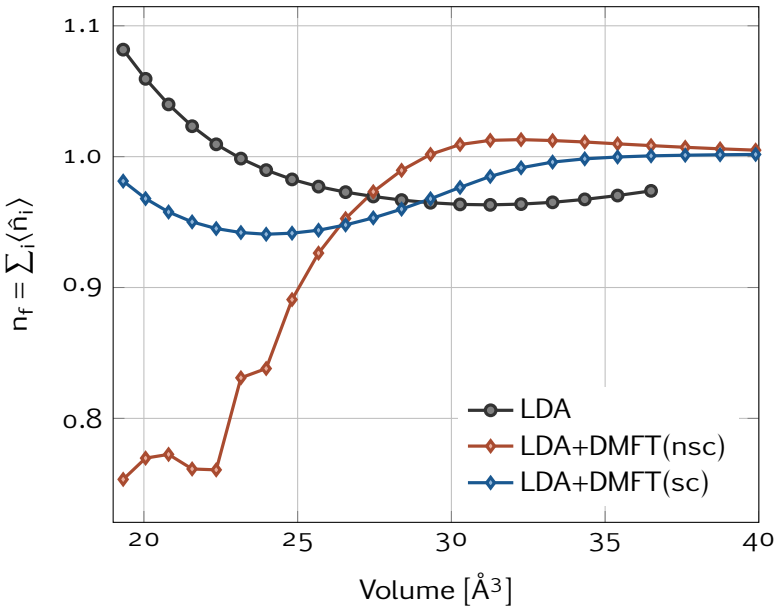


FIGURE 6.1 | Comparaison du nombre d'électrons f en LDA, LDA+DMFT(nsc) et LDA+DMFT(sc) à 400 K.

chacune des boucles DMFT utilise la self-énergie de la boucle précédente. Alors, la première idée pour améliorer les temps de simulation est d'ajuster le critère de convergence de la boucle DMFT en fonction de l'avancement de la convergence DFT. La mise en place étant lourde, nous préférons utilisons une méthode bien plus simple à mettre en œuvre.

Si la densité n'est pas convergée correctement, alors une unique itération DMFT suffit à créer de grandes modifications. Alors plutôt que d'itérer dans la boucle DMFT, on met directement à jour la densité avant de poursuivre. L'idée est donc de faire converger la self-énergie et la densité en même temps. Pour pouvoir faire converger la self-énergie en simultané, ses valeurs seront stockées dans un fichier. Ce fichier sera lu et mis à jour à chaque nouvelle itération DMFT. En partant de la figure 2.5 illustrant la boucle usuelle de DFT+DMFT, nous proposons celle de la figure 6.2.

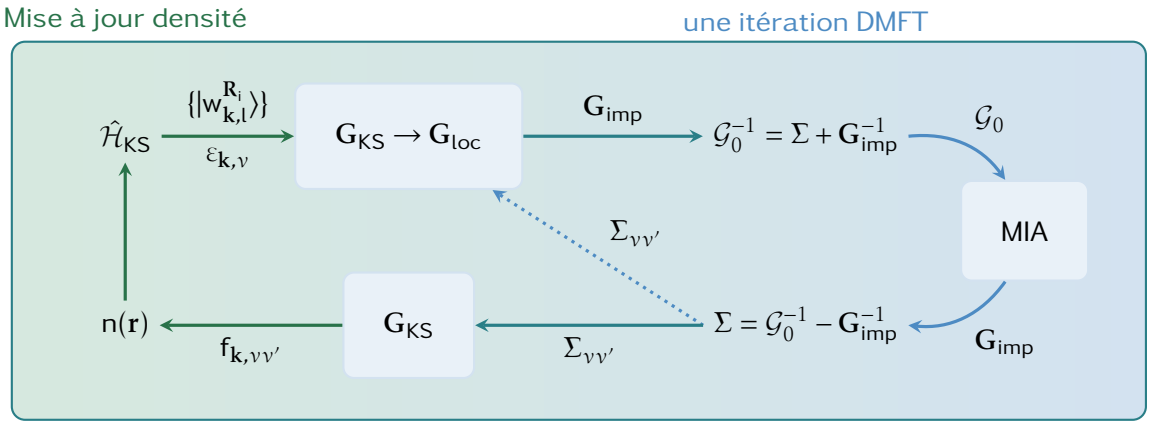


FIGURE 6.2 | Proposition de schéma d'auto-cohérence accélérée pour un calcul DFT+DMFT

La self-énergie est calculée à l'issue de la DMFT et est réinjectée à chaque calcul de la fonction de Green du réseau. Cette modification entraîne de plus la suppression d'un paramètre : le nombre d'itération DMFT à effectuer. La DMFT est maintenant entièrement synchrone avec la DFT et la convergence est beaucoup plus régulière (exemple de l'énergie d'interaction sur la figure 6.3).

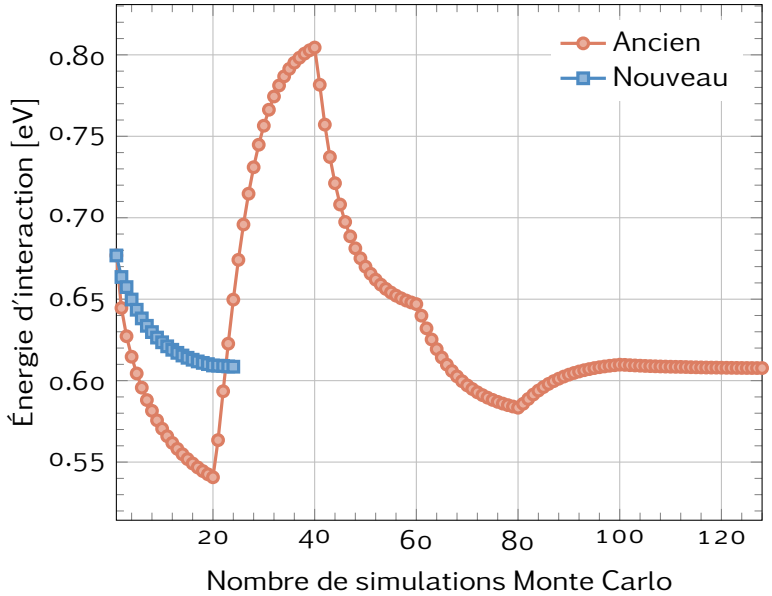


Figure 6.3 | Accélération de la convergence de l'énergie d'interaction ε_U en LDA+DMFT(sc) à 800 K pour un volume de 23.977 Å^3.

On vérifie sur la figure 6.4 que la convergence n'est pas modifiée. L'erreur relative entre les deux calculs est très largement inférieure au pourcent, elle reflète l'incertitude numérique. Les deux calculs donnent donc exactement le même résultat.

Regardons maintenant l'accélération du calcul. La figure 6.5 montre le nombre d'heures CPU utilisées pour réaliser chaque calcul. Le gain n'est pas constant et c'est normal. Si la densité n'est que très peu modifiée alors les deux schémas de calcul s'exécutent sur une même période, la convergence principale étant la self-énergie. Si la densité nécessite d'être modifiée par rapport au calcul LDA, alors la différence des deux schémas de calcul se fait voir. On constate une accélération d'au moins un facteur deux pour les petits volumes, contre un facteur d'environ un pour les grands volumes. Globalement, si l'on s'intéresse à une courbe énergie interne en fonction du volume le gain de temps total est intéressant. On gagne la moitié du temps de calcul. Et pourtant, en regardant le nombre de simulations Monte Carlo réalisées de l'exemple particulier V = 23.977 Å^3, on passe de cent vingt huit à vingt quatre. On devrait donc avoir une accélération d'environ cinq pour cet exemple (figure 6.5). L'explication vient du temps passé dans chacune des parties du code qui n'est plus le même. Comme un nombre très inférieur de simulations Monte Carlo est réalisé, le pourcentage de temps passé dans cette partie du code chute de 93% à 55% du temps total de simulation (pour l'exemple de la figure 6.3). On pourrait donc améliorer les temps de simulation du schéma présenté ci-dessus pour que le temps soit majoritairement dans le

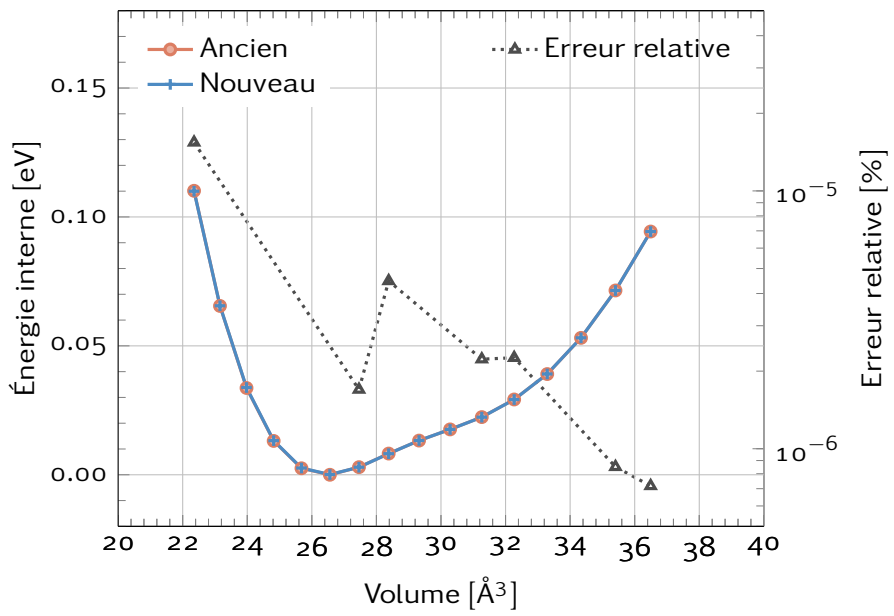


FIGURE 6.4 | Influence du nouveau schéma de calcul 6.2 sur l'énergie interne en LDA+DMFT à 800 K comparé à l'ancien ainsi que l'erreur relative entre les deux.

code Monte Carlo et donc accroître l'accélération des simulations.

Cette accélération bien que modeste, va tout de même nous permettre de réaliser des simulations qui ne seraient pas envisageables sinon.

6.2 Comparaison de quelques propriétés du α et γ cérium avec l'expérience

Dans la section précédente, nous avons montré que l'auto-cohérence sur la densité rajoute de la physique dans les solutions obtenues. Nous allons, par conséquent, calculer et extraire quelques propriétés du cérium de nos simulations pour les confronter à l'expérience. Un accord quantitatif avec l'expérience semble encore prématuré du fait des incertitudes expérimentales et des approximations utilisées dans nos simulations. Nous chercherons un accord qualitatif et tenterons d'expliquer les propriétés observées.

Nous commencerons par les propriétés obtenues par spectroscopie et terminerons par des propriétés élastiques.

6.2.1 Densités spectrales des phases α et γ du cérium

Nous comparons de nouveau les spectres de photoémission directe et indirecte avec les densités spectrales obtenues lors de nos simulations. Pour réaliser le MaxEnt(voir page 26), nous conservons exactement les mêmes paramètres. Nous pouvons ainsi comparer les simulations non auto-cohérentes et auto-cohérentes ensembles. La figure 6.6 représente les spectres des phases α et γ du cérium à 400 K sans auto-cohérence sur la densité (nsc) et avec. Les spectres à 800 K sont aussi tracés. La comparaison des spectres à 400 K montre l'in-

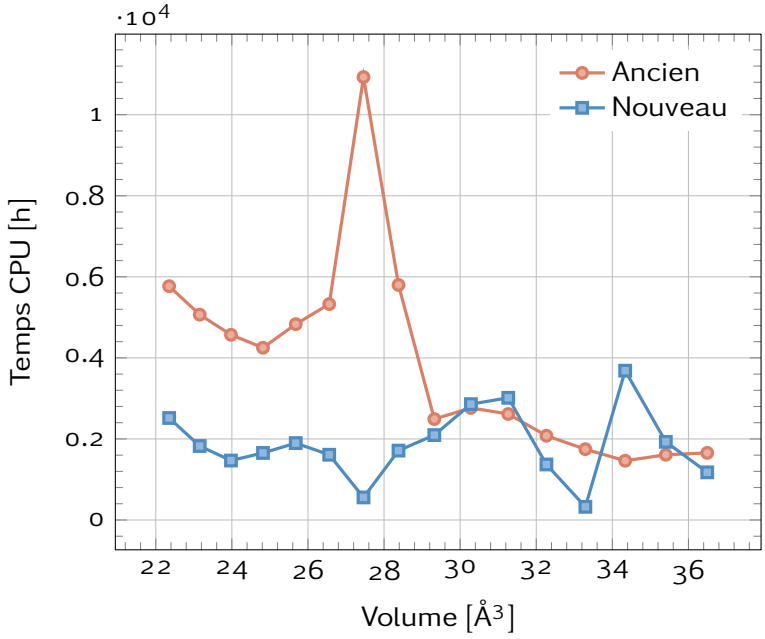


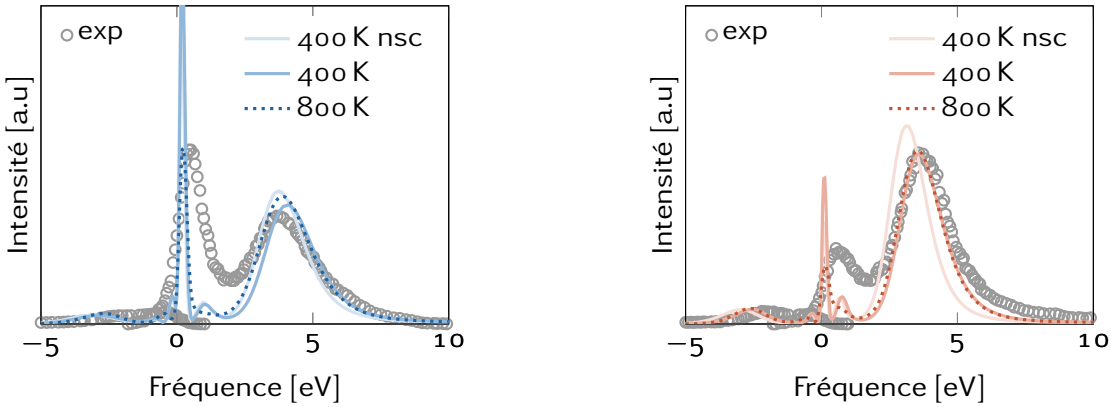
Figure 6.5 | Temps total de simulation DFT+DMFT(sc) en fonction du volume à 800 K pour l'ancien et le nouveau schéma de calcu pour l'ancien et le nouveau schéma de calcul.

fluence de l'auto-cohérence. Si le pic de quasi-particule ne semble pas modifié, les bandes de Hubbard sont légèrement modifiées. La situation non auto-cohérente montrait que ces bandes étaient quelque peu décalées en énergies pour la phase γ et correctes pour la phase α. Et le pic Kondo était trop intense dans les deux phases. L'ajout de l'auto-cohérence n'a clairement rien changé pour le pic Kondo. En revanche, la bande de Hubbard supérieure de la phase α s'est décalées de 0.5 eV dans le sens des énergies croissantes. Elle n'est donc plus correctement placée. Au contraire, pour la phase γ, un décalage s'est produit pour les deux bandes de Hubbard inférieure et supérieure. Les deux bandes sont décalées d'environ 0.5 eV dans le sens positif. Ces bandes sont ainsi placées aux bonnes énergie d'excitation. De plus, l'intensité de la bande supérieure de Hubbard est moins intense et correspond à l'expérience.

Malgré ces quelques changement, il n'y a cependant pas d'impact majeur sur les spectres. Par ailleurs, l'impact de la température n'a pas encore été complètement étudié. Or, comme nous ne prenons pas en compte le couplage spin-orbite dans nos simulations, la dégénérescence des orbitales f est de 14 au lieu de 6 (2J+1) en ne considérant que les orbitales 5/2(les orbitales 7/2 sont vides dans la limite atomique). Donc d'après l'étude la transition de Mott [128], plus la dégénérescence est grande et plus la température critique de transition est élevée. On en déduit donc que la température critique de transition du cérium sans couplage spin-orbite est supérieure à celle sans ce couplage. Dans la réalité, le couplage spin-orbite est présent et s'ajoute au champ cristallin qui devrait peupler aussi les orbitales 7/2. Alors, on peut prudemment penser qu'il faut chercher la transition de phase non pas aux températures expérimentales mais à des températures plus élevées.

Les spectres des phases α et γ à 800 K ont été rajoutées sur les figures 6.6a et 6.6b.

Ces spectres sont en très bon accord avec l'expérience. La bande supérieure de la phase α s'est presque réalignée avec l'expérience et le pic Kondo est d'une intensité comparable avec l'expérience. La phase γ aussi, est en bien meilleur accord. Les bandes de Hubbard inférieure et supérieure sont centrées avec les bandes expérimentales et le pic Kondo est atténué et correspond à l'expérience. La température de 800 K semble donc mieux convenir pour reproduire l'expérience.



(a) α-cérium (b) γ-cérium

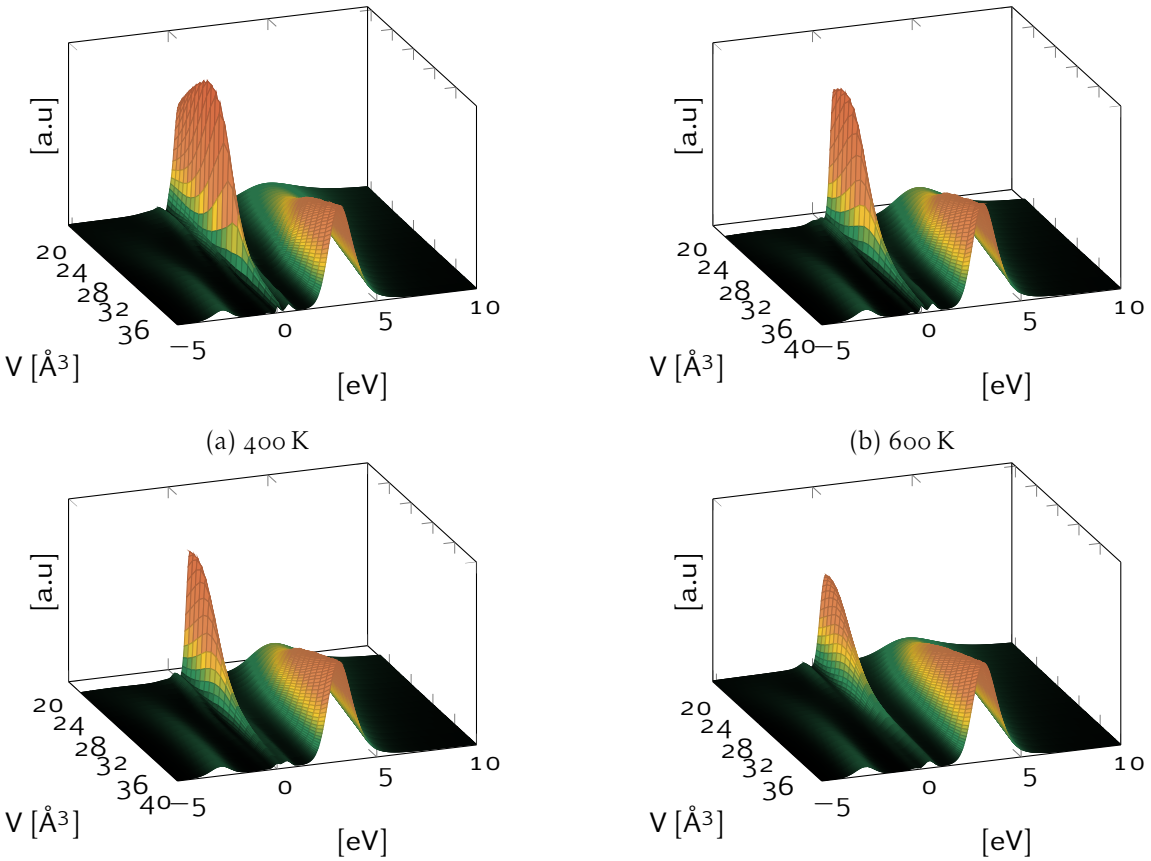
Figure 6.6 | Densités spectrales théoriques obtenues à partir d'un MaxEnt pour les phases α et γ du cérium en LDA+DMFT sans et avec auto-cohérence sur la densité et à une température plus élevée. Les points expérimentaux sont ceux données sur les figures 4.3a et 4.3b obtenus par photoemission directe et inverse.

Les densités spectrales à quatre températures différentes (figure 6.7) montrent que quelle que soit la température le comportement est toujours le même, le volume Kondo est simplement décalé. Si l'on souhaite décrire correctement deux volumes simultanément, il faut alors trouver la température renormalisée qui correspond à la température expérimentale. Nous examinerons donc les autres propriétés à la température de 800 K dans la suite, sauf exceptions mentionnées.

6.2.2 Variation du nombre d'électrons $4f$ lors de la transition de phase

Une autre façon de sonder la matière par spectroscopie et plus particulièrement les électrons f, est la caractérisation par émission non résonante de rayons X : NXES[1]. Cette méthode de spectroscopie permettent notamment d'étudier le nombre d'électrons f du cérium. On peut citer l'article de Rueff et al. [129] qui déterminent que la variation du nombre d'électrons f autour de la transition de phase du cérium est de l'ordre de 20% sous une pression de 2 GPa. Récemment, Lipp et al. [130] ont également réalisé une expérience de spectroscopie qui mesure l'évolution du nombre d'électrons f sous pression. Nous avons représenté un de ses résultats sur la figure 6.8. Sans ambiguïté, il observe une diminution d'électrons f à partir de 0.9 GPa, pression à laquelle le cérium passe en phase α. La diminution observée est de l'ordre de 20% en bon accord avec Rueff et al. [129]. Ces données sont à comparer avec

[1] « Non-resonant X-ray Emission Spectroscopy »



(a) 400 K

(b) 600 K

(c) 800 K

(d) 1600 K

Figure 6.7 | Densités spectrales théoriques obtenues à partir d'un MaxEnt en fonction du volume en LDA+DMFT auto-cohérente sur la densité.

les simulations numériques comme celles réalisées par [13, 15, 120]. Par exemple, Amadon et al. [15] trouvent un nombre d'électrons croissant sous pression alors que McMahan et al. [13] observent une réduction puis une augmentation du nombre d'électrons f sous pression. Nous tentons donc de lever l'incertitude *via* cette étude.

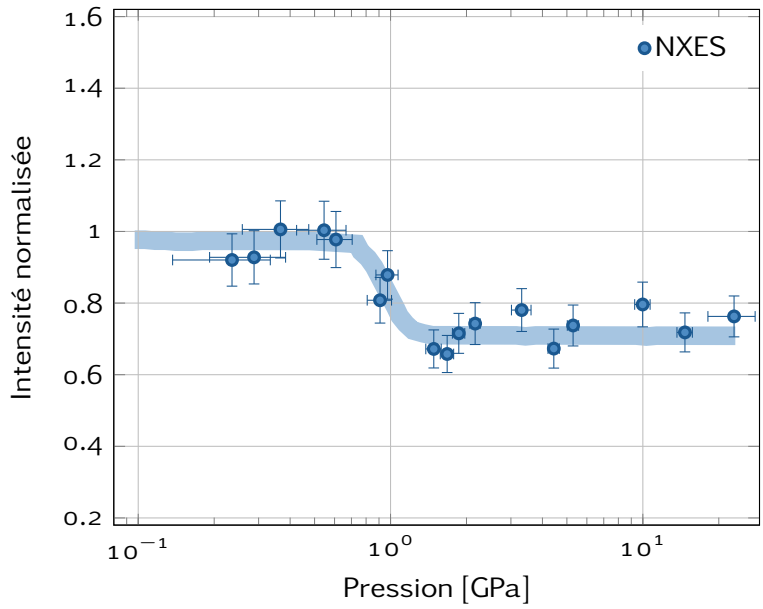


Figure 6.8 | Expérience de spectroscopie NXES d'après Lipp et al. [130]. La ligne est un guide pour l'œil.

Nos calculs présentés sur la figure 6.9 montrent un accord qualitatif avec McMahan et al. [13]. Sous pression et lors de la transition de phase, le nombre d'électrons diminue puis augmente de nouveau. Ce comportement est bien différent de celui observé précédemment lors des simulations DFT+DMFT(nsc) de la figure 5.9b. Du fait de la non monotonie du nombre d'électrons, il existe un volume pour lequel la quantité d'électrons f est minimum. Les effets de la température sur ce minimum sont relativement faibles. Il est décalé vers des volumes plus petits lorsque la température augmente. De plus, l'occupation thermique des orbitales f est clairement visible sur la valeur de ce minimum qui augmente avec une température croissante. Sous pression, le nombre d'électrons augmente du fait de l'augmentation de l'itinérance des électrons s et p par rapport aux orbitales f. On retrouve là l'effet Kondo qui est en compétition avec le champ cristallin. En baissant cette fois la température jusqu'à 100 K, on s'aperçoit que la valeur minimale d'électrons f est bornée juste en dessous de 0.94 électron. Or, comme le nombre maximum d'électrons f est de 1 à grand volume, l'hybridation des électrons f provoque une chute d'au plus 6%. Cette valeur est en bon accord avec McMahan et al. [13] qui obtenaient 4% mais reste inférieure à celle de Lipp et al. [130]. Les différences entre les études théoriques peuvent s'expliquer par les différentes méthodes utilisées (résolveur pour la DMFT,...) et celles avec l'expérience par le fait que d'une part les simulations ne décrivent pas toute la physique des systèmes et que les propriétés du cérium varient énormément en fonction des impuretés et des effets de surface.

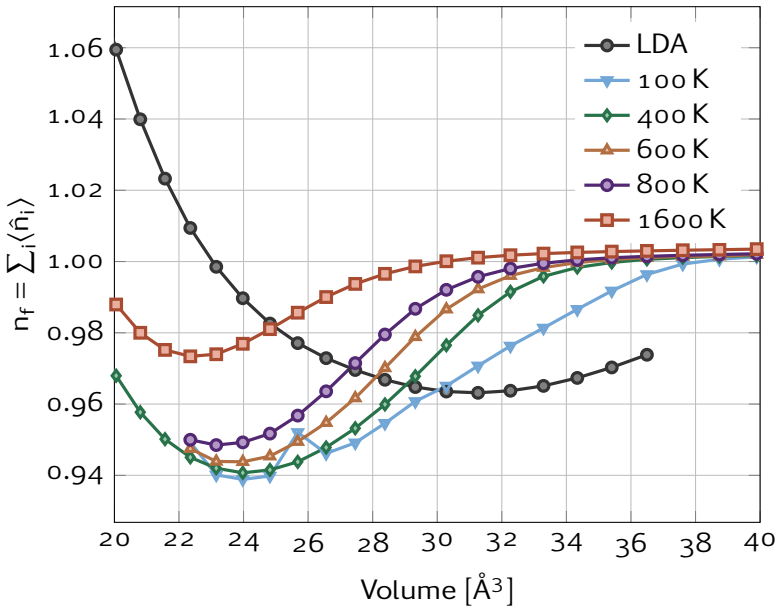


FIGURE 6.9 | Évolution du nombre d'électrons f en DFT+DMFT(sc) pour différentes températures en fonction du volume.

Une décomposition du nombre d'électrons f dans chaque orbitale montre (figure 6.10) que le champ cristallin est très rapidement dominant par rapport à l'interaction coulombienne. En effet, il lève la dégénérescence des orbitales à partir des volumes de l'ordre de 32 Å^3, autrement dit, la phase γ. On notera également que l'auto-cohérence a amélioré la dégénérescence à grand volume comparé à la figure 5.9a (cela reste vrai même si les températures sont différentes).

D'ailleurs, son effet est tout aussi visible sur les fractions d'occupation comme le montre la figure 6.11. Le comportement à petits volumes est lisse avec une double occupation qui augmente au fur et à mesure que le volume diminue. Pour contrer cette augmentation d'énergie d'interaction (directement liée à la double occupation), le nombre d'électrons f diminue. De surcroît, le moment local de la phase γ est clairement visible puisque la double occupation et la fraction f^0 sont presque nuls. En moyenne, un seul électron est présent par atome de cérium sans double occupation. La température, enfin, accélère la formation de ce moment local. Quant à Lanatà et al. [124], ils rajoutent que le couplage spin-orbite agit comme un catalyseur de cette formation. Si bien que l'entropie serait relativement plus importante que celle que nous avons calculée (voir section suivante).

6.2.3 Module d'élasticité isostatique

Les propriétés élastiques du cérium ont été étudiées dans différentes études (par exemple [111, 131]). Elles permettent de mieux comprendre le changement de phase et de trouver la pression de transition. D'après l'équation (4.1), le module d'élasticité isostatique est la dérivées seconde de l'énergie libre, il reflète donc les variations de l'énergie libre. Ces variations expérimentales sont représentées sur la figure 6.12. On remarque tout d'abord la présence

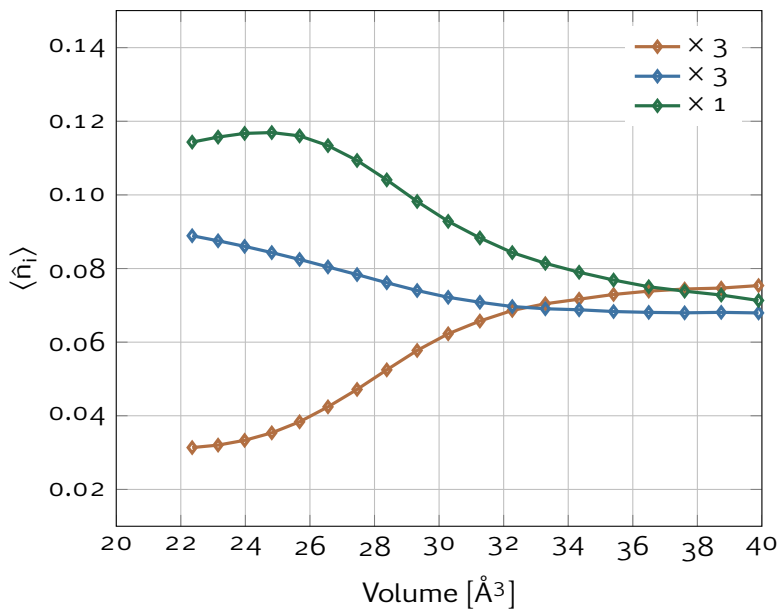


FIGURE 6.10 | Nombre d'électrons f moyen par orbital en DFT+DMFT(sc) à 800 K en fonction du volume. La légende représente la dégénérescence de chaque niveau.

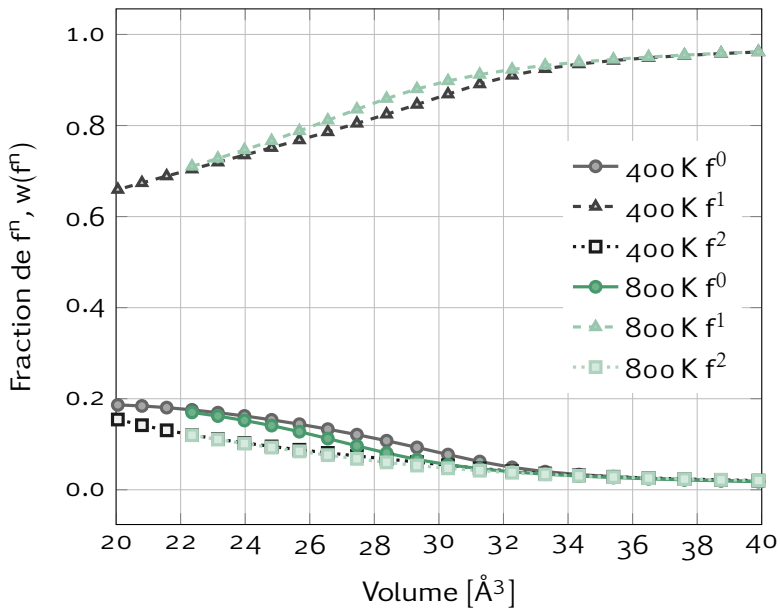


FIGURE 6.11 | Fractions d'occupation vide, unitaire et double des orbitales f d'un atome de cérium à 400 K et 800 K en LDA+DMFT(sc).

d'une pression P_c pour laquelle le module d'élasticité tend à s'annuler d'après l'ajustement réalisé. En dessous de P_c, la diminution modérée du module d'élasticité reflètent une instabilité du réseau. Et l'annulation du module d'élasticité est la signature de l'instabilité de la phase traduisant une transition de phase du premier ordre.

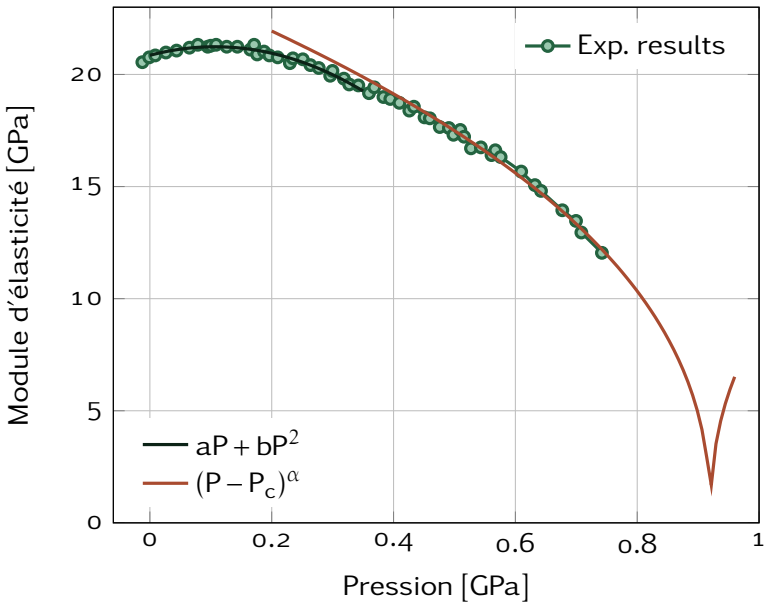


Figure 6.12 | Module d'élasticité isostatique expérimental d'après [111]. Les courbes en trait plein sont des ajustements [111, 131].

D'après nos simulations, nous calculons et représentons cette même quantité sur la figure 6.13. Le module d'élasticité isostatique étant mathématiquement une dérivée seconde, le bruit des simulations est amplifié. En dépit de ce désavantage, nous pouvons identifier sans ambiguïté une zone de pression autour de laquelle le module d'élasticité diminue visiblement en passant de 20 GPa à 10 GPa. Certes, l'annulation du module d'élasticité n'est pas observée et donc aucune transition de phase du premier ordre n'est décrite, mais un phénomène physique se produit dans cette zone. Cette diminution brutale du module d'élasticité isostatique suggère une instabilité du réseau qui pourrait être l'esquisse d'une transition de phase. Bien que cette zone de pression soit dans les pressions négatives et soit en contradiction avec l'expérience et les modèles théoriques traduisant l'hybridation des électrons f [111], nous observons comme pour l'expérience une zone de pression dans laquelle le module d'élasticité diminue pour des pressions décroissantes. Enfin, les valeurs expérimentales donnent un module d'élasticité isostatique $B = 20$ GPa au niveau du maximum local. C'est aussi la valeur que nous observons pour notre maximum local.

En conclusion, l'expérience, bien que non reproduite quantitativement, est qualitativement approchée par nos simulations. Les points forts sont une bonne description des densités spectrales, une observation de l'hybridation des électrons f et un module d'élasticité physiquement bien décrit décrit. Pour terminer notre présente étude du cérium, il ne nous reste plus qu'à examiner les aspects thermodynamiques de la transition de phase.

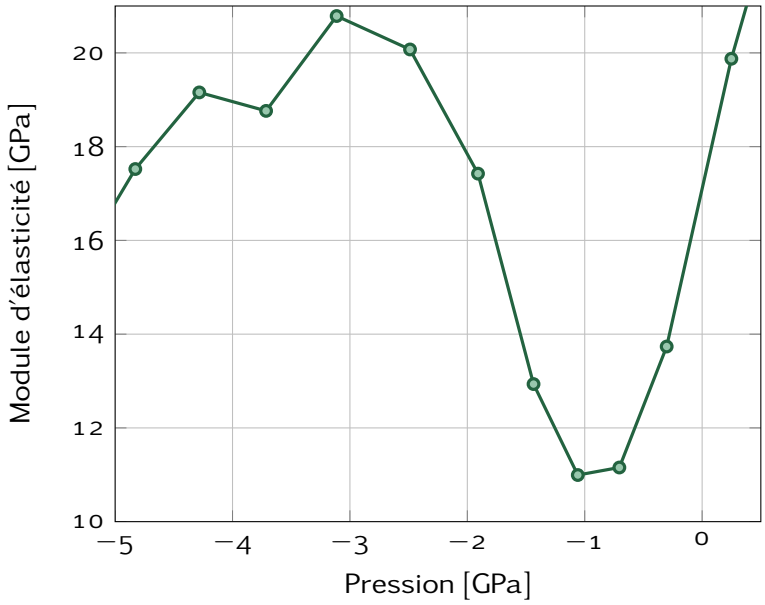


Figure 6.13 | Module d'élasticité isostatique calculé en DFT+DMFT(sc) à 400 K.

6.3 Thermodynamique de la transition de phase du cérium

Notre schéma de calcul a été poussé à son maximum pour réaliser une étude aussi large que possible de la thermodynamique du cérium. Les quelques études précédentes (comme Johansson et al. [11], Held et al. [12], McMahan et al. [13], Amadon et al. [15], Casadei et al. [125]) n'ont jamais réellement pu évaluer avec précision les quantités thermodynamiques d'intérêt pour l'étude du cérium, ou alors, des méthodes ont été combinées pour décrire séparément les deux phases puis reconstruire une équation d'états commune. Nous proposons ici d'appliquer une seule et même méthode aux deux phases α et γ du cérium avec un traitement – certes particulier – adaptés aux électrons f (DMFT). Nos calculs ont trois objectifs : montrer qu'il est possible d'atteindre des basses températures pour s'affranchir de l'entropie, de calculer avec un bruit minimal des équations d'états du cérium, enfin statuer sur la transition de phase du cérium en DFT+DMFT(sc) sans spin-orbite.

6.3.1 Transition de phase à basses températures

Nous commençons par réaliser un calcul d'énergie interne du cérium pour différentes températures. En partant de 1600 K, nous terminons notre étude à 100 K. À cette température, l'entropie n'est plus dominante et donc l'énergie interne peut être assimilée à l'énergie libre. La figure 6.14 montre l'énergie interne pour toutes les températures étudiées. En partant des hautes températures, comme nous l'avons déjà dit précédemment, le minimum d'énergie interne est observé autour du volume de la phase γ. L'épaulement, quelque peu piqué de l'étude sans auto-cohérence (figure 5.3b) est maintenant lissé et plus visible. Le comportement reste cependant le même que sans auto-cohérence sur la densité : l'effet Kondo crée une stabilisation des petits volumes. Or, la température Kondo des petits volumes est bien

plus élevée que celle des grands volumes. La phase α est donc stabilisée à faible température. Dès 300 K, l'énergie interne aborde un comportement asymptotique. Seule la zone autour du volume Kondo est faiblement modifiée. Notamment, la courbure de l'énergie interne est de moins en moins importante.

Le diagramme de phase du cérium (figure 4.1) montre qu'en dessous de 100 K, le cérium reste dans sa phase α. Des études théoriques tendent à dire qu'à température nulle, la transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$ du cérium est toujours visible mais à des pression négatives. Cette transition serait le prolongement de la ligne de transition $\alpha \rightleftarrows \gamma$ jusqu'à la température nulle. On aboutirait alors à une pression de l'ordre de −1 GPa d'après une extrapolation de [10]. Une étude récente de Lanatà et al. [124] montrent qu'en combinant la DFT et l'approximation de Gutzwiller [132, 133] si le spin-orbite est omis, alors la transition de phase du premier ordre disparaît à température nulle. Nous pouvons confirmer ce résultat avec nos simulations LDA+DMFT(sc). Le double point d'inflexion de l'énergie interne en fonction du volume n'existe déjà plus sur notre étude à 100 K. Toujours d'après Lanatà et al. [124], ce serait le spin-orbite qui serait responsable de cette transition de phase à température nulle. Une future étude incluant le couplage spin-orbite dans notre schéma de calcul serait nécessaire pour étudier ce cas.

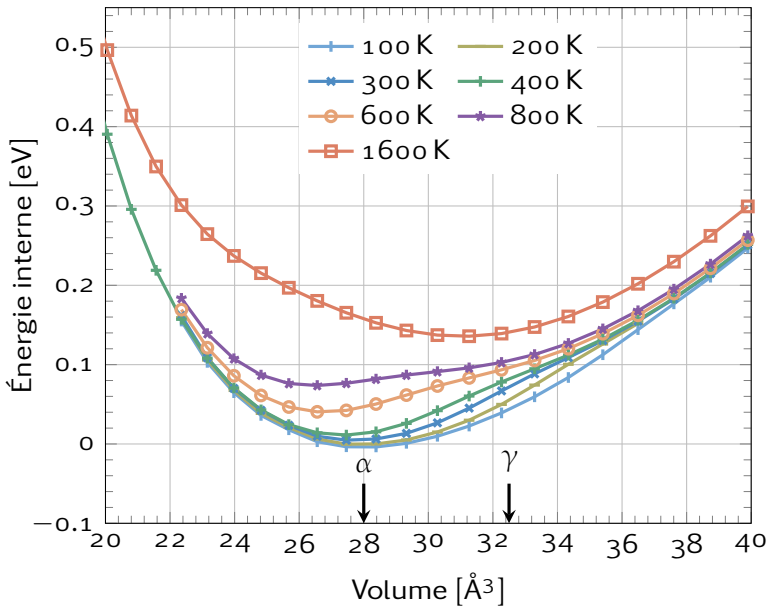


Figure 6.14 | Énergie interne en fonction du volume pour différentes températures. Le double point d'inflexion disparait à basse température traduisant la non existence d'une transition de phase du premier ordre à pression négative. Le volume d'équilibre à 100 K est pris comme référence pour l'énergie.

6.3.2 L'entropie du cérium

Pour expliquer la forte différence d'entropie entre la phase α et la phase γ du cérium, nous réécrivons l'énergie totale en DMFT (2.67) sous la forme

$$\mathcal{E}^{\mathrm{DFT+DMFT}}[n_{\mathrm{DMFT}}] = \mathcal{E}^{\mathrm{DFT}}[n_{\mathrm{DMFT}}] - \varepsilon^{\mathrm{DFT}}_{\mathrm{bande}} + \varepsilon^{\mathrm{DMFT}}_{\mathrm{bande}} + \varepsilon_{\mathrm{int}},$$

avec $\varepsilon_{\mathrm{int}} = \varepsilon_U - \varepsilon_{DC}$, n_{LDA} la densité électronique à l'issue d'un calcul LDA et n_{DMFT} la densité électronique à l'issue d'un calcul LDA+DMFT. L'énergie libre de l'équation (2.77) est écrite sous la forme

$$F(U) = F(0) + \int_0^U \frac{\varepsilon_{\mathrm{int}}(U')}{U'}\,dU'.$$

En combinant ces deux équations dans le cadre de la LDA avec l'équation 2.78, on a

$$S(U) = S_{\mathrm{LDA}}(n_{\mathrm{LDA}}) + \frac{\mathcal{E}(U) - \mathcal{E}(0)}{T} - \int_0^U \frac{\varepsilon_{\mathrm{int}}(U')}{U'}\,dU'.$$

Cette expression de l'entropie ne donne que l'entropie électronique, elle ne permet pas d'évaluer la contribution du réseau à l'entropie.

On trace sur la figure 6.15 la variation de l'entropie en fonction du volume. La forte augmentation d'entropie apparaît dans la zone de transition de phase expérimentale. Dans cette zone, la stabilisation de l'effet Kondo disparaît quand le volume augmente [15]. Ce comportement est cohérent avec l'image physique de la localisation électronique lors d'un accroissement du volume. On retrouve également le décalage vers les volumes croissants de la zone de forte variation de l'entropie en accord avec l'augmentation du volume Kondo et de la localisation lorsque la température diminue. Aux basses températures, bien que le bruit des simulations soit nettement amplifié du fait de la division par la température T de toutes les grandeurs énergétiques, l'interprétation reste la même.

On montre sur la figure 6.16, dans la partie supérieure, la comparaison de l'entropie en LDA et LDA+DMFT(sc) à 800 K. L'entropie LDA est bien inférieure à l'entropie DMFT et varie de 0 à une valeur de $14\ln(14) - 13\ln(13) \simeq 3.60/k_B$ du fait de l'augmentation de la dispersion des bandes sous pression. Pour mieux comprendre l'origine de l'entropie DMFT, on la décompose en cinq termes :

$$\begin{aligned} S(U) \;=\; & \underbrace{S_{\mathrm{LDA}}}_{S_1} + \underbrace{\frac{\mathcal{E}_{\mathrm{LDA}}(n_{\mathrm{DMFT}}) - \mathcal{E}_{\mathrm{LDA}}(n_{\mathrm{LDA}})}{T}}_{S_2} \\ & + \underbrace{\frac{\varepsilon^{\mathrm{DMFT}}_{\mathrm{bande}} - \varepsilon^{\mathrm{DFT}}_{\mathrm{bande}}}{T}}_{S_3} + \underbrace{\frac{\varepsilon_{\mathrm{int}}(U)}{T}}_{S'_4} - \underbrace{\frac{\int_0^U \frac{\varepsilon_{\mathrm{int}}(U')}{U'}\,dU'}{T}}_{S''_4}. \end{aligned} \tag{6.1}$$

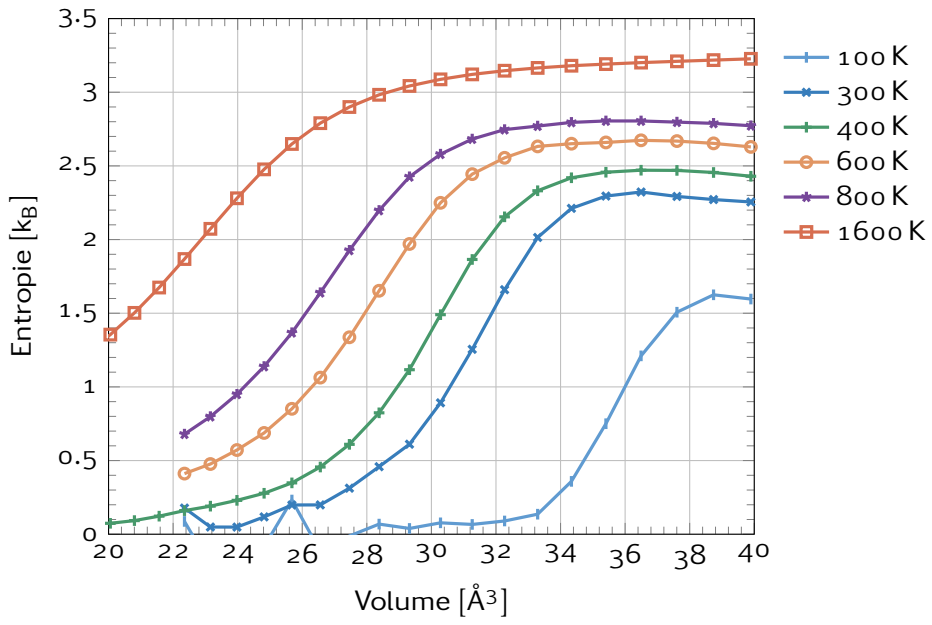


FIGURE 6.15 | Entropie en LDA+DMFT(sc) pour différentes températures

L'entropie LDA est donc corrigée par trois termes : S_2, S_3 et $S_4 = S_4' - S_4''$. Chacun de ces termes est représenté sur la figure 6.16. Le comportement général de l'entropie DMFT est principalement bien décrit par le terme $S_3 + S_4$. Le terme S_2 bien que variant à l'opposé joue un rôle plus faible. On décompose alors la partie $S_3 + S_4$ dans la partie inférieure de la figure 6.16. D'après l'équation (6.2), le terme S_3 est proportionnel à la différence d'énergie de bande. On retrouve donc le comportement décrit sur la figure 5.4 et dans [15]. Cette différence augmente jusqu'à un certain volume V_U puis décroît ensuite dans la zone où l'hybridation est faible et l'électron plus localisé. Concernant $S_4 = S_4' - S_4''$, comme $\frac{\varepsilon_{int}(U)}{TU}$ est une fonction décroissante en fonction de U (figure 5.5) alors $TS_4' = \varepsilon_{int}(U) = \int_0^U \frac{\varepsilon_{int}(U)}{U} dU'$ est toujours inférieur à $TS_4'' = \int_0^U \frac{\varepsilon_{int}(U')}{U'} dU' = \int_0^U \frac{S_4'(U')}{U'} dU'$. De plus, S_4' est une fonction décroissante en fonction du volume et sa pente est réduite autour du volume V_U dépendant de U. Par conséquent, la pente de S_4'', qui est la moyenne de la pente de S_4' pour différentes valeurs de U, est plus faible que celle de S_4' pour des volumes inférieurs à V_U. Au contraire, pour des volumes plus grands que V_U, S_4' ne varie quasiment plus (effet de la localisation sur ε_{int}) alors que ε_{int} varie plus pour des faibles valeurs de U pour ces mêmes volumes. Donc la pente de S_4'' est plus forte que celle de S_4' pour des volumes supérieurs à V_U. On en déduit le comportement de S_4 qui est tout d'abord décroissant jusqu'à V_U puis croissante. S_3 et S_4 ont ainsi un comportement symétrique et contribuent tous deux à l'augmentation de l'entropie pour les grands volumes, en accord avec l'idée physique d'augmentation de l'entropie lorsqu'il y a de la localisation électronique.

6.3.3 Transition de phase en température et pression

Pour terminer l'étude du cérium, nous devons combiner l'entropie – électronique – avec l'énergie interne pour obtenir l'énergie libre. L'énergie libre en fonction du volume est tra-

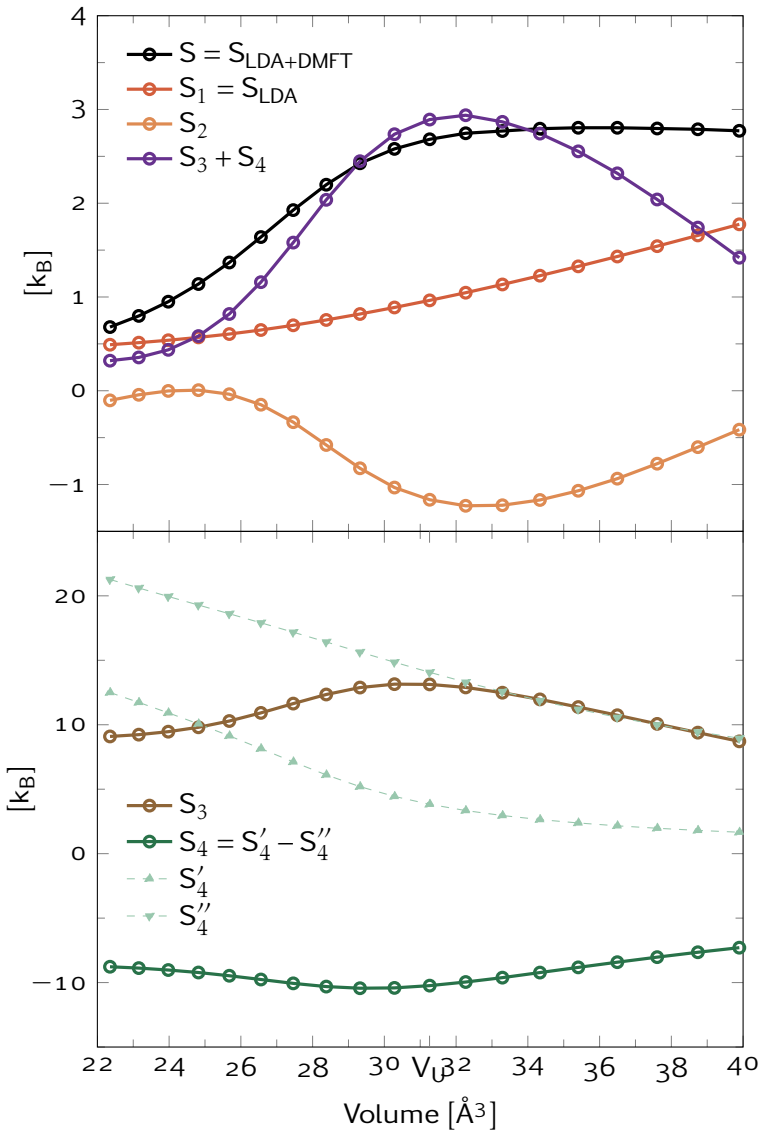


FIGURE 6.16 | Contribution des différents termes de l'entropie d'après l'équation (6.2) en LDA+DMFT(sc) à 800 K.

cée pour différentes températures sur la figure 6.17. On vérifie encore une fois que pour les petits volumes, l'entropie est faible et que donc l'énergie libre et l'énergie interne coïncident quasiment. Nous commençons par étudier la transition de phase en température. À la température de 100 K et pression nulle, notre calcul d'énergie libre décrit la phase α du cérium, alors qu'à partir de 600 K, la phase γ est plus stable. Pour des faibles pressions, cette conclusion reste valide. On retrouve ainsi la transition de phase en température décrite par l'expérience figure 4.1. Toutesfois, on gardera à l'esprit que les valeurs des températures sont susceptibles de changer en rajoutant le couplage spin-orbite comme discuté précédemment. Bien que les volumes d'équilibre que nous calculons soient plus petits que ceux obtenus expérimentalement, ils sont en meilleur accord que ceux obtenus récemment avec d'autres schémas de calcul [125]. Passons à présent à l'étude de la transition de phase en pression. Il est attendu que la forte augmentation d'entropie pour les grands volumes inverse la stabilité de la phase α en faveur de la phase γ [38, 109]. À partir de la figure 6.17, nous trouvons que les variations des quantités thermodynamique à 800 K sont qualitativement en bon accord avec les données expérimentales à 400 K. Pour comparer nos résultats avec l'expérience, nous devons calculer la différence de volume $\Delta V^{\gamma\alpha} = V_\gamma - V_\alpha$ entre la phase γ et α du cérium. Nous notons « Théo' » les grandeurs issues d'un calcul avec les volumes expérimentaux et « Théo » les données issues d'un calcul avec les volumes expérimentaux décalés pour que le volume de la phase γ coïncide avec le minimum de notre énergie libre (figure 6.18). Le tableau 6.1 montre les trois grandeurs thermodynamiques calculées et mesurées [109] pour ces volumes. Deux points sont à soulever. Tout d'abord, les variations de ces quantités vont dans le même sens que l'expérience. Ainsi, même si les valeurs ne sont pas les mêmes, la pression de transition $P = -\Delta F_{\gamma\alpha}/\Delta V^{\gamma\alpha}$ est bien négative comme attendue. Ensuite, les valeurs, bien que différentes, sont en meilleur accord avec l'expérience dans le cas « Theo' » que « Theo ». Rappelons que nous n'avons pas pris en compte les effets du réseau dans le calcul de l'entropie. Si expérimentalement [111, 131, 134] l'entropie du réseau reste une question ouverte, le $\Delta S_{tot}^{\gamma\alpha}$ est connu autour de la valeur de $1.5\,k_B$. Nos calculs donnent pour une température de 800 K une variation d'entropie électronique $0.55\,k_B \leq \Delta S_{el}^{\gamma\alpha} \leq 0.75\,k_B$, ce qui semble relativement faible comparée à l'entropie totale de $1.5\,k_B$ dépourvue de la contribution du réseau d'environ $\Delta S_{vib}^{\gamma\alpha} \approx 0.22\,k_B$ [111].

Enfin, le calcul du module d'élasticité isostatique à 800 K est réduit de 36 GPa à 23 GPa, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale 20 GPa [111]. Ces résultats viennent appuyer ce qui a été dit à la section précédente concernant la renormalisation de la température puisqu'à la température de 800 K nos résultats sont comparables à l'expérience.

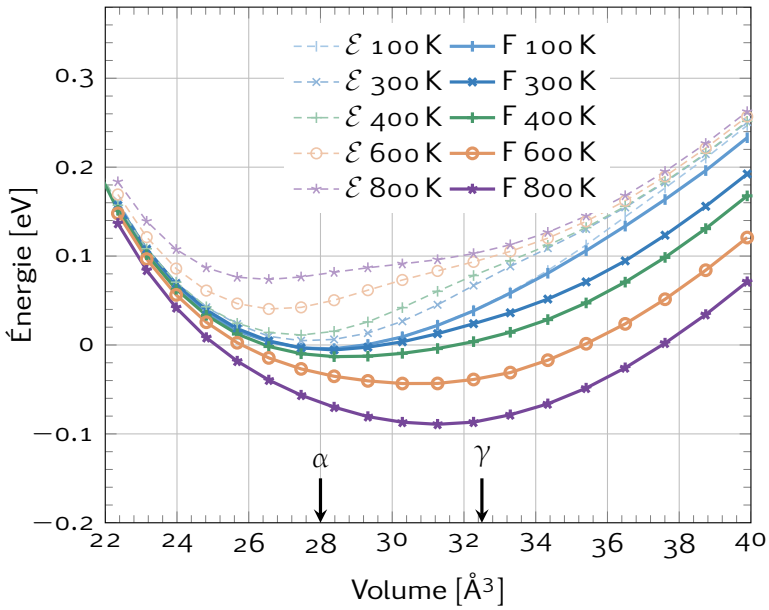


FIGURE 6.17 | Énergies internes ($\mathcal{E}$) et libres (F) en LDA+DMFT(sc) pour différentes températures.

(meV)	Theo	Theo'	Exp
$\Delta\mathcal{E}^{\gamma\alpha}$	19	21	17
$\Delta S^{\gamma\alpha}_{vib}$	52	38	41
$\Delta F^{\gamma\alpha}$	-33	-17	-24

TABLE 6.1 | Variations des quantités thermodynamiques pour la transition de phase à 400 K pour l'expérience et 800 K pour la simulation avec des volumes différents : « Théo' » en utilisant les volumes expérimentaux et « Théo » en utilisant les volumes expérimentaux décalés de sorte que le volume de la phase γ coïncide avec le minimum de notre énergie libre (figure 6.18). L'entropie électronique expérimentale est obtenue en soustrayant la contribution des vibrations du réseau [111, 135].

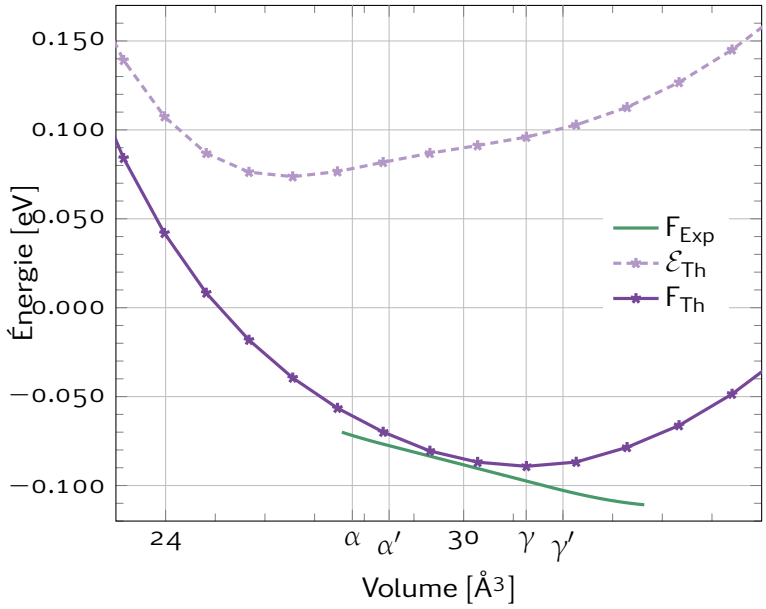


Figure 6.18 | Énergies interne et libre théorique à 800 K comparées à l'énergie libre expérimentale [109].

7 | Perspectives pour le cérium

Sommaire

7.1 Rappel des approximations utilisées 125
7.2 Quelle valeur de U ? 126
7.3 Effet du couplage spin-orbite 127
7.4 Importance des phonons 128

La présente étude montre les capacités de la DFT+DMFT pour décrire les systèmes fortement corrélés. L'exemple de cette thèse est le cérium qui semblait être un matériau très simple : structure cubique face centrée, un seul électron f. Pourtant, comme nous l'avons vu, aucune méthode universelle ne parvient à prédire toutes ses propriétés. Ce travail n'étant qu'une brique supplémentaire pour construire la méthode qui fonctionnera peut-être un jour, ce dernier chapitre est consacré à une revue des approximations qui ont été faites tout au long de ce manuscrit. Certains points réalisables dans un futur plus ou moins proche seront développés pour ouvrir des voie de réflexion.

Après une énumération des approximations faites, nous montrerons en premier la sensibilité du calcul d'énergie libre par rapport à la valeur de l'interaction coulombienne écrantée U puis l'influence du couplage spin-orbite et enfin l'importance de la prise en compte du réseau dans le calcul de l'énergie libre.

7.1 Rappel des approximations utilisées

Dans ce paragraphe, les différentes approximations utilisées sont listées et commentées. Cette liste est la plus exhaustive possible.

1. Fonctionnelle d'échange et de corrélation : c'est la première hypothèse faite par Kohn et Sham pour utiliser la théorie exacte de la DFT. Comme la fonctionnelle exacte d'échange et de corerélation n'est pas connue, il faut en choisir une qui est facilement utilisable avec la DMFT.

2. La construction des données PAW est contrôlée et deux jeux ont été testés. Ils donnent la même courbe d'énergie interne en fonction du volume au bruit statistique près, ce

point est considéré comme non influant sur la présente étude.

3. L'approximation de la DMFT impose que les corrélations soient locales. Le cérium est cubique avec douze premiers voisins et correspond donc à un réseau[1] de dimension $d = 12$. Or la DMFT devient exacte en limite infinie $d \to +\infty$. Pour savoir si les corrélations sont effectivement locales ou non, il faudrait prendre en compte des interactions non locales avec un calcul « cluster[2] DMFT ». Ce type de calculs demandant beaucoup plus de ressources de calcul que celles disponibles.

4. La définition des orbitales corrélées dans la DMFT a été discutée. D'une part seules les orbitales f sont traitées par la DMFT alors que les orbitales spd pourraient aussi l'être. Ce choix est justifié physiquement par leurs largeurs de bande en LDA par rapport à celle des orbitales f. Les orbitales spd sont ici faiblement corrélées. D'autre part la définition des orbitales corrélées est aussi un point crucial. Une amélioration possible serait l'utilisation des fonctions de Wannier localisées au maximum (MLWF). Ce point a été discuté en conclusion par Amadon [62].

5. Le Hamiltonien d'interaction contribuera pour beaucoup dans le résultat final. Il a été choisi dans cette thèse de ne garder que l'interaction densité-densité pour une meilleur efficacité du code et le couplage de Hund est omis car seul un électron est présent. De plus, ce Hamiltonien n'est pas invariant par symétrie [46] ce qui implique des résultats différents selon son expression.

6. Le choix du terme de double comptage. De la même manière qu'il faut choisir une fonctionnelle d'échange et de corrélation, il faut choisir une manière de retirer la contribution des orbitales corrélées dans cette fonctionnelle. Plusieurs formes existent et son choix n'est pas univoque. Les effets de ce choix sont mal contrôlés et sources d'erreur.

7. La valeur de l'interaction de coulomb écrantée n'a pas été calculée dans cette étude.

8. Le couplage spin-orbite n'a pas été pris en compte et va être discuté.

9. La contribution du réseau sera aussi discutée dans une prochaine section.

7.2 Quelle valeur de U ?

La valeur du paramètre U a déjà discutée lors de l'étude LDA+U du cérium. La même valeur fut ensuite utilisée pour l'étude LDA+DMFT. Mais dans la littérature, les valeurs possibles changent beaucoup. Comme dans le travail de Aryasetiawan et al. [122] qui suggère des valeurs différentes de U en fonction de la phase étudiée. La différence entre la phase α et la phase γ est de l'ordre de 1 eV et pour chaque phase, l'incertitude varie de 0.4 eV à 1 eV.

[1] au sens du réseau de Bethe
[2] de groupe

(meV)	Theo	Theo'	Exp
$\Delta\mathcal{E}_{\gamma\alpha}$	54.5	51	17
$\Delta S_{\gamma\alpha}$	61.5	56	41
$\Delta F_{\gamma\alpha}$	-7	-5	-24

Table 7.1 | Dégradation des quantités thermodynamiques à 800 K lorsque la phase α est décrite par $U_\alpha = 5.7\,\text{eV}$ et la phase γ $U_\gamma = 6\,\text{eV}$ pour les volumes expérimentaux « Théo' » et pour les volumes expérimentaux décalés « Théo » de sorte que le volume de la phase γ coïncide avec le minimum de notre énergie libre.

(meV)	Theo	Theo'	Exp
$\Delta\mathcal{E}_{\gamma\alpha}$	19	26	17
$\Delta S_{\gamma\alpha}$	46	40	41
$\Delta F_{\gamma\alpha}$	-27	-14	-24

Table 7.2 | Variation des quantités thermodynamiques à 400 K pour une interaction $U = 6.8\,\text{eV}$ pour les volumes expérimentaux « Théo' » et pour les volumes expérimentaux décalés « Théo » de sorte que le volume de la phase γ coïncide avec le minimum de notre énergie libre.

Néanmoins, le U de la phase α semble presque toujours être inférieur à celui de la phase γ. On retrouve ici le fait que la phase α est plus écrantée et donc moins corrélée.

Si nous prenons une valeur différente de U pour chaque phase dans notre étude et que nous regardons les conséquences sur les valeurs du tableau 6.1 alors nous obtenons pour $U_\alpha = 5.7\,\text{eV}$ et $U_\gamma = 6\,\text{eV}$ à 800 K les valeurs du tableau 7.1. La colonne « Théo » correspond aux grandeurs issues d'un calcul avec les volumes expérimentaux et « Théo' » celles issues d'un calcul avec les volumes décalés pour que le volume de la phase γ coïncide avec le minimum de notre énergie libre (figure 6.18). On constate une nette dégradation des grandeurs pour cette température. En revanche, en diminuant l'écrantage dans les deux phases, donc en augmentant la valeur de l'interaction, on obtient à 400 K les valeurs du tableau 7.2 qui sont tout à fait comparables à celle du tableau 6.1. Autrement dit, en augmentant l'interaction des orbitales f, la température Kondo diminue. C'est ce qu'on observait dans le modèle de Hubbard : plus l'interaction était grande et plus la température de transition était basse. Donc l'accord avec l'expérience de nos résultats à 800 K pourrait être dû au fait que l'interaction est trop faible.

Un calcul complètement auto-cohérent de l'interaction combiné à un calcul DMFT [136] pourrait permettre de trancher sur ce point. Enfin, nous avons utilisé un U statique alors qu'il faudrait pendre en compte ses variations en fonction de la fréquence [123] décrivant les transitions électroniques.

7.3 Effet du couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite (SOC) dans le cérium s'avère dominant. Comme l'ont noté Lanatà et al. [124] dans leur étude combinant la DFT et l'approximation de Gutzwiller [132, 133]

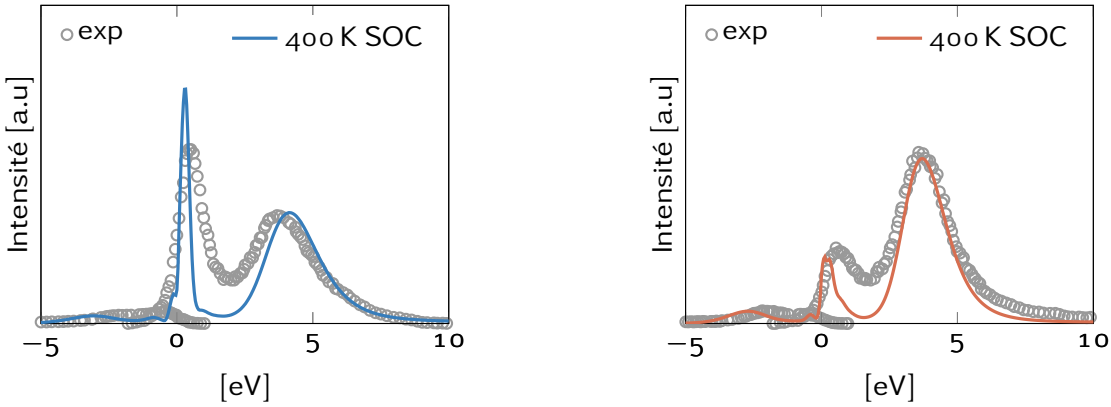
à température nulle, la considération ou non de ce couplage fait disparaître la transition de phase $\alpha \rightleftarrows \gamma$ du cérium à 0 K. Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence (définie comme $2J+1$) des orbitales f de moment angulaire $l = 3$ en un groupe J =5/2 de dégénérescence six et un groupe iJ =7/2 de dégénérescence huit. La séparation de ces deux niveaux, 5/2 et 7/2, est grande et impose le peuplement des orbitales 5/2 en premier. Or, comme le cérium n'a qu'un seul électron, sans champ cristallin, seules les orbitales 5/2interviennent dans la physique du problème.

Malgré la restriction de notre code calcul au cas sans spin-orbite, nous avons réalisé quelques simulations avec notre schéma de calcul non cohérent pour entrevoir l'influence du couplage spin-orbite dans nos résultats. La non cohérence est causée par l'incapacité actuelle de notre code CT-Hyb à traiter une fonction de Green non diagonale. Comme il en avait été fait mention à la section 3.1.5 page 56, nous traitons le calcul du déterminant de $\mathbf{\Delta}$ en supposant que la matrice est diagonale pour accélérer les calculs. Or, en présence de couplage spin-orbite, ce n'est plus le cas. Alors, lorsque le code DMFT donne en argument une fonction de Green $\mathcal{G}_{0l,m}(i\omega_n) \neq 0, \forall l, m$ non diagonale, le résultat du Monte Carlo au modèle d'impureté d'Anderson est forcément une fonction de Green $\mathbf{G}_{l,m} = 0, \forall l \neq m$ diagonale. En conséquence, les éléments non diagonaux de la self-énergie sont faux. Ceci se voit principalement lorsque la valeur de U est faible par rapport au couplage spin-orbite. Lorsque l'interaction U est élevée, alors les éléments non diagonaux sont très faibles et il est ainsi possible d'obtenir des indications sur l'effet du spin-orbite dans le cérium.

La figure 7.1 montre les densités spectrales pour les phases α et γ du cérium avec spin-orbite à la température de 400 K. Les bandes de Hubbard sont centrées aux bonnes énergie, le pic de quasi-particule est correctement représenté dans les deux phases et la température est deux fois plus basse que sans couplage spin-orbite. La physique semble donc être bien reproduite. Sur la figure 7.2 les occupations de chaque niveau d'orbitale f sont tracées. À grand volume, seule les orbitales 5/2 sont effectivement peuplées, le couplage spin-orbite domine le champ cristallin. À l'inverse, pour les petits volumes, toutes les orbitales sont peuplées (majoritairement les 5/2), le champ cristallin est dominant. Les énergies internes et libres ne sont pas tracées puisque le schéma de calcul ne le permet pas. On retiendra que le spin-orbite modifie notablement la répartition des électrons pour les grands volumes, ce qui suggère une entropie limite pour la phase γ de l'ordre de $k_B \ln(2J+1) = k_B \ln(6)$. Et que la température Kondo est en meilleur accord avec l'expérience. Ainsi, même si les résultats montrés ici ne sont que préliminaires, cette voie semble très prometteuse pour prédire les propriétés du cérium.

7.4 Importance des phonons

Les articles de la littérature ne sont pas totalement d'accord sur l'amplitude de la contribution du réseau dans la différence d'entropie entre la phase α et γ du cérium. Par exemple, Jeong et al. [131] mesurent par diffraction de rayons X et de neutrons $\Delta S_{vib}^{\gamma\alpha} = (0.75 \pm 0.15) k_B$



(a) α-cérium (b) γ-cérium

FIGURE 7.1 | Densités spectrales théoriques obtenues à partir d'un MaxEnt pour les phases α et γ du cérium en LDA+DMFT(sc)+SOC.

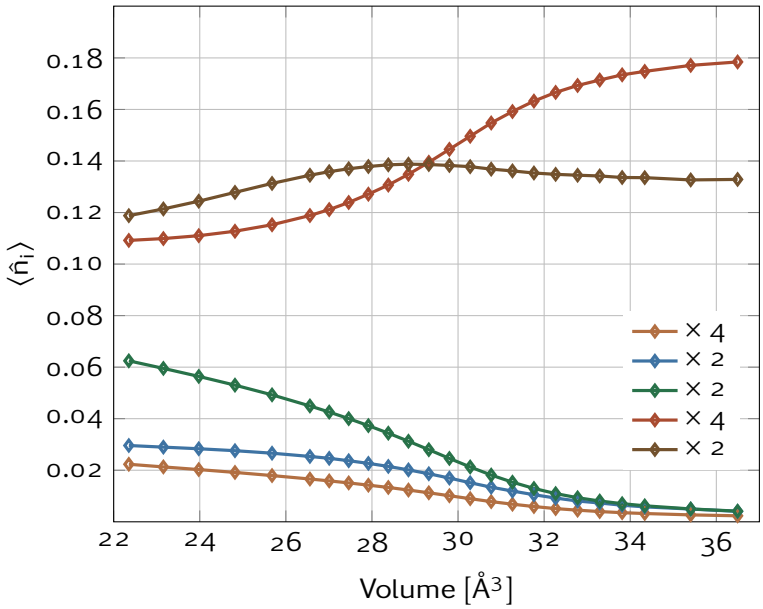


FIGURE 7.2 | Nombre d'électrons f moyen par orbital en DFT+DMFT(sc)+SOC à 800 K en fonction du volume. La légende représente la dégénérescence de chaque niveau.

plus récemment confirmé par Lipp et al. [134] ($\Delta S_{vib}^{\gamma\alpha} = 0.68\,k_B$). Ces valeurs sont nettement supérieures à celles obtenues par mesure de la vitesse du son par [111] ($\Delta S_{vib}^{\gamma\alpha} = 0.22\,k_B$) ou par diffusion de rayon X [135] ($\Delta S_{vib}^{\gamma\alpha} = 0.33\,k_B$).

Nous avons donc calculé en DFPT [137, 138] (Density Functionnal Perturbation Theory[3]) la réponse linéaire du cérium à un déplacement pour calculer les spectres de phonons en LDA et LDA+U. Ces spectres sont directement comparables aux spectres expérimentaux de Krisch et al. [135]. Nous utilisons la DFPT incluse dans le code Abinit [139] avec comme paramètres de calcul une grille de points **q** $8 \times 8 \times 8$, une grille de points **k** $16 \times 16 \times 16$ dans la première zone de Brillouin et un critère de convergence sur le résidu de la densité fixé à $10^{-7}\,a_0^{-3}$. Les vecteurs **q** sont aux phonons ce que les vecteurs **k** sont aux électrons. Ils représentent physiquement le déplacement des atomes dans les mailles.

Nous montrons pour le volume expérimental de la phase γ les spectres de phonons obtenus en LDA (figure 7.3) et LDA+U (figure 7.4). Ces deux spectres indiquent un comportement similaire mais les branches de la zone [XΓ] ne sont pas rangée exactement dans le même ordre. De plus, comme le volume de la phase γ en LDA est supérieur au volume d'équilibre, la structure de bande est plus dispersive, ce qui induit des énergies de phonons plus basses et une entropie plus grande. Les densités d'états de phonons (PDOS[4]) sont également différentes. La forme de la PDOS en LDA est assez régulière alors qu'en LDA+U, un pic est largement présent pour les hautes énergies. Si nous comparons qualitativement avec les spectres expérimentaux obtenus par Krisch et al. [135], alors un meilleur est obtenu avec notre spectre LDA+U que LDA. En effet, les branches et énergies de phonons sont comparables. La PDOS semble aussi être plus en adéquation avec la LDA+U que la LDA. Nous remarquons la même chose pour les spectres à plus petits volumes. Comme le montre les figures 7.5 et 7.6, même pour la phase α (volume expérimental) la LDA+U se rapproche plus de l'expérience que la LDA. Et pourtant, la LDA semblait plus apte à décrire la phase α du cérium que la LDA+U.

Nous avons alors calculé l'entropie des phonons en LDA et LDA+U aux températures de 300 K et 400 K en utilisant les outils disponibles dans le paquet Abinit [140]. La figure 7.7 montre l'entropie des phonons en fonction du volume dans la même unité que l'entropie électronique du chapitre précédent. En absolu, l'entropie des phonons est globalement trois fois plus grande que l'entropie électronique mais sa variation est beaucoup plus douce dans la zone de transition de phase. À petits volumes, l'entropie des phonons LDA chute car la dispersion de la structure de bande des phonons diminue, on se rapproche du volume d'équilibre. Alors, il est maintenant possible d'estimer le $\Delta S_{vib}^{\gamma\alpha}$ en LDA et LDA+U pour deux températures. Compte tenu du meilleur accord entre la LDA+U et l'expérience, il semble raisonnable de penser que l'entropie LDA+U est préférable.

Le tableau 7.3 résume les résultats obtenus. Bien que les valeurs diffèrent, il est clair qu'avec les formalismes disponibles pour effectuer un calcul DFPT, nos résultats sont plus

[3] Théorie des Perturbations de la Fonctionnelle de la Densité
[4] phonon density of states : densité d'états des phonons

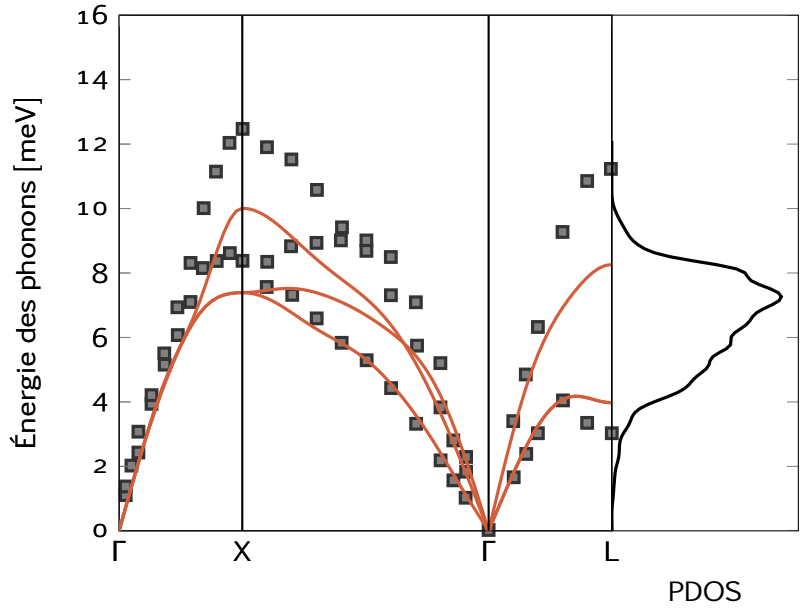


Figure 7.3 | Spectre de phonons obtenu en DFPT LDA pour la phase γ du cérium au volume expérimental. PDOS indique la densité d'états des phonons. Les carrés représentent le spectre expérimental de Krisch et al. [135].

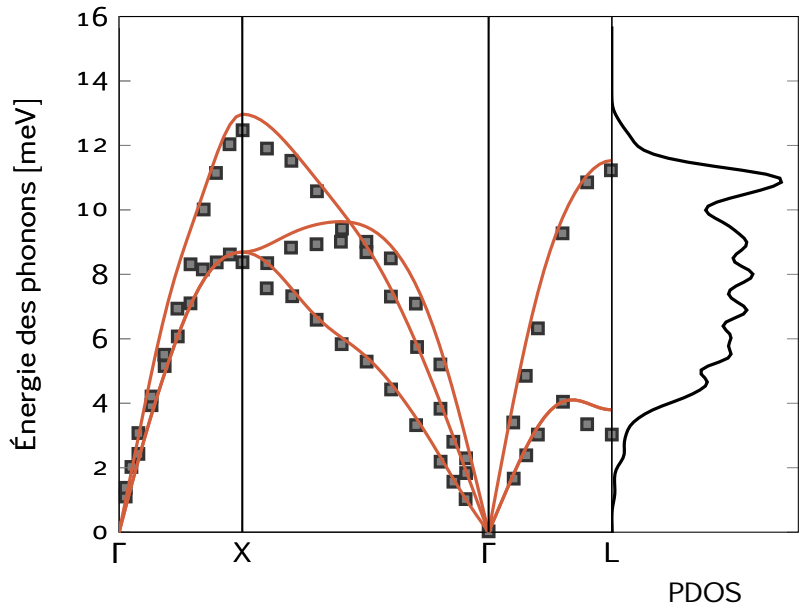


Figure 7.4 | Spectre de phonons obtenu en DFPT LDA+U pour la phase γ du cérium au volume expérimental. Le système est à l'équilibre : les branches autour du point Γ sont linéaires. PDOS indique la densité d'états des phonons. Les carrés représentent le spectre expérimental de Krisch et al. [135].

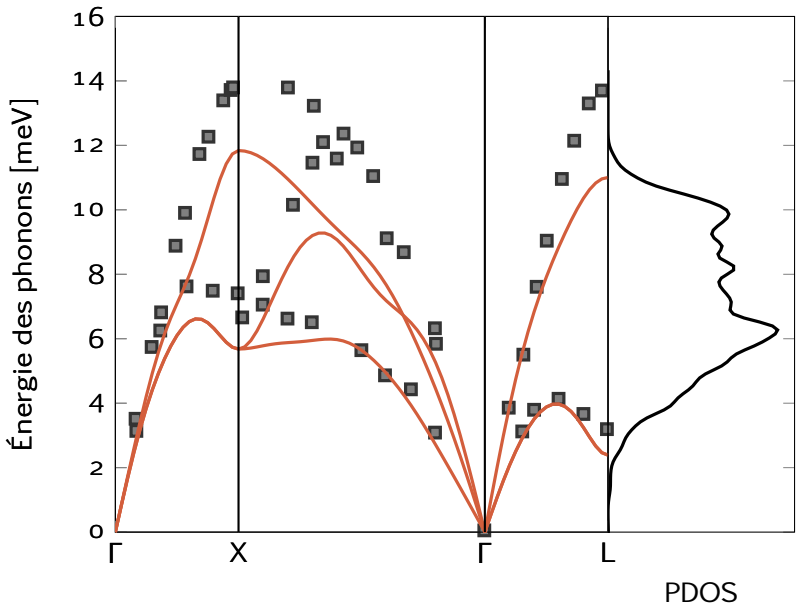


Figure 7.5 | Spectre de phonons obtenu en DFPT LDA pour la phase α du cérium au volume expérimental. PDOS indique la densité d'états des phonons. Les carrés représentent le spectre expérimental de Krisch et al. [135].

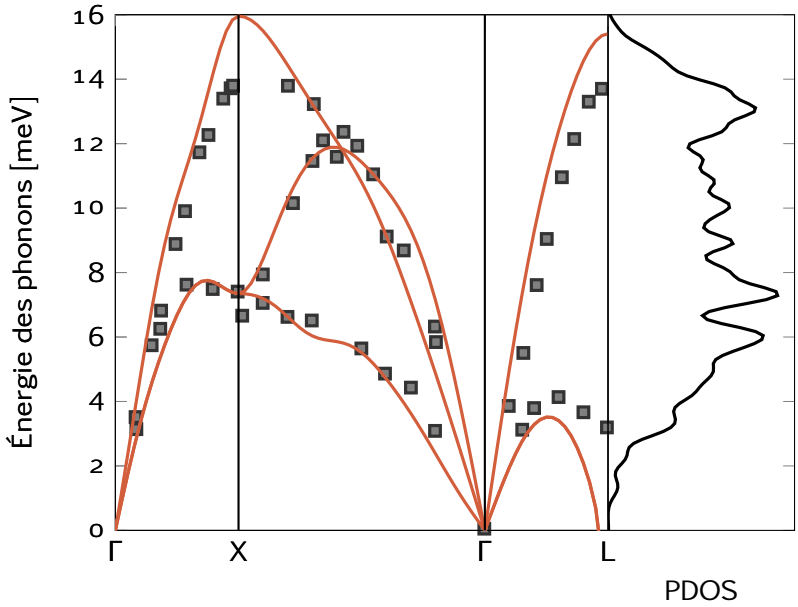


Figure 7.6 | Spectre de phonons obtenu en DFPT LDA+U pour la phase α du cérium au volume expérimental. PDOS indique la densité d'états des phonons. Les carrés représentent le spectre expérimental de Krisch et al. [135].

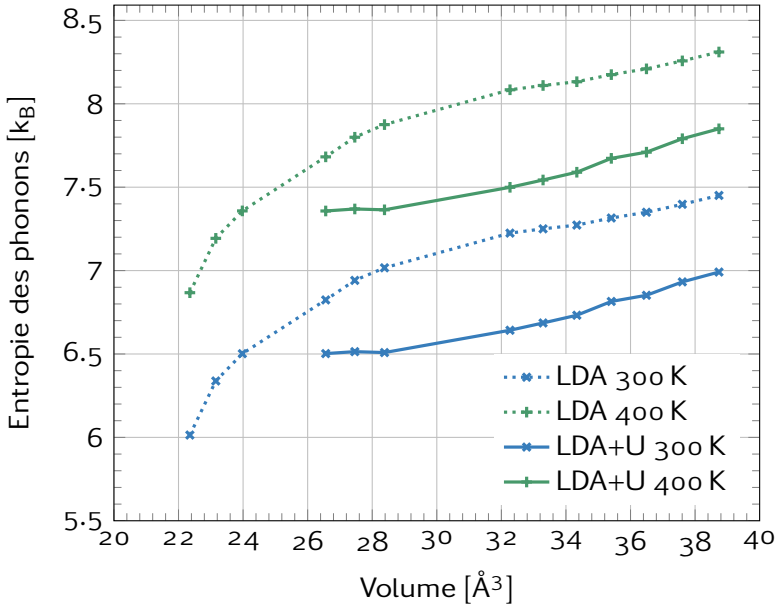


FIGURE 7.7 | Entropie des phonons en LDA et LDA+U à deux températures en fonction du volume.

	LDA	LDA+U	[135]	[111]	[134]	[131]
300 K	0.22	0.15	0.33	0.22	0.68	0.75±0.15
400 K	0.14	0.25				

TABLE 7.3 | Variation de la contribution du réseau à l'entropie du cérium $\Delta S_{vib}^{\gamma\alpha}$ en unité de k_B pour les calculs LDA, LDA+U et quatre références expérimentales.

proches de ceux de Krisch et al. [135] et de [111] que ceux de Lipp et al. [134] ou Jeong et al. [131].

La contribution du réseau à l'entropie du système reste modérée mais non négligeable. La variation d'entropie totale lors de la transition est expérimentalement mesurée à 1.5 k_B [111, 131, 134, 135]. Les phonons représentent donc entre 10 et 20% de la variation d'entropie totale. Un calcul DMFT du spectre des phonons est à l'heure actuelle hors de portée des supercalculateurs avec notre schéma de calcul, d'une part les forces ne sont pas calculées en DMFT et d'autres part, un calcul des forces par différences finies dans une supercellule est plusieurs centaines de fois plus lourd. Rares sont ceux [141] qui ont calculé des spectres de phonons en DMFT. Pourtant 20% de variation n'est pas négligeable et donc la contribution du réseau devrait être prise en compte, d'autant plus quand on montre la sensibilité des calculs par rapport, par exemple, à l'interaction coulombienne. Enfin, en dépit du bon accord de la LDA et LDA+U avec l'expérience, la DMFT pourrait changer l'entropie des phonons, soit en affinant les calculs LDA et LDA+U, soit en se rapprochant des valeurs de Lipp et al. [134] ou Jeong et al. [131]. Il faudrait, de plus, incorporer l'énergie libre des phonons à l'énergie libre électronique, calculée dans cette thèse, pour obtenir l'énergie libre totale.

Conclusion générale

La présente étude avait pour objectif d'étudier les transitions de phases dans les systèmes fortement corrélés. Ceux-ci sont des matériaux possédant des électrons qui interagissent fortement entre eux, du fait de leur localisation. Les orbitales atomiques présentant ces fortes corrélations sont les orbitales d et f comme dans les métaux et oxydes de transition pour les orbitales $3d$ et les lanthanides et actinides pour les orbitales $4f$. Le système choisi pour cette thèse, le cérium, présente une structure cristalline cubique face centrée et ne possède qu'un seul électron $4f$ et $5d$. La transition étudiée est la transition isostructurale (même structure cristalline) $\alpha \rightleftarrows \gamma$ du cérium qui est observée dans les relativement basses températures et pressions. Ce changement de phase, bien que conceptuellement simple, reste toujours au centre de l'attention de nombreux physiciens [79, 124, 125, 130, 142]. La littérature proposant plusieurs modèles pour expliquer cette transition de phases, aucune étude récente incluant les effets à N-corps ne statue sur des résultats précis.

Nous avons alors revu dans une première partie les aspects techniques de ces méthodes. Les équations de la DFT ont été rappelées et une introduction aux problèmes à N-corps a introduit un modèle traitant les corrélations électroniques. Les équations de la théorie du champ moyen dynamique (DMFT) ont été présentées et une attention toute particulière s'est portée sur le moyen de résoudre le modèle d'impureté d'Anderson intervenant dans la DMFT. C'est la méthode de Monte Carlo en temps continu développé en perturbation par rapport au terme d'hybridation [7, 67, 71, 73] qui a été choisie pour son efficacité et sa justesse. Une partie importante du travail a été la programmation de l'algorithme pour pouvoir l'utiliser directement dans le paquet Abinit [8] qui inclue déjà la DFT et la DMFT, sans avoir de problème de licence ou d'interfaçage de diverses librairies. Sachant que les calculs seraient lourds, une attention toute particulière a été portée sur la programmation et sur les moyens d'accélérer les calculs. D'après nos tests, les coprocesseurs actuels (cartes graphique et MIC) ne permettent pas une accélération significative du code pour les utiliser en masse. Il faut donc pour le moment rester sur les unités de calcul traditionnelles. La validation sur le modèle de Hubbard de notre code est assurée par les nombreuses études précédentes [3, 35, 88, 89, 91, 92]. Nous avons reproduit des calculs de fonction de Green, d'énergie interne, de capacité calorifique et d'entropie pour le modèle de Hubbard à une bande à moitié remplie sur un réseau de Bethe.

Nous avons alors en deuxième partie commencé par présenter le cérium et sa transi-

tion de phase. Des résultats expérimentaux sont montrés pour mettre en évidence l'échec des méthodes usuelles de calcul *ab-initio* (LDA et LDA+U). Pour chaque méthode, les propriétés mal décrites (volume d'équilibre, module d'élasticité isostatique, ...) sont mises en avant pour ensuite être comparées à la méthode DFT+DMFT. Nous avons alors réalisé dans un premier temps une étude du cérium sans assurer l'auto-cohérence de la densité dans la partie DFT du formalisme. Nous avons montré que les densités spectrales sont en meilleur accord avec l'expérience qu'en LDA et LDA+U, et que la précision des calculs d'énergie est bien meilleure qu'auparavant. Pourtant, toutes les propriétés physiques ne semblent pas correctes (nombre d'électron, fraction d'occupation). Le manque d'auto-cohérence impacte le nombre d'électrons corrélés et il a alors été nécessaire de réaliser une nouvelle étude auto-cohérente sur la densité électronique. Sachant que cette nouvelle convergence rallonge considérablement le temps de simulation, une nouvelle façon de réaliser un calcul auto-cohérent DFT+DMFT a été élaboré et son efficacité illustrée sur un exemple. Il a alors été possible de simuler le cérium à des températures très basses (jusqu'à 100 K), difficile d'accès pour la méthode Monte Carlo utilisée dans cette étude. Il a, entre autre, été montré qu'en l'absence du couplage spin-orbite, la transition de phase du cérium disparait à basse température. Une réévaluation des quantités thermodynamiques montre qu'un accord qualitatif est obtenu avec l'expérience sous réserve de ne pas comparer la température DMFT avec la température expérimentale. Mais bien que la physique du cérium soit relativement bien reproduite (nombre d'électrons corrélés, module d'élasticité, volume d'équilibre) la transition de phase en pression n'est pas visible alors qu'en température, une diminution du volume d'équilibre est bien observée lorsque celle-ci est diminuée.

Finalement, nous avons établi une liste de toutes les approximations utilisées pour cette étude et mis en avant trois points qui semblent essentiels. L'influence de la valeur de l'interaction coulombienne est forte sur la différence des quantités thermodynamiques mais l'évaluation de sa valeur dans un schéma auto-cohérent combiné à la DMFT [136] reste aujourd'hui difficilement accessible numériquement. Une autre voie possible est l'inclusion du couplage spin-orbite qui modifie considérablement la répartition de l'électron f dans les orbitales $4f$ mais ne change pas significativement le nombre total d'électrons f. Une modification de l'entropie est cependant attendue. Enfin, nous avons réalisé une courte étude de la contribution du réseau à l'entropie du cérium. Ce calcul étant, pour l'heure, difficilement réalisable avec notre schéma de calcul DFT+DMFT auto-cohérent, c'est en LDA et LDA+U qu'elle a été menée. Il est ainsi calculé que la contribution du réseau est de l'ordre de 10 à 20% de l'entropie totale en accord avec les expériences de Decremps et al. [111] et Krisch et al. [135]. Sa considération devrait être prise en compte d'autant plus que le couplage spin-orbite devrait diminuer l'entropie électronique.

Ces perspectives ayant été données, nous avons commencé à orienter nos travaux sur l'inclusion du couplage spin-orbite et le calcul du spectre des phonons par la méthode dite des « frozen phonons[5] » en calculant les forces par différences finies. Cette étude montre

[5] phonons gelés

les limites de la DFT+DMFT(scf) sans couplage spin-orbite et sans contribution du réseau. Elle ouvre les portes de nouvelles perspectives. Le cérium n'a donc pas livré tous ses secrets et d'autres études, formalismes, techniques devront être développés et utilisés pour prédire ses propriétés à partir, uniquement, des premiers principes.

Troisième partie

Compléments

A | Interpolation cubique

Soit f une fonction connue sur n points $\{x_j\}$ telle que $f(x_j) = y_j$ pour $j = 0,\ldots,n$ et qui a les mêmes propriétés que nos fonctions de Green ((3.35) et (3.38)). Soit $S_\Delta(f,x_j) = y_j$ la fonction interpolation de la fonction f. On impose une interpolation linéaire de la dérivée seconde :

$$S''_\Delta(f,x) = M_j \frac{x_{j+1} - x}{h_{j+1}} + M_{j+1} \frac{x - x_j}{h_{j+1}}, \tag{A.1}$$

avec $h_{j+1} = x_{j+1} - x_j = h$ en considérant que l'on connait f sur un nombre fini de points linéairement espacés. On remonte a $S_\Delta(f,x)$ en intégrant deux fois de suite :

$$S_\Delta(f,x) = M_j \frac{(x^3_{j+1-x})}{6h} + M_{j+1} \frac{(x - x_j)^3}{6h} + A_j(x - x_j) + B_j. \tag{A.2}$$

Les A_j et B_j sont calculés en utilisant $S_\Delta(f,x_j) = y_j$ et $S_\Delta(f,x_{j+1}) = y_{j+1}$

$$B_j = y_j - M_j \frac{h^2}{6} \tag{A.3}$$

$$A_j = \frac{y_{j+1} - h_j}{h} - \frac{h}{6}(M_{j+1} - M_j. \tag{A.4}$$

On construit ensuite un jeu de $n-2$ équations en se servant de la continuité de la dérivée première $S_\Delta(f,x_j^+) = S_\Delta(f,x_j^-)$:

$$\mu_j M_{j-1} + 2M_j + \lambda_j M_{j+1} = d_j, \tag{A.5}$$

avec $\mu_j = \lambda_j = 1/2$, $j = 0,\ldots,n$ Il manque alors 2 équations pour pouvoir résoudre le système. On utilise les contions initiales en 0 et β pour la dérivée seconde et la dérivée première :

$$\begin{aligned} & \mathbf{G}''(0^+) + \mathbf{G}''(\beta^-) && = -c_3 \\ \Leftrightarrow \quad & M_0 + M_n && = -c_3 \end{aligned} \tag{A.6}$$

$$\begin{aligned} & \mathbf{G}'(0^+) + \mathbf{G}'(\beta^-) && = c_2 \\ & -M_0 \cdot \tfrac{h}{2} + A_0 + M_n \cdot \tfrac{h}{2} + A_{n-1} && = c_2 \\ \Leftrightarrow \quad & -M_0 \cdot \tfrac{h}{3} - M_1 \cdot \tfrac{h}{6} + M_{n-1} \cdot \tfrac{h}{6} + M_n \cdot \tfrac{h}{3} && = c_2 - \frac{y_1 - y_0}{h} - \frac{y_n - y_{n-1}}{h} \end{aligned} \tag{A.7}$$

Pour des raisons de conditionnement, on multiplie l'équation (A.6) par 4, les équations (A.5) par 2 et l'équation (A.7) par $6/h$. Le système a résoudre se met alors sous la forme matricielle

$$\begin{pmatrix} 4 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & 4 \\ 1 & 4 & 1 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 & 4 & 1 \\ -2 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathrm{M}_0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \mathrm{M}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -4c_3 \\ d_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ d_{n_1} \\ \frac{6}{h}(c_2 - \frac{y_1 - y_0}{h} - \frac{y_n - y_{n-1}}{h} \end{pmatrix}. \tag{A.8}$$

La matrice de l'équation (A.8) se met facilement sous la forme LU : le produit d'une matrice triangulaire inférieure L par une matrice triangulaire supérieure U. La résolution du système (A.8) se fait alors en résolvant d'abord LY = X par descente, puis UX = Y par une remontée. En pratique, la matrice L n'a que des 1 sur sa diagonale, on donne ici la forme des matrices L et U dans une seule et même matrice

$$\begin{pmatrix} \mathrm{D}_1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & \mathrm{C}_1 \\ \mathrm{L}_1 & \mathrm{D}_2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 1 & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & \mathrm{L}_{n-2} & d\mathrm{D}n-1 & \mathrm{C}_{n-1} \\ \mathrm{R}_1 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \mathrm{R}_{n-1} & \mathrm{D}_n \end{pmatrix} \tag{A.9}$$

avec

$$\begin{aligned} \mathrm{D}_1 &= 4 & \mathrm{D}_2 &= 4 & \mathrm{D}_{n-1} &= 4 - 1/\mathrm{D}_{n-2} \\ \mathrm{L}_1 &= 1 & \mathrm{L}_2 &= 1/4 & \mathrm{R}_{n-1} &= (1 - \mathrm{R}_{n-2})/\mathrm{D}_{n-1} \\ \mathrm{R}_1 &= -2 & \mathrm{R}_2 &= -1/4 & \mathrm{C}_{n-1} &= 1 - \mathrm{C}_{n-2}\mathrm{R}_{n-1} \\ \mathrm{C}_1 &= 1 & \mathrm{C}_2 &= -1 & \mathrm{D}_n &= 2 - \mathbf{R} \cdot \mathbf{C} \end{aligned} \tag{A.10}$$

et les relations de récurrence sont

$$\begin{aligned} \mathrm{L}_i &= 1/(4 - \mathrm{L}_{i-1}) \\ \mathrm{D}_i &= 1/\mathrm{L}_i \\ \mathrm{R}_i &= -\mathrm{R}_{i-1} \cdot \mathrm{L}_i \\ \mathrm{C}_i &= -\mathrm{C}_{i-1} \cdot \mathrm{D}_{i-1} \end{aligned} \tag{A.11}$$

La dérivée troisième est calculée par la dérivée centrée de (A.1).

Bibliographie

[1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

[2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

[3] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A 276, 238 (1963), URL http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/276/1365/238.abstract#cited-by.

[4] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 44, 943 (1991).

[5] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. 68, 13 (1996).

[6] P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961).

[7] E. Gull, A. J. Millis, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, M. Troyer, and P. Werner, Rev. Mod. Phys. 83, 349 (2011).

[8] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Coté, et al., Computer Physics Communications 180, 2582 (2009), ISSN 0010-4655, <ce :title>40 YEARS OF CPC : A celebratory issue focused on quality software for high performance, grid and novel computing architectures</ce :title>, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465509002276.

[9] F. Trombe and M. Foex, Ann. d. Chimie 19,, 417 (1944).

[10] D. G. Koskenmaki and K. A. Gschneidner, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North-Holland, Amsterdam, 1978).

[11] B. Johansson, I. A. Abrikosov, M. Aldén, A. V. Ruban, and H. L. Skriver, Phys. Rev. Lett. 74, 2335 (1995), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.2335.

[12] K. Held, A. K. McMahan, and R. T. Scalettar, Phys. Rev. Lett. 87, 276404 (2001).

[13] A. K. McMahan, K. Held, and R. T. Scalettar, Phys. Rev. B 67, 075108 (2003), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.075108.

[14] K. Haule, V. Oudovenko, S. Y. Savrasov, and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. 94, 036401 (2005), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.036401.

-= Game Over =-

[15] B. Amadon, S. Biermann, A. Georges, and F. Aryasetiawan, Phys. Rev. Lett. 96, 066402 (2006), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.066402.

[16] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique* (Hermann, 1997).

[17] L. Landau and E. Lifchitz, *Physique théorique, tome 3 : Mécanique quantique* (Editions MIR, 1975).

[18] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.28.1049.

[19] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947), ISSN 0031-8914, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003189144790013X.

[20] L. H. Thomas, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 23, 542 (1927), ISSN 1469-8064, URL http://journals.cambridge.org/article_S0305004100011683.

[21] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927), ISSN 1521-3889, URL http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002.

[22] V. Fock, Zeitschrift für Physik 61, 126 (1930), ISSN 0044-3328, URL http://dx.doi.org/10.1007/BF01340294.

[23] P. A. M. Dirac, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 26, 376 (1930), ISSN 1469-8064, URL http://journals.cambridge.org/article_S0305004100016108.

[24] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566.

[25] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244.

[26] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.61.689.

[27] K. Burke and friends, *The abc of dft* (2007), URL http://chem.ps.uci.edu/~kieron/dft/book/.

[28] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665 (1985), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.1665.

[29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[30] K. Burke, M. Ernzerhof, and J. P. Perdew, Chemical Physics Letters 265, 115 (1997), ISSN 0009-2614, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261496013735.

[31] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin, and J. Sun, Phys. Rev. Lett. 103, 026403 (2009), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.026403.

[32] N. D. Mermin, Phys. Rev. 137, A1441 (1965), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.137.A1441.

[33] J. H. de Boer and E. J. W. Verwey, Proceedings of the Physical Society 49, 59 (1937), URL http://stacks.iop.org/0959-5309/49/i=4S/a=307.

[34] N. F. Mott and R. Peierls, Proceedings of the Physical Society 49, 72 (1937), URL http://stacks.iop.org/0959-5309/49/i=4S/a=308.

[35] N. F. Mott, Proceedings of the Physical Society. Section A 62, 416 (1949), URL http://stacks.iop.org/0370-1298/62/i=7/a=303.

[36] F. Bloch, Zeitschrift fÃ¼r Physik 52, 555 (1929), ISSN 0044-3328, URL http://dx.doi.org/10.1007/BF01339455.

[37] M. V. J.-M. B. Y. P. R. C. F. J. M. T. G. Z. M. M. P. G. M. V. J.-Y. R. V. O. F. B. L. R. R. G. G. O. D. H. X. Gonze, G.-M. Rignanese and D. Allan, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials 220, 558 (2005), URL http://dx.doi.org/10.1524/zkri.220.5.558.65066.

[38] B. Amadon, F. Jollet, and M. Torrent, Phys. Rev. B 77, 155104 (2008).

[39] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, and X. Gonze, Computational Materials Science 42, 337 (2008), ISSN 0927-0256, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025607002108.

[40] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953.

[41] O. Gunnarsson, M. W. Haverkort, and G. Sangiovanni, Phys. Rev. B 81, 155107 (2010), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.155107.

[42] M. Jarrell and J. Gubernatis, Physics Reports 269, 133 (1996), ISSN 0370-1573, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157395000747.

[43] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Reports on Progress in Physics 61, 237 (1998), URL http://stacks.iop.org/0034-4885/61/i=3/a=002.

-= Game Over =-

[44] G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.52.191.

[45] B. Amadon, F. Lechermann, A. Georges, F. Jollet, T. O. Wehling, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B 77, 205112 (2008), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.205112.

[46] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B 52, R5467 (1995).

[47] M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 49, 14211 (1994), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.14211.

[48] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B 67, 153106 (2003), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.153106.

[49] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. Balduz, Phys. Rev. Lett. 49, 1691 (1982).

[50] S. Y. Savrasov and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. 84, 3670 (2000), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.3670.

[51] A. Shick, W. Pickett, and A. Liechtenstein, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 114-116, 753 (2001), ISSN 0368-2048, proceeding of the Eight International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure,</ce :title>, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204800003947.

[52] A. B. Shick, V. Drchal, and L. Havela, EPL (Europhysics Letters) 69, 588 (2005), URL http://stacks.iop.org/0295-5075/69/i=4/a=588.

[53] W. Metzner and D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. 62, 324 (1989).

[54] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, O. Oudovenko, V. S.and Parcollet, and C. A. Marianetti, Rev. Mod. Phys. 78, 865 (2006).

[55] V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin, and G. Kotliar, Journal of Physics : Condensed Matter 9, 7359 (1997), URL http://stacks.iop.org/0953-8984/9/i=35/a=010.

[56] S. Y. Savrasov, Kotliar, and E. G., Abrahams, Nature 410, 793 (2001), URL http://dx.doi.org/10.1038/35071035.

[57] A. I. Lichtenstein and M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B 57, 6884 (1998), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.6884.

[58] F. Lechermann, A. Georges, A. Poteryaev, S. Biermann, M. Posternak, A. Yamasaki, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 74, 125120 (2006), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.125120.

[59] L. V. Pourovskii, B. Amadon, S. Biermann, and A. Georges, Phys. Rev. B 76, 235101 (2007), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.235101.

[60] I. Di Marco, J. Minár, S. Chadov, M. I. Katsnelson, H. Ebert, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B 79, 115111 (2009), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.115111.

[61] S. Y. Savrasov and G. Kotliar, Phys. Rev. B 69, 245101 (2004), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.245101.

[62] B. Amadon, Journal of Physics : Condensed Matter 24, 075604 (2012), URL http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=7/a=075604.

[63] A. W. Overhauser and J. T. Tsai, Phys. Rev. B 13, 607 (1976), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.607.

[64] L. V. Pourovskii, T. Miyake, S. I. Simak, A. V. Ruban, L. Dubrovinsky, and I. A. Abrikosov, Phys. Rev. B 87, 115130 (2013), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.115130.

[65] R. P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340.

[66] J. E. Hirsch and R. M. Fye, Phys. Rev. Lett. 56, 2521 (1986).

[67] P. Werner, A. Comanac, L. de' Medici, M. Troyer, and A. J. Millis, Phys. Rev. Lett. 97, 076405 (2006).

[68] E. Gull, P. Werner, A. Millis, and M. Troyer, Phys. Rev. B 76, 235123 (2007), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.235123.

[69] A. N. Rubtsov, V. V. Savkin, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B 72, 035122 (2005), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.035122.

[70] P. Werner and A. J. Millis, Phys. Rev. B 74, 155107 (2006).

[71] E. Gull, P. Werner, S. Fuchs, B. Surer, T. Pruschke, and M. Troyer, Computer Physics Communications 182, 1078 (2011), ISSN 0010-4655, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJ5-51XH9CC-3/2/d1774812aa6247f4bd3d

[72] N. Blümer, Phys. Rev. B 76, 205120 (2007), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.205120.

[73] K. Haule, Phys. Rev. B 75, 155113 (2007).

[74] D. P. Landau and K. Binder, *A guide to Monte carlo simulations in statistical physics* (Cambridge University Press, 2000), iSBN 0-521-84238-7.

-= Game Over =-

[75] W. Krauth, *statistical mechanics : algorithms and computations* (Oxford University Press, 2006), iSBN 0-19-851535-9.

[76] M. Caffarel and W. Krauth, Phys. Rev. Lett. 72, 1545 (1994), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.1545.

[77] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, Journal of Chemical Physics 21 (1953), URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1699114.

[78] G. C. Wick, Phys. Rev. 80, 268 (1950).

[79] S. V. Streltsov, E. Gull, A. O. Shorikov, M. Troyer, V. I. Anisimov, and P. Werner, Phys. Rev. B 85, 195109 (2012), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.195109.

[80] L. Boehnke, H. Hafermann, M. Ferrero, F. Lechermann, and O. Parcollet, Phys. Rev. B 84, 075145 (2011), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.075145.

[81] H. Hafermann, K. R. Patton, and P. Werner, Phys. Rev. B 85, 205106 (2012), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.205106.

[82] H. Hafermann, P. Werner, and E. Gull, Computer Physics Communications 184, 1280 (2013), ISSN 0010-4655, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465512004092.

[83] P. Augustinský and J. Kuneš, Computer Physics Communications 184, 2119 (2013), ISSN 0010-4655, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465513001409.

[84] M. Ferrero and O. Parcollet, *TRIQS : a Toolbox for Research in Interacting Quantum Systems*, URL http://ipht.cea.fr/triqs.

[85] M. Potthoff, T. Wegner, and W. Nolting, Phys. Rev. B 55, 16132 (1997), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.16132.

[86] J. Sherman and W. J. Morrison, The Annals of Mathematical Statistics 21, 124 (1950).

[87] A. Georges and G. Kotliar, Phys. Rev. B 45, 6479 (1992), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.6479.

[88] M. J. Rozenberg, X. Y. Zhang, and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. 69, 1236 (1992), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.1236.

[89] A. Georges and W. Krauth, Phys. Rev. Lett. 69, 1240 (1992), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.1240.

[90] A. Georges and W. Krauth, Phys. Rev. B 48, 7167 (1993), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.7167.

[91] M. J. Rozenberg, G. Kotliar, and X. Y. Zhang, Phys. Rev. B 49, 10181 (1994), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.10181.

[92] H. A. Bethe, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 150, 552 (1935).

[93] Gauss, *Methodus nova integralium valores per approximationem inveniendi* (Göttingen, 1815).

[94] F. B. Hildebrand, *Introduction to Numerical Analysis : Second Edition* (Dover, 1974).

[95] J. E. Hirsch, Phys. Rev. B 31, 4403 (1985).

[96] V. S. Oudovenko and G. Kotliar, Phys. Rev. B 65, 075102 (2002), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.075102.

[97] P. Werner and A. J. Millis, Phys. Rev. B 75, 085108 (2007), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.085108.

[98] N. E. C. R.C. Albers and Svane, J. Phys. :Condens. Matter 21 (2009).

[99] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, vol. 5e édition (DUNOD, 1993).

[100] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).

[101] R. Beecroft and C. Swenson, Journal of Physics and Chemistry of Solids 15, 234 (1960), ISSN 0022-3697, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369760902 47X.

[102] A. Schiweka, F. Porschb, and W. B. Holzapfela, High Pressure Research 22, 407 (2002).

[103] B. Coqblina and A. Blandina, Advances in Physics 17, 281 (1968), URL http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018736800101306#.UgouW-Gplol.

[104] R. Ramirez and L. M. Falicov, Phys. Rev. B 3, 2425 (1971), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.3.2425.

[105] L. Hirst, Journal of Physics and Chemistry of Solids 35, 1285 (1974), ISSN 0022-3697, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369774801538.

[106] D. R. Gustafson, J. D. McNutt, and L. O. Roellig, Phys. Rev. 183, 435 (1969), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.183.435.

[107] R. F. Gempel, D. R. Gustafson, and J. D. Willenberg, Phys. Rev. B 5, 2082 (1972), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.2082.

[108] U. Kornstädt, R. Lässer, and B. Lengeler, Phys. Rev. B 21, 1898 (1980), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.1898.

-= Game Over =-

[109] F. Decremps, L. Belhadi, D. L. Farber, K. T. Moore, F. Occelli, M. Gauthier, A. Polian, D. Antonangeli, C. M. Aracne-Ruddle, and B. Amadon, Phys. Rev. Lett. 106, 065701 (2011), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.065701.

[110] M. J. Lipp, D. Jackson, H. Cynn, C. Aracne, W. J. Evans, and A. K. McMahan, Phys. Rev. Lett. 101, 165703 (2008), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.165703.

[111] F. Decremps, D. Antonangeli, B. Amadon, and G. Schmerber, Phys. Rev. B 80, 132103 (2009), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.132103.

[112] B. J. Jensen and F. J. Cherne, J. Appl. Phys. 112, 013515 (2012), URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v112/i1/p013515_s1.

[113] J. W. Allen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. 49, 1106 (1982), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.1106.

[114] M. Lavagna, C. Lacroix, and M. Cyrot, Physics Letters A 90, 210 (1982), ISSN 0375-9601, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960182906892.

[115] J. W. van der Eb, A. B. Kuz'menko, and D. van der Marel, Phys. Rev. Lett. 86, 3407 (2001), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.3407.

[116] E. Weschke, C. Laubschat, T. Simmons, M. Domke, O. Strebel, and G. Kaindl, Phys. Rev. B 44, 8304 (1991), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.8304.

[117] M. Grioni, P. Weibel, D. Malterre, Y. Baer, and L. Du'o, Phys. Rev. B 55, 2056 (1997), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.2056.

[118] F. Birch, Phys. Rev. 71, 809 (1947), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.809.

[119] A. McMahan, C. Huscroft, R. Scalettar, and E. Pollock, Journal of Computer-Aided Materials Design 5, 131 (1998), ISSN 0928-1045, 10.1023/A :1008698422183, URL http://dx.doi.org/10.1023/A:1008698422183.

[120] M. B. Zölfl, I. A. Nekrasov, T. Pruschke, V. I. Anisimov, and J. Keller, Phys. Rev. Lett. 87, 276403 (2001), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.276403.

[121] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43, 7570 (1991), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.7570.

[122] F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, and U. Schönberger, Phys. Rev. B 74, 125106 (2006), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.125106.

[123] L. Vaugier, H. Jiang, and S. Biermann, Phys. Rev. B 86, 165105 (2012), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.165105.

[124] N. Lanatà, Y.-X. Yao, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, J. Schmalian, K. Haule, and G. Kotliar, ArXiv e-prints (2013), 1305.3950, URL http://arxiv.org/abs/1305.3950.

[125] M. Casadei, X. Ren, P. Rinke, A. Rubio, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 109, 146402 (2012), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.146402.

[126] A. Svane, Phys. Rev. Lett. 72, 1248 (1994), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.1248.

[127] Z. Szotek, W. M. Temmerman, and H. Winter, Phys. Rev. Lett. 72, 1244 (1994), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.1244.

[128] S. Florens, A. Georges, G. Kotliar, and O. Parcollet, Phys. Rev. B 66, 205102 (2002), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.205102.

[129] J.-P. Rueff, J.-P. Itié, M. Taguchi, C. F. Hague, J.-M. Mariot, R. Delaunay, J.-P. Kappler, and N. Jaouen, Phys. Rev. Lett. 96, 237403 (2006), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.237403.

[130] M. J. Lipp, A. P. Sorini, J. Bradley, B. Maddox, K. T. Moore, H. Cynn, T. P. Devereaux, Y. Xiao, P. Chow, and W. J. Evans, Phys. Rev. Lett. 109, 195705 (2012), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.195705.

[131] I.-K. Jeong, T. W. Darling, M. J. Graf, T. Proffen, R. H. Heffner, Y. Lee, T. Vogt, and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. Lett. 92, 105702 (2004), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.105702.

[132] M. C. Gutzwiller, Phys. Rev. 137, A1726 (1965), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.137.A1726.

[133] X. Deng, L. Wang, X. Dai, and Z. Fang, Phys. Rev. B 79, 075114 (2009), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.075114.

[134] M. J. Lipp, Y. Kono, Z. Jenei, H. Cynn, C. Aracne-Ruddle, C. Park, C. Kenney-Benson, and W. J. Evans, Journal of Physics : Condensed Matter 25, 345401 (2013), URL http://stacks.iop.org/0953-8984/25/i=34/a=345401.

[135] M. Krisch, D. L. Farber, R. Xu, D. Antonangeli, C. M. Aracne, A. Beraud, T.-C. Chiang, J. Zarestky, D. Y. Kim, E. I. Isaev, et al., Proceedings of the National Academy of Sciences 108, 9342 (2011), http://www.pnas.org/content/108/23/9342.full.pdf+html, URL http://www.pnas.org/content/108/23/9342.abstract.

-= Game Over =-

[136] S. Biermann, F. Aryasetiawan, and A. Georges, Phys. Rev. Lett. 90, 086402 (2003), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.086402.

[137] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, Phys. Rev. Lett. 58, 1861 (1987), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.1861.

[138] X. Gonze, Phys. Rev. A 52, 1096 (1995), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.52.1096.

[139] M. Torrent, en cours d'écriture.

[140] C. Lee and X. Gonze, Phys. Rev. B 51, 8610 (1995), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.8610.

[141] I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, Phys. Rev. B 85, 020401 (2012), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.020401.

[142] A. Cadien, Q. Y. Hu, Y. Meng, Y. Q. Cheng, M. W. Chen, J. F. Shu, H. K. Mao, and H. W. Sheng, Phys. Rev. Lett. 110, 125503 (2013), URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.125503.

Liste des tableaux

3.1 Comparaison de l'efficacité de plusieurs architectures 67

4.1 Comparaison LDA et LDA+U pour le cérium 91

6.1 Variations des quantités thermodynamiques 123

7.1 Effet de la valeur de U à 800 K 127
7.2 Effet de la valeur de U à 400 K 127
7.3 Contribution du réseau à l'entropie 133

Table des figures

1.1 Schéma de calcul auto-cohérent de la DFT 15
1.2 Exemples de structures de bandes 19
1.3 Formalisme PAW 21

2.1 Exemple d'une densité spectrale 28
2.2 Comparaison de la densité d'états en DFT et DFT+U 33
2.3 Illustration de l'idée de la DMFT 34
2.4 Boucle auto-cohérente de la DMFT pour le modèle de Hubbard 36
2.5 Schéma auto-cohérent utilisé pour un calcul DFT+DMFT. 40

3.1 Chaîne de Markov 48
3.2 Illustration d'une configuration de l'espace des phases 52
3.3 Illustration d'un mouvement dans une simulation Monte Carlo 53
3.4 Parallélisation MPI 62
3.5 Parallélisation OpenMP 63
3.6 Parallélisation hybride MPI+OpenMP 64
3.7 Efficacité de la parallélisation 64
3.8 Fonctionnement d'une carte graphique 66
3.9 Réseau de Bethe dans le cas $d = 3$. 68
3.10 Densité d'états pour le réseau de Bethe 69
3.11 Comparaison des fonctions de Green Hirsch-Fye et Hybrid 70
3.12 Accélération d'un calcul Hybrid par rapport à Hirsch-Fye 71
3.13 Comparaison de la partie imaginaire de $\mathbf{G}(\mathrm{i}\omega_n)$ 71
3.14 Comparaison des énergies potentielles et cinétiques 72
3.15 Comparaison de la self-énergie 73
3.16 Comparaison des fonctions spectrales 75
3.17 Énergies potentielle, cinétique et interne 76
3.18 Diagramme de phase du modèle de Hubbard 77
3.19 Capacité calorifique et entropie du modèle de Hubbard 78

4.1 Diagramme de phase expérimental du cérium 85
4.2 Diagrame de Clapeyron expérimental du cérium 86

-= Game Over =-

4.3 Spectres de photoémission expérimentaux du cérium 87
4.4 Équation d'états du cérium en LDA 88
4.5 DOS du cérium en LDA 89
4.6 Équation d'états du cérium en LDA+U 90
4.7 Densité d'états du cérium en LDA+U 92

5.1 Densités spectrales des phases α et γ cérium en LDA+DMFT(nsc) 95
5.2 Densités spectrales fonction de la température en LDA+DMFT(nsc) 95
5.3 Énergie interne en LDA+DMFT(nsc) 96
5.4 Apports de la LDA+DMFT(nsc) pour l'énergie interne 97
5.5 Variations de l'intégrande du calcul de l'entropie en DMFT(nsc) 98
5.6 Influence de la discrétisation de l'intégrande du calcul de l'entropie 99
5.7 Énergies internes et libres du cérium en LDA+DMFT(nsc) 100
5.8 Entropie du cérium en LDA+DMFT(nsc) 101
5.9 Nombre d'électrons en LDA+DMFT(nsc) 102
5.10 Fractions d'occupations d'un atome de cérium 103

6.1 Nombre d'électrons en LDA+DMFT(nsc) et LDA+DMFT(sc) 107
6.2 Nouveau schéma DFT+DMFT 107
6.3 Accélération de la convergence en LDA+DMFT(sc) 108
6.4 Comparaison des énergies internes 109
6.5 Comparaison des temps de simulation 110
6.6 Spectres α et γ du cérium en LDA+DMFT(sc) 111
6.7 Spectres LDA+DMFT(sc) à 400 K, 600 K, 800 K et 1600 K 112
6.8 Expérience NXES 113
6.9 n_f en DFT+DMFT(sc) 114
6.10 Nombre d'électrons f moyen par orbital en DFT+DMFT(sc) 115
6.11 Fractions d'occupations d'un atome de cérium 115
6.12 Module d'élasticité isostatique expérimental 116
6.13 Module d'élasticité isostatique en DFT+DMFT(sc) 117
6.14 Énergie interne en fonction du volume en DFT+DMFT(sc) 118
6.15 Entropie en LDA+DMFT(sc) pour différentes températures 120
6.16 Détail des contributions de l'entropie en LDA+DMFT(sc) 121
6.17 Énergies internes et libres en LDA+DMFT(sc) 123
6.18 Comparaison des énergies théoriques et expérimentales 124

7.1 Spectres α et γ du cérium en LDA+DMFT(sc)+SOC 129
7.2 Nombre d'électrons f moyen par orbital en DFT+DMFT(sc)+SOC 129
7.3 Spectre de phonons du γ cérium en LDA 131
7.4 Spectre de phonons du γ cérium en LDA+U 131
7.5 Spectre de phonons du α cérium en LDA 132

7.6 Spectre de phonons du α cérium en LDA+U 132
7.7 Entropie des phonons en LDA et LDA+U 133

Table des matières

Remerciements vii

Liste des notations xiii

Acronymes xvii

Introduction 1

I Méthodes et formalismes 5

1 Études de systèmes à partir des premiers principes 7

1.1 Hamiltonien 8

1.1.1 Mécanique quantique 8

1.1.2 Un système réaliste 8

1.1.3 Physique statistique 10

1.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 10

1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn 11

1.2.2 Équations de Kohn et Sham 12

Dérivation des équations des Kohn et Sham 12

Expression du potentiel effectif 13

Résolution des équations de Kohn et Sham 14

1.2.3 L'échange et corrélation 14

Approximation de la densité locale (LDA) 15

Approximation du gradient généralisé (GGA) 16

1.2.4 Échec de la DFT 16

1.3 Physique du solide 17

1.3.1 Zones de Brillouin 17

1.3.2 Théorème de Bloch 18

1.3.3 Structure de bande et niveau de Fermi 18

1.4 Mise en œuvre 19

1.4.1 Ondes planes 19

1.4.2 Projector Augmented Wave (PAW) 20

2 Corrélations électroniques : problème à N-corps 23
2.1 Systèmes à N-corps . . . 24
2.1.1 Les représentations . . . 24
2.1.2 Les fonctions de Green . . . 25
2.1.3 Spectre d'excitations . . . 25
Température nulle . . . 25
Température finie . . . 26
2.2 Corrélations électroniques . . . 28
2.2.1 Modèle de Hubbard . . . 29
2.2.2 Approche champ moyen : DFT+U . . . 31
Terme de Hubbard . . . 31
Terme de double comptage . . . 32
Conséquence de la DFT+U . . . 32
2.3 Fluctuations quantiques : l'approche champ moyen dynamique . . . 33
2.3.1 Idée générale . . . 34
2.3.2 Les équations de la DMFT pour le modèle de Hubbard . . . 34
2.3.3 Validité de la DMFT . . . 36
Dimension infinie . . . 36
Limite non interagissante . . . 37
Limite atomique . . . 37
2.3.4 Couplage DFT+DMFT . . . 37
Interface réseau - local . . . 37
Auto-cohérence . . . 38
2.3.5 Calcul de l'énergie interne en DFT+DMFT . . . 40
2.3.6 Calcul de l'énergie libre . . . 41

3 Le Monte Carlo Quantique en Temps Continu 45
3.1 Du Modèle d'Anderson au Monte Carlo . . . 46
3.1.1 Principe général . . . 47
Exemple : calcul de π . . . 47
Échantillonnage . . . 47
Chaîne de Markov et algorithme de Metropolis . . . 48
3.1.2 Fonction de partition . . . 48
Trace sur le Bain . . . 50
Trace sur l'impureté . . . 51
Bilan . . . 52
3.1.3 Échantillonnage de l'espace des configurations . . . 52
Ajout et suppression de (anti)-segments . . . 53
Mouvement global . . . 54
3.1.4 Mesures . . . 54

3.1.5 Pour aller plus loin . . . 56
3.2 Programmation . . . 56
3.2.1 Transformée de Fourier . . . 57
Transformée directe . . . 58
Transformée inverse . . . 59
3.2.2 Calcul des déterminants : méthode de Sherman et Morrison . . . 60
3.2.3 Parallélisation . . . 61
Passage de Messages (MPI) . . . 62
Mémoire partagée (OpenMP) . . . 63
Coprocesseurs . . . 65
3.3 Validation sur le modèle de Hubbard . . . 67
3.3.1 Réseau de Bethe . . . 68
3.3.2 Fonction de Green et self-énergie . . . 69
Fonctions de Green . . . 69
Self-énergie . . . 72
3.3.3 Transition de Mott . . . 73
Fonctions spectrales . . . 74
Énergie interne . . . 76
Calcul de l'entropie . . . 77

II Application au cérium 81

4 Échec des méthodes conventionnelles pour la description du α/γ cérium 83
4.1 Le cérium . . . 84
4.1.1 Diagramme de phase du cérium . . . 84
4.1.2 Spectres de photoémission . . . 85
4.2 Résultats de la DFT+LDA . . . 87
4.2.1 Équation d'états . . . 88
4.2.2 Densité d'états . . . 89
4.2.3 Bilan . . . 89
4.3 Le cérium vu par la LDA+U . . . 90
4.3.1 Équation d'états . . . 90
4.3.2 Ouverture de bande . . . 91
4.3.3 Conclusion . . . 91

5 Le cérium en LDA+ DMFT 93
5.1 Les améliorations de la DMFT . . . 93
5.1.1 Influence de la température sur les densités spectrales . . . 94
5.1.2 Comportement de l'énergie interne . . . 94
5.2 Prise en compte de l'entropie . . . 97

-= Game Over =-

5.3 Étude du nombre d'électrons 100

6 Effets de l'auto-cohérence en LDA + DMFT 105

6.1 Accélération du temps de calcul 106

6.1.1 Effet de l'auto-cohérence sur le nombre d'électrons 106

6.1.2 Boucle accélérée 106

6.2 Comparaison de quelques propriétés du α et γ cérium avec l'expérience . . . 109

6.2.1 Densités spectrales des phases α et γ du cérium 109

6.2.2 Variation du nombre d'électrons $4f$ lors de la transition de phase . . 111

6.2.3 Module d'élasticité isostatique 114

6.3 Thermodynamique de la transition de phase du cérium 117

6.3.1 Transition de phase à basses températures 117

6.3.2 L'entropie du cérium 119

6.3.3 Transition de phase en température et pression 120

7 Perspectives pour le cérium 125

7.1 Rappel des approximations utilisées 125

7.2 Quelle valeur de U ? 126

7.3 Effet du couplage spin-orbite 127

7.4 Importance des phonons 128

Conclusion générale 135

III Compléments 139

A Interpolation cubique 141

Bibliographie 143

Liste des tableaux 153

Table des figures 155

Table des matières 159

Index 163

Index

A

actinides 1, 23, 31, 133
Anderson
  modèle . . . 34, 35, 45, 46, 69, 73, 78, 133

B

bandes 18, 89, 94, 133
Bethe 68, 126
Bloch
  états 18, 29, 37–39
  théorème 18
Bohr, unité 9
Bravais 17
Brillouin, zone 17, 29, 38, 87

C

CAPS
  HMPP 66
cérium 2
corrélations 14, 29, 30, 89, 90
  électroniques 1, 9, 16, 29, 37, 126
  énergie 13
  Monte Carlo 15

D

densité
  d'états 68
  spectrale . . 26, 27, 73, 74, 84, 87, 91, 92, 94, 96, 101, 109, 128
DFT . . . 1, 9, 10, 28, 29, 31, 33, 102, 106, 107, 125
DMFT 33, 106
Double comptage 126
  AMF 32
  FLL 32
Dyson
  équation 27, 35, 39

E

efficacité 62
énergie
  d'échange 13
  de corrélation 13
  de Hartree 13
  ouverture de bande 18
  propre 35
  self 72

F

Fermi
  liquide 74, 86
  moment 28
  niveau 18, 94
  surface 18
Fourier
  transformée directe . . . 25, 55, 58, 72, 73
  transformée inverse 59

G

GGA 16
Green
  $\mathcal{G}_0$ 35, 128
  fonctions 34

H

Hamiltonien 8, 13, 29, 30, 39

-= Game Over =-

Hartree 9, 20
Fock 13, 14, 16
Hubbard
énergie 31, 83, 90
bandes . 86, 87, 91, 94, 97, 101, 110, 128
modèle 31, 33, 34, 36, 46, 67, 83, 86, 106, 127, 133
Hybrid 2, 64, 68, 70, 73, 79
Hybridation, fonction 35

I

interpolation 59

K

Kohn et Sham 38, 83, 89
équations 13
états 29, 31, 40
états 19
Kondo
effet 113, 117, 119
pic 94, 110, 111
température 86, 118, 127, 128
volume 94, 111, 118
Volume Collapse 86

L

Lagrange, multiplicateurs 13
lanthanides 1
LDA 15, 29, 87, 89
+U 31, 37, 90, 91
localisation 1, 31, 84, 99, 119, 133

M

métaux de transition 1
Markov, chaîne 48, 54, 61
Matsubara
fréquences 27, 94
représentation 24, 26
MaxEnt 27, 95, 109, 111, 112, 129
Metropolis 48, 52
Monte Carlo 47
mesures 54
Mott
isolant 74
transition 77, 86
mouvements globaux 54, 61

P

parallélisation
coprocesseurs 65
MPI 62
OpenMP 63
paramètres
DFT 87
DMFT(nsc) 94
DMFT(sc) 105
partition, fonction 10, 48
photoémission 85
directe 28
inverse 28

R

représentations 24

S

Schrödinger 8
équation 9
segment, anti-
ajout,suppression 54, 61
Sherman-Morrison 60
Slater 13
Spin-orbite 110, 114, 117, 118, 122, 125, 134

V

variationnel, principe 12

W

Wannier, fonctions 29, 38, 39, 93, 126