



HAL
open science

Étude par Monte Carlo quantique de la transition γ - α du cérium

Nicolas Devaux

► **To cite this version:**

Nicolas Devaux. Étude par Monte Carlo quantique de la transition γ - α du cérium. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066373 . tel-01271610

HAL Id: tel-01271610

<https://theses.hal.science/tel-01271610>

Submitted on 9 Feb 2016

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 PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité :

Physique et Chimie des Matériaux

présentée par

M. Nicolas DEVAUX

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Étude par Monte Carlo quantique de la
transition $\gamma - \alpha$ du cérium**

dirigée par Frédéric DECREMPS et Michele CASULA

Soutenue le 19 Octobre 2015 devant le jury composé de :

M. Michel CAFFAREL	UPS - LCPQ (Toulouse)	Rapporteur
Mme Lucia REINING	École Polytechnique - LSI (Palaiseau)	Rapporteur
Mme Nadine WITKOWSKI	UPMC - INSP (Paris)	Examineur
M. Florent OCCELLI	DPTA - CEA/DAM/DIF (Bruyères-le-Châtel)	Examineur
M. Frédéric DECREMPS	UPMC - IMPMC (Paris)	Directeur
M. Michele CASULA	UPMC - IMPMC (Paris)	Co-directeur

Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie
Université Pierre et Marie Curie
4, place Jussieu
75005 Paris cedex 05

École doctorale 397
4 place Jussieu
75 252 Paris cedex 05

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué sous la direction de Frédéric Decremps et l'encadrement de Michele Casula. Je leur adresse à tous les deux mes plus sincères et vifs remerciements. Pour m'avoir accepté comme étudiant tout d'abord et ainsi donné l'opportunité de m'investir dans ce projet. Leurs savoirs techniques et scientifiques m'ont été d'un grand secours durant ma thèse. Michele, je tiens à te remercier de ta disponibilité et de ton attention pour moi tout au long de ma thèse.

Je souhaite également remercier Lucia Reining et Michel Caffarel de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je souhaite également remercier Nadine Witkowski et Florent Occelli d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Aux membres de l'équipe théorique quantique des matériaux appartenant à l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie, merci à vous Lorenzo Paulatto, Delphine Cabaret, Christian Brouder, Matteo Calandra et Francesco Mauri, nos discussions m'ont été très utiles au cours de mon doctorat.

Je tiens aussi à remercier Philippe Sainctavit qui était mon tuteur dans la commission de thèse de l'école doctorale "ED 397 - Physique et chimie des matériaux". Les conversations avec lui sont toujours agréables et enrichissantes.

Je n'oublierai jamais le jour où William Sacks m'annonça que j'avais la bourse ministérielle qui m'a permis d'effectuer cette thèse. Nos échanges ont toujours été un plaisir.

Je remercie, le projet PRACE qui nous a permis d'effectuer nos calculs numériques très voraces en temps.

Pour continuer les remerciements d'une manière moins formelle, je tiens à vous le raconter comme une petite histoire.

Il était une fois un garçon qui voulait devenir un chevalier (scientifique) pour combattre les pires monstres et démons (problèmes scientifiques). Afin de devenir un preux chevalier, il choisit de s'attaquer à la pire des espèces de monstre que sont les bêtes fortement corrélées. Dans ce bestiaire, on peut trouver des dragons supraconducteurs, des vouivres avec une magnétorésistance géante, des basilics avec des transitions de Mott et puis d'autres bêtes aussi féroces que les autres. Mais ce garçon jeta son dévolu sur le sphinx de la transition $\gamma - \alpha$ qui pour le vaincre devait répondre à l'énigme de la bête : Quel est l'origine électronique de cette transition ?

Pour arriver à battre cette bête, la rigueur et la ténacité étaient des valeurs qui devaient être exercées et affûtées tout le long du combat de la thèse. La supervision des experts chevaliers (scientifiques) Michele et Frédéric, lui permit de combattre dans de bonnes conditions.

Pour résoudre l'énigme, il fit appel à la langue occulte de la programmation dont les dialectes se composent par exemple du Fortran et du C. L'arcane Monte Carlo quantique écrit dans ces langues occultes, fut à son sens celle qui pourrait apporter un éclaircissement à la résolution de cette énigme. Mais l'utilisation de cette arcane ne serait pas possible sans la contribution de l'archi-scientifique Sandro qui était le créateur du codex TurboRVB regroupant ces précieuses arcanes.

Dans cette apprentissage, il fit des rencontres qui lui permit de partager leurs savoir-faire ou tout simplement de lui changer les idées. Il n'oubliera pas ses compagnons dans l'apprentissage des arcanes Monte Carlo quantique comme Félix, Mario, Dupuy et Henry. Si on lui demandait son avis, il tiendrait à souligner l'importance des discussions qu'il eu avec Mario et Félix sur les rouages de cette arcane. Lors du combat final, son frère d'arme Félix fit preuve d'une assistance salutaire.

Bien que dans le monde des apprentis et des chevaliers nous n'avons pas les mêmes expertises et aspirations dans les ordres des chevaliers (scientifiques), il ne remerciera jamais assez la bonne providence d'avoir pu côtoyer des personnes aussi étincelantes scientifiquement et humainement. Il n'oubliera jamais :

- Les amazones, comme Aisha, Maya et Clémence qui l'accompagnèrent dans les moments les plus désespérés.
- Les apprentis du fou du Roi comme David et Mario dont leurs facéties firent le tour du royaume.

- Sara l’elfe de la forêt dont le caractère stricte cachait un grand coeur et Francesca l’elfe des montagnes et chasseuse de champignons.
- Félix, Natan et Maximilien pour leurs joutes dans des duels fratricides.
- Guilherme pour être l’Ent qui partageait son calme et sa sérénité aux autres.
- La guilde des marchands italiens comme Andrea, Giuseppe et Edoardo.
- Sara la meilleure imitatrice de la cuisinière du palais et Adrien le tueur à gage.
- Louisiane l’alchimiste des céramiques et Ruidy l’ermite.
- Les voisins inoubliables comme Marine, Emilio, Lila, Zhesheng, Zailan et Eric.
- Et tous les autres, Nina, Niéli, Mathieu, Hortense, Nith, Leonard, Sandy, Florent le vertueux, Mathilde, Priscilla, Adrien le rusé, Marine la gymnaste, Céline, Mélanie, Marjorie, Géraldine, Terry-Ann, Dupuy, Sadaf, Johan, Adriaan, Julie, Lucie, Melissa, Sylvain le limier, Axelle, Saint Pierre, Tony Blair, John Wayne et même ceux qu’il oublia de citer.
- Et dans d’autres royaumes (laboratoires) comme Magali, Samira et Francia.

L’analogie entre des éléments de *fantasy* et les sciences n’est pas anodine car un univers de *fantasy* n’est qu’une déformation imaginaire, littéraire et poétique d’un univers réaliste expliqué par les sciences. C’est pour trouver une belle façon de les remercier et de leur dire au revoir que j’ai écrit cela et de vous arracher un dernier sourire.

Résumé

Les électrons $4f$ sont fortement localisés et leurs répulsions coulombiennes intersites sont évaluées comme plus larges que leurs largeurs de bande. Parmi tous les lanthanides, le cérium est particulièrement fascinant. Ceci s'explique par la forte hybridation avec les bandes $6s-6p-5d$ qui se situent toutes au niveau de Fermi. L'origine de l'effondrement du volume lors de la transition isostructurale $\gamma - \alpha$ est une énigme difficile à résoudre depuis sa découverte en 1927 [1]. Une description rigoureuse est toujours manquante du fait que les propriétés structurales sont sensibles à une précision en dessous de 10 meV. C'est un défi pour les méthodes *ab initio* surtout dans le cas d'un régime de forte corrélation.

Expérimentalement, la transition $\gamma - \alpha$ se réalise seulement à température finie. Récemment, des mesures très précises de diffraction aux rayons X ont confirmé le caractère isostructural (groupe $Fm\bar{3}m$) du premier ordre [2]. La ligne de transition du premier ordre peut s'extrapoler à une pression négative à température nulle. Néanmoins, la détermination du diagramme à $T = 0$ K est extrêmement important pour éclaircir les mécanismes électroniques sous-jacents à la transition et clarifier certains points critiques controversés.

À partir des premiers principes, nous avons caractérisé la transition de phase $\gamma - \alpha$ du cérium par une méthode utilisant une fonction d'onde Jastrow corrélée qui minimise l'énergie variationnelle de l'hamiltonien relativiste scalaire. L'ansatz variationnel traite les corrélations de manière non-perturbative et reproduit les propriétés des deux phases en accord avec l'expérience. Cela prouve que même à température nulle, la transition est toujours du premier ordre avec des paramètres *ab initio* qui sont sans aucun doute reliés aux mesures obtenues par l'expérience à température finie T . Nous montrons que la transition est liée à un réarrangement complexe de la structure électronique qui affecte en même temps la localisation des orbitales t_{1u} (leur répulsion coulombienne) et le caractère de la liaison chimique.

Le mécanisme sous-jacent mis en évidence dans ce travail peut être repris pour des composés à base de cérium et plus généralement des systèmes ayant des électrons f .

Mots-clés

matériaux fortement corrélés, Monte Carlo quantique (QMC), théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cérium, lanthanide, transition de Mott (MT), effondrement du volume Kondo (KVC)

Abstract

The $4f$ electrons are strongly localized and their on-site Coulomb repulsion is large compared to bandwidth. Among all lanthanides, cerium is particularly fascinating, due to the strong hybridization with the $6s$ - $6p$ - $5d$ bands, all present at the Fermi level. The origin of the cerium volume collapse along the isostructural $\gamma - \alpha$ transition has been a puzzle since its discovery in 1927[1]. A microscopic comprehensive description of the transition is still lacking, because a direct comparison with the measured structural properties requires an accuracy below 10 meV. This challenges any ab-initio method, particularly in a regime of strong correlation.

Experimentally, pure cerium undergoes the $\gamma - \alpha$ transition always at finite temperature T . Recently, very accurate X-ray diffraction measurements undoubtedly confirmed the first-order $Fm\bar{3}m$ isostructural character of the transition[2]. The first-order line extrapolates to zero- T at negative pressures. Nevertheless, the $T=0K$ determination of its phase diagram is extremely important as it can shed light on the underlying electronic structure mechanism of the transition, and clarify some critical points still under debate.

The cerium $\gamma - \alpha$ phase transition is characterized by means of a many-body Jastrow-correlated wave function, which minimizes the variational energy of the first-principles scalar-relativistic Hamiltonian, and includes correlation effects in a non-perturbative way. Our variational ansatz reproduces the structural properties of the two phases, and proves that even at temperature $T = 0K$ the system undergoes a first order transition, with ab-initio parameters which are seamlessly connected to the ones measured by experiment at finite T . We show that the transition is related to a complex rearrangement of the electronic structure, with key role played by the localisation of t_{1u} orbitals, which tunes the Coulomb repulsion, and the character of the chemical bond. The underlying mechanism unveiled by this work can hold in many Ce-bearing compounds, and more generally in other f-electron systems.

Keywords

strongly correlated materials, Quantum Monte Carlo (QMC), Density Functional Theory (DFT), Cerium, Lathanide, Mott Transition (MT), Kondo Volume Collapse (KVC)

Sommaire Abrégé

Remerciements	3
Résumé	7
Abstract	9
Table des figures	17
Liste des tableaux	23
Introduction générale	27
1 Le cérium : une longue histoire	31
2 Étude du cérium par la théorie de la fonctionnelle de la densité : une approche de champ moyen	61
3 Étude du cérium <i>via</i> des méthodes Monte Carlo quantique : une approche stochastique à N corps	93
Conclusion générale et perspectives	171
A Paramètres de calculs	177
Bibliographie	181

Sommaire Détaillé

Remerciements	3
Résumé	7
Abstract	9
Table des figures	17
Liste des tableaux	23
Introduction générale	27
1 Le cérium : une longue histoire	31
1.1 Les matériaux corrélés	31
1.2 Le cérium : un système corrélé unique	32
1.3 Description expérimentale la transition $\gamma - \alpha$	36
1.4 Les modèles théoriques de la transition $\gamma - \alpha$	40
1.4.1 Modèles promotionnels	40
1.4.2 Transition de Mott	43
1.4.3 L'effondrement du volume Kondo	44
1.4.4 Confrontation entre modèles de Mott et de Kondo	47
1.5 Simulations numériques <i>ab initio</i> de la transition $\alpha - \gamma$	49
1.5.1 Étude comparative des paramètres thermodynamiques expérimentaux et numériques	50
1.5.2 Analyse électronique	57
2 Étude du cérium par la théorie de la fonctionnelle de la densité : une approche de champ moyen	61
2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	62

2.2	Introduction aux méthodes de champs moyen	63
2.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	66
2.3.1	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	66
2.3.2	La méthode de Kohn-Sham	67
2.3.3	Fonctionnelles	68
2.3.4	DFT+U	71
2.4	Pseudopotentiels	73
2.4.1	Les pseudopotentiels avec une onde de projecteur augmenté (PAW)	74
2.4.2	Les effets relativistes	75
2.4.3	Le pseudopotentiel PAW du cérium	76
2.5	Description d'un cristal	76
2.5.1	La périodicité dans les cristaux	77
2.5.2	Le théorème de Bloch	77
2.5.3	Echantillonnage de la zone de Brillouin	78
2.5.4	Développement sur une base d'ondes planes	79
2.6	Étude du cérium	80
2.6.1	Introduction	80
2.6.2	Étude structurale	82
2.6.3	Étude de la structure électronique	87
3	Étude du cérium <i>via</i> des méthodes Monte Carlo quantique : une approche stochastique à N corps	93
3.1	Monte Carlo variationnel (VMC)	94
3.1.1	Principes de base de la méthode	94
3.1.2	L'algorithme de Metropolis	95
3.1.3	Estimation de l'erreur statistique pour des variables aléatoires indépendantes	96
3.1.4	Estimation de l'erreur statistique pour des variables aléatoires non indépendantes	97
3.1.5	La fonction d'onde d'essai	98
3.1.6	L'algorithme de la reconfiguration stochastique (SR)	100
3.1.7	L'algorithme de la reconfiguration stochastique avec un accélérateur Hessien (SRH)	103
3.2	Monte Carlo diffusionnel (DMC)	103
3.2.1	Idée de Base	103
3.2.2	Diffusion	104
3.2.3	Branchement	105

3.2.4	L'approximation aux temps courts	106
3.2.5	L'échantillonnage préférentiel	107
3.2.6	L'approximation des noeuds fixés (FN)	108
3.2.7	Monte Carlo diffusionnel sur un réseau régularisé (LRDMC)	108
3.3	Pseudopotentiel à énergie ajustée	110
3.4	Les conditions périodiques aux limites	111
3.5	Les corrections des effets de taille finie	112
3.5.1	Le terme de correction à un corps	112
3.5.2	Le terme de correction à deux corps	112
3.6	Étude structurale de la transition $\gamma - \alpha$ du cérium	114
3.6.1	Introduction	114
3.6.2	Étude structurale de la phase α	116
3.6.3	Étude des effets de taille finie	118
3.6.4	Étude structurale de la transition de phase $\gamma - \alpha$	119
3.6.5	Analyse de la transition de phase avec les effets de taille finie	125
3.7	Étude électronique de la transition $\gamma - \alpha$ du cérium	126
3.7.1	Analyse du facteur de Jastrow	126
3.7.2	Analyse de la densité de charge	129
3.7.3	La méthode du plongement "embedding scheme"	131
3.7.4	Le poids et l'étendue des orbitales hybrides	135
3.7.5	La répulsion coulombienne et le terme d'échange	138
3.7.6	Les densités électroniques	140
3.7.7	Les occupations des orbitales naturelles atomiques (ANO) de type f	142
3.8	Conclusion	144
Conclusion générale et perspectives		171
A Paramètres de calculs		177
A.1	Paramètres du pseudopotentiel à énergie ajustée	177
A.2	Paramètres des bases Monte Carlo quantique	179
Bibliographie		181

Table des figures

1.1	Diagramme de phase du cérium. On a les phases α et γ cubique faces centrées (fcc), β double hexagonale compacte (dhcp), δ cubique centrée, ϵ tétragonal centrée, α' orthorhombique C(bases)-centrées (on utilise usuellement le terme $\alpha - U$ car c'est la structure de l'uranium à conditions ambiantes) et α'' monoclinique.	34
1.2	Données de pression en fonction du volume de quelques terres rares. L'acronyme "cplx" désigne un complexe ayant une structure à basse symétrie. Les données ont été déplacées par souci de commodité visuelle. En bas du graphe, on affiche le décalage en volume.	35
1.3	Diagramme DRX d'un cérium polycristallin à 396 K. γ (1.18 GPa) est en cercles ouverts rouges et α est en cercles ouverts noirs (1.37 GPa). Les positions attendues des pics de diffraction sont indiquées en bas de la figure selon quatre types de phases : les phases fcc (α et γ), la phase fcc distordue et la phase oxydée du cérium.	37
1.4	Diagramme de Clapeyron du cérium pour plusieurs isothermes le long de la transition $\gamma - \alpha$ du cérium pur. La ligne de coexistence rouge délimite la région qui reste dans une configuration biphasique, alors que la ligne spinodale noire représente la limite entre les conditions métastable et instable. En encart, la courbe montre la variation du paramètre d'ordre qui est le paramètre de maille a en fonction de $h = (p - p_c)/p_c$ qui est lié à la pression critique prise à 460 K. Deux modèles sont utilisés : celui de Van der Waals en champ moyen en noir et le modèle d'Ising en rouge.	38

1.5	Plaques de diffraction pour un monocristal de cérium à 383 K pour une pression (de gauche à droite) de $p = 1.09$ GPa (γ), 1.11 GPa ($\gamma + \alpha$) et 1.24 GPa (α)	39
1.6	Spectre de photoémission résonant $4d \rightarrow 4f$ de la phase γ et α . L'encart montre la région proche du niveau de Fermi. La résolution de l'énergie totale est de 40 meV. La levée de dégénérescence du couplage spin-orbite Δ_{SO} est mise en avant dans l'encart. Par comparaison, le spectre non-résonant de la phase α est inclus en ligne pointillée [3].	42
1.7	Systèmes multiorbitales ayant des interactions électron-électron ; (a) interaction de Coulomb intraorbitale, (b)(c) Les interactions de Coulomb interorbitales, (d) Le processus de renversement de spin, (e) le processus de saut de pair	44
1.8	Schéma des différents types de couplage du bain des électrons de conduction avec(ou sans) impureté magnétique en fonction de la température T.	46
1.9	Spectre de photoémission d'un système Kondo pour différentes valeurs de la température du système. T_K est la température Kondo du système.	47
1.10	Énergie de cohésion d'un agrégat de 19 atomes de cérium en fonction du paramètre de maille a_0 . Les courbes ont été calculées avec PBE0 pour les symboles ouverts avec (EX+cRPA)@PBE0 pour les symboles pleins. La ligne en pointillé est la droite obtenue pour calculer la pression de transition avec une construction de Maxwell	52
1.11	Énergie et pression théorique du cérium déduite en fonction du volume par la DFT-GA. Plusieurs termes de Hubbard U ont été utilisés de 4.5 à 6.5 avec un pas de 0.5 eV qui suit l'ordre d'une énergie croissante (du noir au marron).	54
1.12	Calculs numériques utilisant la DFT-DMFT	56
1.13	Différence de densité de charge calculée par PBE0 du cérium entre la phase α et γ à 4.6\AA projetée sur le plan [100].	58
1.14	Valeurs moyennes des énergies de saut $f-f$ et $f-c$ en fonction du volume. La ligne verticale indique la pression de transition du point d'inflexion et la ligne en pointillé désigne les volumes de transition à $U_c \simeq 5.5$	59

2.1	Premier ordre antiferromagnétique possible pour un réseau cubique à faces centrées	81
2.2	Second ordre antiferromagnétique possible pour un réseau cubique à faces centrées	82
2.3	Troisième ordre antiferromagnétique possible pour un réseau cubique à faces centrées	82
2.4	Équations d'état LDA+U ferromagnétique (f), paramagnétique (p) et antiferromagnétique (af)	83
2.5	Équations d'état LDA+U ferromagnétique (f) et antiferromagnétique (af)	85
2.6	Comparaison entre les densités d'états LDA paramagnétique de l'électron f du cérium et les spectres électroniques PES [3] et IPES [4] (en unités arbitraires).	88
2.7	Comparaison entre les densités d'états LDA+U paramagnétique de l'électron f du cérium et les spectres électroniques PES [3] et IPES [4] (en unités arbitraires).	88
2.8	Comparaison entre les densités d'états LDA+U ferromagnétique de l'électron f du cérium et les spectres électroniques PES [3] et IPES [4] (en unités arbitraires).	89
3.1	Équation d'état d'un calcul VMC sur une supercellule de 32 atomes avec les conditions périodiques aux limites.	116
3.2	Équations d'état provenant de calculs VMC et LRDMC sur une supercellule de 32 atomes avec des conditions périodiques aux limites	117
3.3	Extrapolation de l'énergie totale du système en fonction de la taille des supercellules non-correctée (symbole ouvert) et correctée (symbole plein). Des supercellules de 4 et 32 atomes ont été utilisées. Les droites de pointillées sont ajusté sur les valeurs d'énergie moyennées sur les deux conditions utilisées aux limites.	120
3.4	Équations d'état avec deux solutions distinctes α et γ obtenues à 32 atomes avec PBC.	121
3.5	Équations d'état avec deux solutions distinctes α et γ avec une droite représentant la construction de Maxwell permettant de calculer la pression de transition et les volumes minimal et maximal lors de la transition.	122

3.6	Graphe de l'énergie interne en fonction de la température dont les valeurs des calculs VMC et LRDMC à $T = 0$ K sont comparées avec les valeurs expérimentales à température finie [2]. Les valeurs entropiques sont rajoutées à titre d'information.	123
3.7	Diagramme de Clapeyron obtenu par VMC et LRDMC dont les isothermes à 0 K de la pression en fonction du volume y sont reportés et ils sont comparés avec les isothermes à température finie obtenus expérimentalement.	124
3.8	Les paramètres du facteur de Jastrow charge-charge C_{lm} (éq. 3.20) sont représentés par des valeurs absolues logarithmiques et distribués sur différentes distances ion-ion. Les distances sont reportées pour les intrasites par la rangé "0N", les plus proches voisins par "1N", les seconds plus proches voisins dans "2N" et ainsi de suite. Ce sont les paramètres des phases α et γ au volume 31.73 \AA^3	126
3.9	Les paramètres du facteur de Jastrow spin-spin S_{lm} (éq. 3.20) sont représentés de la même manière que ceux de C_{lm}	127
3.10	Les fonctions radiales des corrélations spin-spin dans les phases α et γ obtenues par VMC (a) and LRDMC (b) pour une supercellule de 32 atomes avec des conditions périodiques aux limites.	128
3.11	Différences de densité de charge pour la fonction d'onde JSD (gauche) et pour le déterminant de Slater (droite).	129
3.12	Grphe des poids ω_i des 17 premières orbitales ANO les plus hautes en valeur qui ont été calculées par la méthode du plongement. Ils sont dérivés du déterminant de Slater pour deux fonctions d'onde qui représentent la phase α (les triangles bleus) et la phase γ (les carrés rouges) et qui ont été obtenus au volume 31.7 \AA^3 . La ligne verticale rouge indique une occupation de type "couche fermée" (c'est le cas pour des atomes faiblement liés entre eux) pour les 12 électrons calculés explicitement en QMC.	136
3.13	L'étendue des orbitales est décrite dans ce graphe de la même manière que pour les poids du graphe (3.12).	137
3.14	Répulsion de Coulomb locale calculée (α et γ) à partir de la base ANO de symétries a_{2u} , t_{1u} et a_{2u} qui contiennent des composantes f	138

3.15	Répulsion de Coulomb locale normalisée par des largeurs de bandes calculées par DFT-LDA.	139
3.16	Différences de densité de charge du déterminant de Slater et de celles obtenues par projections sur les composantes angulaires des orbitales de la base.	141
3.17	Équations d'état de calculs DFT sur une supercellule de 32 atomes avec les conditions périodiques aux limites selon deux bases réduites correspondantes à la phase α et γ	174
3.18	Données de volumes spécifiques en fonction de la pression du composé $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ [5]. 4 différents symboles pour 4 différents échantillons étudiés par XRD <i>in situ</i> . Les symboles ouverts sont pour la compression et les symboles fermés pour la décompression. Les équations d'état montrées sur la figure ont été réalisées pour la ligne du haut par LDA+U et la ligne du bas par LDA.	175

Liste des tableaux

1.1	Résultats obtenus par DFT-LSDA pour la phase α et DFT-LSDA(SIC) pour la phase γ du cérium	51
1.2	Résultats obtenus par DFT-RPA.	51
1.3	Résultats obtenus par DFT-GA.	53
1.4	Résultats obtenus par DFT+DMFT	55
1.5	Valeurs des intégrales de saut en eV pour différents volumes. t_{ff} et t_{fd} sont les valeurs énergétiques des intégrales de saut intersites $f - f$ et $f - c$. ϵ_f et ϵ_c sont les valeurs moyennes des énergies sur site. Les deux dernières colonnes donnent une estimation de l'impact des termes de saut sur la fonction d'hybridation.	59
2.1	Résultats obtenus par DFT avec (p) pour paramagnétique. Ils sont comparés aux valeurs expérimentales de la phase α	84
2.2	Résultats obtenus par DFT avec (f) pour ferromagnétique et (af) pour antiferromagnétique. Ils sont comparés aux valeurs expérimentales de la phase γ	84
2.3	Les occupations des orbitales atomiques obtenues par DFT. . . .	90
2.4	Les occupations des orbitales f atomiques obtenues par DFT. L'indice x correspond à un caractère angulaire formulé en fonction des harmoniques sphériques réelles.	91
3.1	Paramètres structuraux obtenus par calculs VMC et LRDMC à 32 atomes avec PBC, APBC et dont les énergies ont été moyennées sur ces deux conditions.	117
3.2	Paramètres structuraux obtenus par calculs VMC et LRDMC à 32 atomes avec PBC et corrigés par les méthodes KZK et de Chiesa.	119

3.3	Les paramètres structuraux de la phase α et γ obtenus par VMC et LRDMC à 32 atomes avec PBC qui sont comparés avec l'expérience. Les paramètres de la transition de phase α - γ sont pris de la Ref. [2] à $T = 334\text{K}$	121
3.4	Les paramètres structuraux de la phase α et γ obtenus par VMC et LRDMC qui sont corrigés par la méthode KZK. Ils sont ensuite comparés avec l'expérience. Les paramètres de la transition de phase $\gamma - \alpha$ sont pris de la Ref. [2] à $T = 334\text{K}$	125
3.5	Occupations des orbitales f atomiques obtenues par QMC à 9.5 Bohr ($V = 31.8 \text{ \AA}^3$) et à 0 K. Elles sont comparées avec celles de la DFT. L'indice x correspond à un moment angulaire formulé en fonction des harmoniques sphériques réelles.	142
3.6	Occupations des trois niveaux dégénérés des orbitales f obtenues par DMFT [6] à 9.1 et 9.5 Bohr et à 400K. La dégénérescence est entre parenthèse. Les valeurs reportées sont pour une seule composante.	143
3.7	Résultats obtenus par des calculs VMC et LRDMC à 32 atomes avec PBC qui sont comparés avec l'expérience et d'autres méthodes <i>ab initio</i> (étudiées en détail dans le chapitre 1) telles que la DFT-SIC [7] et la DFT améliorée par l'approximation des phases aléatoires(DFT-RPA)[8]. On reporte aussi les calculs utilisant explicitement le terme de Hubbard ($U = 6 \text{ eV}$) résolu par l'approximation de Gutzwiller [9] et par DMFT [10]. Pour la DFT-GA, nous montrons des résultats scalaires relativistes sans et avec couplage spin-orbite qui sont reportés respectivement dans la première et seconde sous-colonne. Par contre, tous les autres calculs ont été réalisés avec des interactions scalaires relativistes.	145
A.1	Paramètres en unité atomique du pseudopotentiel à énergie ajustée du cérium en prenant en compte les effets scalaires relativistes. Dans nos calculs, on a utilisé $n_k^l = 2$ partout. Voir la section 3.3 pour la définition des paramètres.	178
A.2	Exposants des orbitales s de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ du déterminant de Slater obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps.	179

A.3	Exposants des orbitales p de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ du déterminant de Slater obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps.	179
A.4	Exposants des orbitales d de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ du déterminant de Slater obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps.	180
A.5	Exposants des orbitales f de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ du déterminant de Slater obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps.	180
A.6	Exposants des orbitales g de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ du déterminant de Slater obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps.	180

Introduction générale

L'étude de systèmes électroniques fortement corrélés constitue actuellement une des branches les plus actives de la physique de la matière condensée. Cette thématique est potentiellement intéressante d'un point de vue appliqué car les systèmes fortement corrélés présentent des propriétés physiques très utiles, comme les phases magnétiques, les transitions métal-isolant, la magnéto-résistance géante et la supraconductivité à haute température critique. D'autre part, ces systèmes fortement corrélés ont un intérêt fondamental car ils mettent au défi les approches théoriques utilisées pour décrire leurs comportements.

Dans ce type de système, nous allons nous intéresser à l'origine de l'effondrement du volume lors de la transition isostructurale α - γ du cérium qui reste une énigme difficile à résoudre depuis sa découverte en 1927 [1]. Cette difficulté s'explique par la localisation des électrons $4f$ et l'hybridation avec les bandes $6s$ - $6p$ - $5d$, qui se situent toutes au niveau de Fermi. Récemment des mesures très précises de diffraction aux rayons X ont confirmé le caractère isostructural (groupe $Fm\bar{3}m$) du premier ordre [2] de la transition qui fut l'objet d'un important débat [11].

L'étude de cette transformation s'inscrit dans le cadre général de mieux comprendre les lanthanides et les actinides, c'est à dire, les systèmes ayant des électrons f , ou tout simplement, les systèmes corrélés. De nombreuses théories ont été élaborées afin d'étudier sur les mécanismes électroniques conduisant à la transition γ - α du cérium, notamment le modèle de transition de Mott [12] et le modèle d'effondrement du volume Kondo (KVC) [13], qui prédisent des comportements différents pour la localisation de l'électron f et pour son hybridation avec les bandes de conduction $6s$ - $6p$ - $5d$. Un consensus clair entre ces modèles théoriques n'a pas encore été établi.

Pour atteindre ces objectifs, nous utilisons des méthodes de type *ab initio*, où l'objectif est de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger

avec les interactions coulombiennes. Ces méthodes peuvent tester la validité des modèles à basse énergie (Mott ou KVC) en contournant leurs approximations sous-jacentes. Cependant, la résolution des équations quantiques n'est possible que pour une poignée de modèles simples dont nous connaissons les solutions analytiques complètes. Il faut donc introduire d'autres approximations pour aborder l'étude des matériaux à partir des premiers principes. Ces approches se sont largement démocratisées depuis la formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La DFT, [14, 15] avec une fonctionnelle de la densité approximée, est actuellement l'une des méthodes numériques les plus utilisées. Elle est peu coûteuse en temps de calcul et donne de bons résultats pour les métaux simples et les isolant de bandes. Cette approche semble par contre la moins adéquate pour décrire la transition de phase $\gamma - \alpha$ car la fonctionnelle d'échange-corrélation (approximée) ne permet pas de prendre en compte les corrélations électroniques qui doivent être décrites dans le modèle de Hubbard et le modèle de l'effondrement du volume Kondo. Toutefois, dans certains cas, une étude qualitative de certains systèmes reste possible. Par exemple, nous pouvons étudier la structure électronique du cérium alors que la DFT échoue à décrire les paramètres structuraux de la phase α et γ . Pareillement les raisons des échecs de telles méthodes peuvent être instructives pour entamer une étude utilisant d'autres types de méthodes plus évoluées.

Plusieurs études ont été réalisés avec des méthodes *ab initio* à N corps (DFT+RPA[8], DFT+GA[9] et DFT+DMFT[16, 10, 17]). Bien qu'elles répondent à certaines questions, de nouvelles questions émergent de leurs calculs. Aucun consensus n'a pu être établi entre les deux modèles théoriques.

Dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser les méthodes Monte Carlo quantique (QMC) [18] qui sont très robustes et très précises. Elles permettent la résolution de l'hamiltonien *ab initio* avec une précision beaucoup plus élevée que celle normalement obtenue par les méthodes DFT, surtout dans le cas de fortes corrélations. L'application des méthodes QMC à certains problèmes a permis de donner des points de repère pour d'autres approches numériques. Ces méthodes sont aujourd'hui accessibles à l'étude des systèmes solides grâce à d'importantes améliorations algorithmiques et matérielles. Il est donc intéressant de confronter ces approches numériques au cas du cérium qui est le prototype des systèmes à électrons f , dans l'objectif de mieux comprendre sa transition de phase $\gamma - \alpha$.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous donnons une vue d'ensemble des études expérimentaux, théoriques et numériques effectuées sur la

transition isostructurale $\gamma - \alpha$ du cérium.

Le deuxième chapitre présente une étude de la transition $\gamma - \alpha$ par la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le but de sonder quelles sont les caractéristiques qui mettent en défaut cette approche de champ moyen.

Enfin, le troisième chapitre est une investigation de la transition $\gamma - \alpha$ *via* des méthodes Monte Carlo quantique qui seront présentées en premier lieu. Cette présentation sera suivie par une analyse des paramètres structuraux et des paramètres thermodynamiques caractérisant la transition de phases. En dernier lieu, nous étudierons la différence de structure électronique entre les phases α et γ , en examinant la fonction d'onde à N corps issue des méthodes Monte Carlo quantique. Nous discuterons à la fin de ce chapitre de la réponse apportée par les méthodes QMC sur la transition isostructurale du cérium.

Nous terminerons par la conclusion générale de mon travail de thèse et ses perspectives.

Chapitre 1

Le cérium : une longue histoire

1.1 Les matériaux corrélés

L'appellation "matériaux corrélés" désigne des systèmes ayant des corrélations électroniques. Au sens mathématique du terme, on parle de corrélation quand la fonction de distribution de deux variables aléatoires $f(r, r')$ ne peut pas être exprimée par le produit de deux fonctions de distributions $g(r)$ et $g'(r')$. Sachant que la position d'un électron est décrite en terme de probabilité, la dénomination de "corrélés" est la plus adéquate pour désigner des matériaux dont le système électronique a une fonction d'onde où le comportement d'un électron dépend de la position des autres électrons. Dans un cristal, les interactions électroniques impliquent des corrélations entre les fonctions de distributions des électrons d'un même noyau (interaction intrasite) ou entre électrons se trouvant sur des sites différents (interaction intersite).

Ipso facto, d'après le modèle de Schrödinger, tous les matériaux possèdent des corrélations mais celles-ci sont plus ou moins fortes au niveau énergétique. L'appellation des matériaux corrélés ou fortement corrélés concerne les systèmes dont les propriétés physiques ne peuvent être traitées ni qualitativement ni quantitativement si on néglige les interactions explicites entre électrons.

Dans une approche d'électrons non-interagissants, la nature électronique du matériau est déduite simplement du remplissage des bandes. Dans ce cadre, un système qui possède un nombre impair d'électrons dans la bande de conduction sera métallique. Cependant, il existe des matériaux qui cor-

respondent à ce critère mais qui sont isolants (de Mott [19]). Ce n'est qu'un exemple parmi tant d'autres où la physique du système est incomplète si on ne prend pas explicitement en compte les corrélations électroniques.

Les systèmes corrélés sont intéressants car on peut observer des phénomènes physiques macroscopiques complexes, à l'instar de l'antiferromagnétisme, de la supraconductivité à haute température critique ou encore de la magnétorésistance géante. Ce sont des propriétés qui mettent au défi les théories modernes de la matière condensée et qui, par ailleurs, pourraient donner lieu à des applications industrielles qui auront un impact important sur les technologies de demain. De plus, l'effet des corrélations engendre de nouveaux états de la matière fascinants, très éloignés des métaux ou des isolants standards, où la notion d'électron isolé n'a plus de sens.

Dans les matériaux fortement corrélés où les interactions coulombiennes sont fortes, on rencontre un nombre important de systèmes ayant des orbitales atomiques d et f qui sont moins étendues que les orbitales s et p . Les électrons qui occupent les états d et f ont des comportements très compliqués, qui peuvent s'expliquer par une compétition entre états itinérant et localisé ou par les hybridations qu'ils produisent avec les autres électrons de valence ou de semi-cœur.

À titre d'exemples, des systèmes comme les métaux de transition (particulièrement les éléments qui ont des orbitales $3d$ partiellement remplies), les oxydes des métaux de transition (notamment les cuprates qui sont des supraconducteurs à haute température), les composés de chalcogènes avec des métaux de transition, les terres rares ou encore les actinides, forment parmi les matériaux les plus étudiés aujourd'hui en physique du solide.

Parmi tous ces systèmes et plus particulièrement dans les terres rares, le cérium est un système prototype montrant de nombreux phénomènes physiques macroscopiques qui sont liés aux corrélations des électrons.

1.2 Le cérium : un système corrélé unique

Le cérium a été découvert en 1803 simultanément en Suède et en Allemagne. Le nom de cet élément provient d'une planète naine Cérés qui se trouve dans la ceinture d'astéroïdes dont la découverte est datée de deux ans auparavant.

Le cérium est une terre rare de la famille des lanthanides. L'appellation "terre rare" est utilisée pour les 15 éléments qui se trouvent dans la classifi-

cation des lanthanides en y rajoutant l'yttrium et le scandium qui sont des métaux de transition. Le terme "terre" provient du comportement de leurs oxydes qui sont réfractaires au feu et le terme "rare" fait référence à une certaine époque où les ressources en éléments de cette famille étaient très faibles en Europe. Les terres rares sont regroupées en fonction de leurs propriétés métalliques et chimiques qui ont des similarités rendant la séparation chimique entre terres rares difficile. La chimie séparative des terres rares a été développée premièrement en France, à partir de la fin du dix-neuvième siècle, ensuite aux États-Unis par le projet Manhattan. La séparation des lanthanides était une étape intermédiaire dans le processus de séparation des actinides radioactifs. Le cérium est l'élément le plus abondant (aux alentours de 0.0046 à 0.0068 % en poids dans la croûte terrestre) et le moins cher des terres rares.

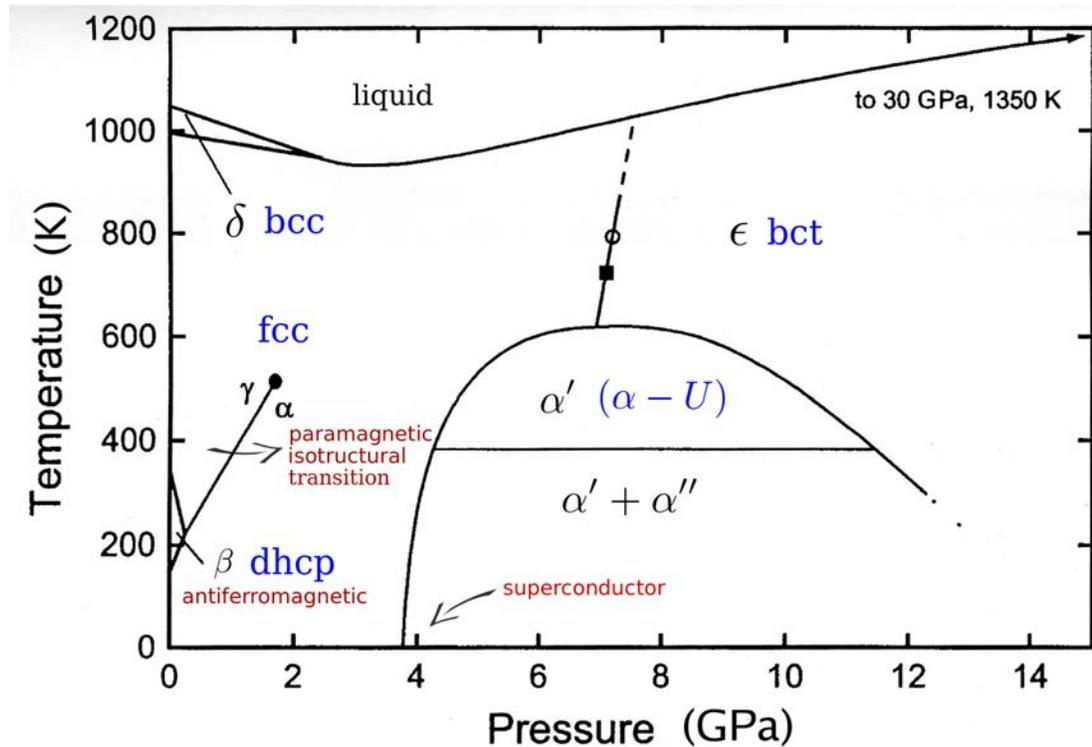
Le cérium possède 58 électrons ; par conséquent, il est considéré comme un élément lourd. C'est le second élément dans la rangée des lanthanides et le premier à avoir un électron $4f$. Sa structure électronique atomique est $[Xe]6s^25d^14f^1$ dans son état fondamental. Le cérium ne respecte pas la règle de Klechkowski car il contient un électron $5d$ de valence alors que la sous-couche $4f$ n'est que partiellement remplie. De plus, il ne respecte pas les règles de Hund car les électrons $6s^25d^14f^1$ sont regroupés dans l'état fondamental 1G_4 ayant un nombre quantique de spin $S=0$. Cela est en contradiction avec la première loi de Hund où S devrait être maximal. Dans l'article de Morgan *et al.* [20], il est montré que l'état 1G_4 est formé par un trou de Fermi d'ordre supérieur (quatrième ordre ou trou quartique) à celui qui est "standard" (sphérique), ce qui optimise l'énergie de la répulsion coulombienne $4f-5d$. De plus, l'anomalie rencontrée dans la règle de Klechkowski est une conséquence de la brisure de la règle de Hund, qui donne un état avec deux niveaux partiellement remplis.

Le cérium est un élément remarquable, car son diagramme de phase (figure 1.1) est extrêmement riche. On peut observer un caractère anti-ferromagnétique (β), supraconducteur (α') ou une transition isostructurale ($\gamma \rightarrow \alpha$) du premier ordre qui possède un point critique solide-solide.

À température nulle, il n'existe que la phase α qu'on peut observer expérimentalement, mais en extrapolant théoriquement le diagramme de phase à pression négative (possible dans les alliages), on retrouverait les transitions $\gamma \rightarrow \alpha$ et $\beta \rightarrow \alpha$.

La transition isostructurale $\gamma \rightarrow \alpha$ est accompagnée d'un effondrement de l'ordre de 14 % du volume d'équilibre à température ambiante [2]. La

FIGURE 1.1 – Diagramme de phase du cérium. On a les phases α et γ cubique faces centrées (fcc), β double hexagonale compacte (dhcp), δ cubique centrée, ϵ tétragonal centrée, α' orthorhombique C(bases)-centrées (on utilise usuellement le terme $\alpha - U$ car c'est la structure de l'uranium à conditions ambiantes) et α'' monoclinique.



structure cristalline des deux phases est cubique à faces centrées (fcc). Le paramètre de maille est le paramètre d'ordre de cette transition. Par contre, le comportement magnétique diffère au niveau local dans les deux phases. La phase α suit un comportement de paramagnétisme de Pauli tandis que la phase γ suit un comportement de paramagnétisme de Curie-Weiss.

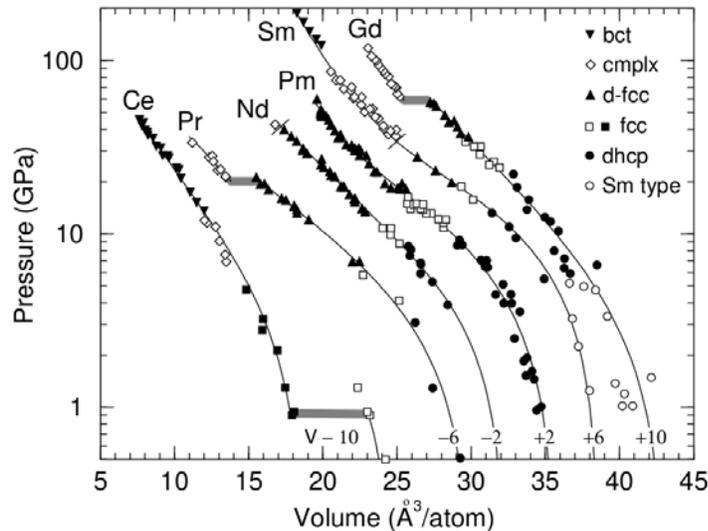
On observe des effondrements du volume du même ordre de grandeur (dépassant 1%) pour d'autres éléments chimiques dans les terres rares comme le praséodyme (Pr) avec 9% ou le gadolinium (Gd) avec 11% [21] qu'on retrouve dans la figure 1.2. De plus, on remarque que les transitions de phase sont cependant toutes liées à une distorsion ou un abaissement de la symétrie de la structure et que seule la transition $\gamma - \alpha$ du cérium est isotrostructurale.

La transition $\gamma \rightarrow \beta$ est martensitique, c'est-à-dire que c'est une transition structurale sans diffusion d'atome et du premier ordre entre une structure cubique à faces centrées dans un état paramagnétique à un empilement hexagonal compact double dans un état antiferromagnétique. Elle est accompagnée d'une faible variation de volume de l'ordre de 1 % [22].

Nous choisissons alors la première transition qui est l'intérêt premier de notre étude théorique des corrélations électroniques. En effet, la transition $\gamma-\alpha$ laisse invariante la structure cristalline du matériau, ce qui est unique car pour l'instant, c'est la seule transition isostructurale solide-solide du premier ordre pour un système pur (contenant un seul type d'atome). Les corrélations électroniques peuvent être étudiées en faisant juste varier la pression ou la température. De plus, on aurait des couplages électroniques dépendant que d'un seul type d'atome, cela serait donc un système modèle dans l'étude des corrélations.

Il est important alors d'avoir une base solide dans la description expérimentale de la transition.

FIGURE 1.2 – Données de pression en fonction du volume de quelques terres rares. L'acronyme "cmplx" désigne un complexe ayant une structure à basse symétrie. Les données ont été déplacées par souci de commodité visuelle. En bas du graphe, on affiche le décalage en volume.



1.3 Description expérimentale la transition

$\gamma - \alpha$

La transition $\gamma \rightarrow \alpha$ a été observée la première fois par Bridgman en 1927 [1]. Ensuite, dans les années 50, des expériences de diffraction des rayons X ont révélé la nature isostructurale de la transition en baissant la température [23] et en augmentant la pression de l'échantillon [24].

Lors des années 60 et 70, le point critique de la transition a été l'objet de nombreux travaux expérimentaux. Les données d'analyses thermiques (Ponyatovskii 1958 [25]), les données volumétriques (Beecroft 1960 [26] et Kutsar 1974 [27]), les données de résistivité (Jayaraman 1965 [28]) et les données provenant des rayons X (Davis 1964 [29]) donnent des résultats divergents qu'on peut catégoriser en trois groupes.

Les résultats de Ponyatovskii et de Jayaraman indiquent un point critique à ~ 550 K et ~ 1.8 GPa, ceux de Beecroft et de Davis indiquent un point critique à ~ 640 K et ~ 2.05 GPa et les données de Kutsar, qui étaient les plus contestés à cette époque [30], donnent un point critique à ≈ 480 K et ≈ 1.45 GPa.

Les causes de cette disparité des résultats sont multiples. Premièrement le cérium est un matériau très réactif (la terre rare la plus réactive derrière l'euporium). L'oxydation du cérium pur s'effectue en quelques dizaines de minutes à l'air libre, ce qui peut fausser certains résultats. Deuxièmement, les domaines de métastabilité des phases α , γ et β sont larges et doivent être pris en compte dans l'analyse des résultats expérimentaux.

Pour établir un diagramme de phase fiable, il est donc important de connaître précisément la proportion de cérium oxydé dans l'échantillon qui doit être faible et il faut utiliser une technique capable d'observer ces domaines de métastabilité.

La nature de la transition de phase est remise en cause par Eliasberg et Capellman [31] en 1998. Ils reprennent les observations de Davis sur les comportements singuliers de la dilatation isobare et des modules de compressibilités à proximité du point critique pour les interpréter sur la base d'une théorie phénoménologique de Landau comme étant les signes d'une transition entre deux structures différentes dont la phase α est celle de basse symétrie.

L'idée de cette transition a été reprise par Nicolaev et Michel [32] mais ils l'ont reformulée en une transition structurale cachée. En effet dans ce modèle, le changement de symétrie n'est plus structural mais se situe au niveau de la

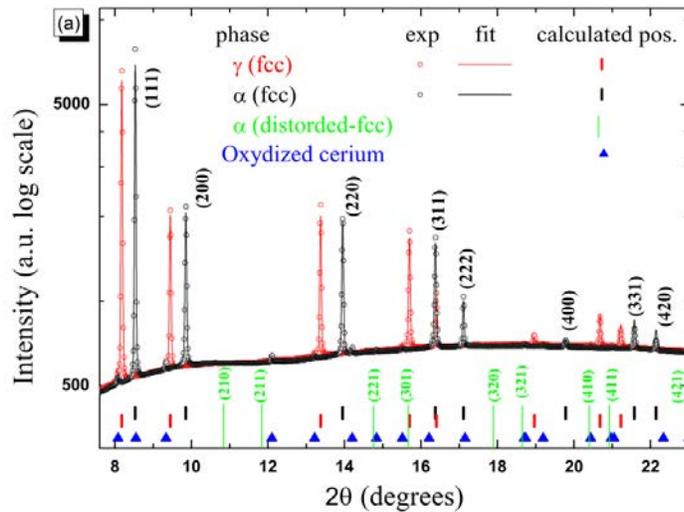
densité de charge. Lors de la transition $\gamma \rightarrow \alpha$, la densité de charge subit un changement de symétrie qui passe du groupe $Fm\bar{3}m$ (fcc) à celui $Pa\bar{3}$ (fcc distordu).

De ces controverses, on comprend qu'il est nécessaire de réaliser des expériences qui déterminent précisément le point critique et recherchent la possibilité d'un changement de symétrie de la structure cristalline ou de la densité de charge.

En 2011, l'équipe de Frédéric Decremps [2] a réalisé des mesures de diffraction des rayons X (XRD) à haute température et pression sur des échantillons monocristallin et polycristallin du cérium pur permettant de distinguer la possibilité d'un changement de symétrie dans la structure cristalline et électronique.

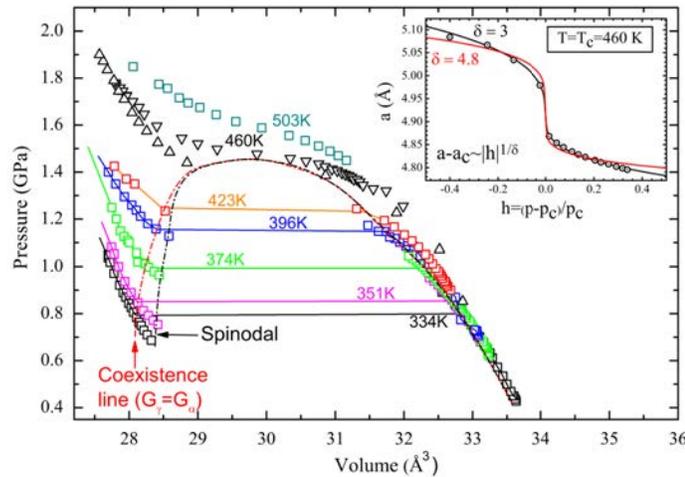
Tout d'abord, on peut voir dans la figure 1.3, l'absence de trace de cérium oxydé dans l'échantillon, ce qui est nécessaire pour une description rigoureuse de la transition de phase $\gamma - \alpha$. Ensuite, on ne remarque aucun pic de réflexion qui serait lié à une structure fcc distordue. Dans la limite imposée par la technique de XRD, aucun abaissement de symétrie ($Pa\bar{3}$) dans la transition $\gamma - \alpha$ n'est ici observé.

FIGURE 1.3 – Diagramme DRX d'un cérium polycristallin à 396 K. γ (1.18 GPa) est en cercles ouverts rouges et α est en cercles ouverts noirs (1.37 GPa). Les positions attendues des pics de diffraction sont indiquées en bas de la figure selon quatre types de phases : les phases fcc (α et γ), la phase fcc distordue et la phase oxydée du cérium.



Dans la figure 1.4, on remarque que les domaines de coexistence et de métastabilité ont été rigoureusement établis pour la première fois. Le point critique de la transition solide-solide est déterminé sans aucun doute possible. Ils obtiennent ainsi une pression critique de 1.44 GPa et une température critique de 460 K. D'ailleurs, la nature displacive de la transition est clairement représentée dans la figure 1.5 où on peut voir une image de diffraction 2D provenant d'un monocristal de cérium pur. L'image 2D du milieu montre que dans une région métastable, il y a coexistence de deux réseaux cristallins ayant pas seulement la même structure mais aussi la même orientation.

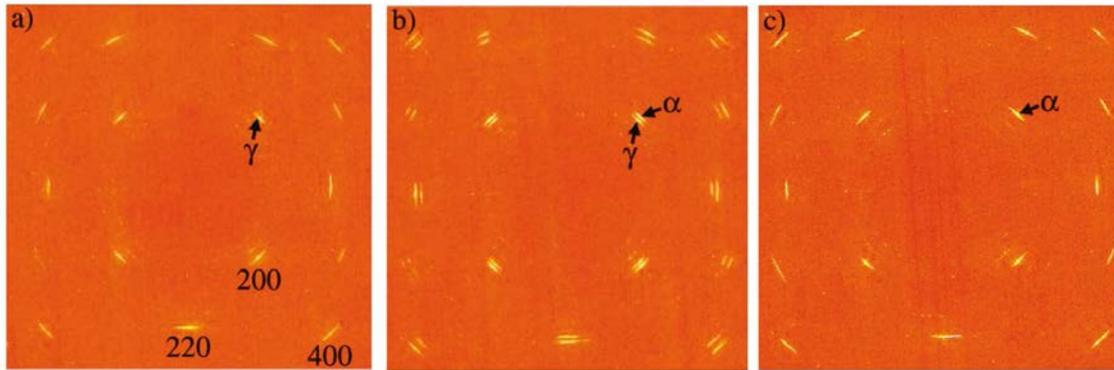
FIGURE 1.4 – Diagramme de Clapeyron du cérium pour plusieurs isothermes le long de la transition $\gamma - \alpha$ du cérium pur. La ligne de coexistence rouge délimite la région qui reste dans une configuration biphasique, alors que la ligne spinodale noire représente la limite entre les conditions métastable et instable. En encart, la courbe montre la variation du paramètre d'ordre qui est le paramètre de maille a en fonction de $h = (p - p_c)/p_c$ qui est lié à la pression critique prise à 460 K. Deux modèles sont utilisés : celui de Van der Waals en champ moyen en noir et le modèle d'Ising en rouge.



L'analogie avec les courbes expérimentales $p(V)$ données dans la figure 1.4 et la transition liquide-gaz est possible d'un point de vue qualitatif. La phase γ et la phase α correspondraient respectivement à un gaz et un liquide. Dans le cadre de cette analogie approximative les propriétés du cérium à proximité de (p_c, T_c) sont décrites selon le comportement critique de $a \sim \pm |h|^{1/\delta}$, où le paramètre d'ordre est la constante de maille a en fonction de la pression réduite h définie par $(p - p_c)/p_c$. Le point critique obtenu avec un modèle de champ moyen avec $\delta = 3$ dans l'encart de la figure 1.4 est

celui pour lequel la courbe s'ajuste le mieux avec les points expérimentaux, *a contrario* du $\delta = 4.814$ obtenu par le modèle d'Ising. Le comportement à la température critique montre donc que la transition appartient à la même classe d'universalité que celle de la transition vapeur-liquide en champ moyen. C'est consistant avec les études réalisées sur des composés $Ce_{1-X}Th_X$ avec $X \sim 0.27$ (ils ont une transition similaire à celle de $\gamma - \alpha$) où sont associés à la conductivité [33] et au module de Young [34] des exposants critiques d'un modèle de Van der Waals pour la transition vapeur-liquide en champ moyen.

FIGURE 1.5 – Plaques de diffraction pour un monocristal de cérium à 383 K pour une pression (de gauche à droite) de $p = 1.09$ GPa (γ), 1.11 GPa ($\gamma + \alpha$) et 1.24 GPa (α)



Après avoir obtenue une description rigoureuse des mécanismes structuraux et thermodynamiques de la transition, la suite logique est d'étudier les mécanismes microscopiques mis en jeu lors de la transition de phase $\gamma - \alpha$. Afin de les comprendre, on peut construire des modèles théoriques privilégiant certains mécanismes électroniques. Cette méthodologie est nécessaire pour connaître précisément la nature des interactions qui pilotent la transition de phase.

1.4 Les modèles théoriques de la transition

$\gamma - \alpha$

L'origine électronique de la transformation du cérium de la phase γ à celle α est un sujet de débats qui dure depuis sa découverte et qui conduit au développement d'un très grand nombre de théories. La variété des modèles est un indicateur de la complexité du problème qu'on rencontre pour savoir les types de mécanismes électroniques qui sont décisifs dans l'origine de cette transition de phase. On peut diviser ces derniers en trois groupes :

- les modèles promotionnels ;
- les théories de type Mott-Hubbard (transition de Mott) ;
- le modèle de l'effondrement du volume Kondo.

1.4.1 Modèles promotionnels

En 1949, Pauling [35] et Zachariasen [36] proposent un modèle pour la transition isostructurale du cérium qui serait due à un changement de valence de 3 à 4 électrons, $(5d6s)^3 4f^1 \rightarrow (5d6s)^4 4f^0$, en passant de la phase γ à la phase α . Dans la phase γ , la forte localisation de l'électron $4f$ écrante les charges effectives du noyau sur les orbitales $5d$ et $6s$. Or, lors de l'effondrement du volume, si l'électron $4f$ est enlevé des électrons de valence, cet écrantage diminue. Ceci a pour effet la diminution des étendues des orbitales $5d$ et $6s$ et on obtient un rayon atomique plus petit dans la phase α . Cette théorie est le modèle le plus simple des modèles promotionnels.

Coqblin et Blandin [37] ont émis l'hypothèse qu'on peut négliger les diffusions multiples et que le système pur de cérium possède des orbitales $4f$ qui ont une étendue plus petite que les distances interatomiques. La nature métallique du cérium pur peut être traitée comme un ensemble d'impuretés dont chaque élément se situe dans chaque site cristallin. Il est alors possible de décrire le système avec un formalisme dissociant les électrons de conduction et les électrons f dans le cadre d'une théorie traitant les alliages. Le modèle théorique utilisé est une extension du modèle de l'état lié virtuel au cas d'états dégénérés d'orbite et de spin qui est développé à partir de l'hamiltonien d'Anderson dans l'approximation d'Hartree-Fock. Le modèle de l'état lié virtuel est un modèle qui traite les alliages métalliques en s'inspirant d'un cas particulier de la physique des phénomènes de résonance. Les états liés virtuels sont une combinaison linéaire des états de la matrice pure et des

états de l'impureté. Dans le cas du cérium, c'est une combinaison d'états de conduction spd et d'états f d'un même noyau. Les moments localisés dans la phase γ sont décrits par un niveau lié virtuel à 0.1 eV en dessous du niveau de Fermi. Par contre, la phase α a un niveau lié virtuel non-magnétique se situant à une distance approximative de l'ordre de 0.1 à 0.15 eV au-dessus du niveau de Fermi. De plus, la forme lorentzienne de l'état virtuel a une queue se retrouvant en dessous du niveau de Fermi, ce qui donne un niveau $4f$ partiellement occupé pour la phase α .

Ramirez et Falicov [38] incluent l'interaction coulombienne à courte portée entre les électrons $4f$. La structure électronique est modélisée par une bande qui est constituée d'une combinaison d'électrons de conduction, de trous de conduction et d'électrons localisés. Dans cette bande, l'état f du cérium est fixé comme un niveau étroit dégénéré se situant de 0.1 à 0.2 eV au-dessus du niveau de Fermi. La position du niveau est le paramètre ajustable du modèle : ce dernier est calibré pour obtenir un comportement critique des résultats en accord avec les données expérimentales. Il est alors montré que quand la température diminue, l'occupation passe de pleinement (γ) à faiblement (α) occupée.

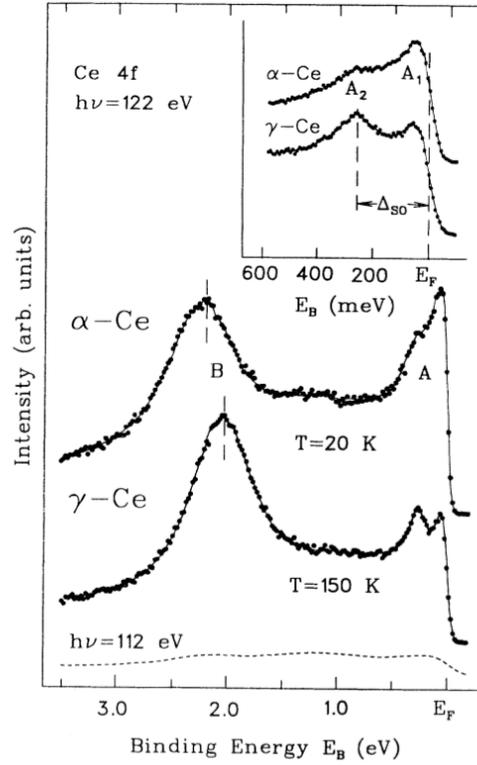
Ces modèles ont été abandonnés suite à des expériences déterminant clairement les occupations des électrons f . Parmi celles-ci, Gustafson [39] effectua des mesures de corrélation angulaire des photons émis lorsqu'un positron s'annihile avec un électron dans un métal. Il est montré qu'il n'y a pas de changement du nombre d'électrons f d'une phase à une autre, ce qui invalide les modèles promotionnels.

Ces résultats sont partiellement confirmés par diffusion Compton en 1980 [40] et diffusion des neutrons en 1993 [41] qui trouvent un nombre d'électrons $n_f \approx 1$ pour la phase γ et $n_f \approx 0.8$ pour la phase α .

De plus, les modèles promotionnels sont fondés sur un niveau $4f$ qui se situe à une position proche du niveau de Fermi, ce qui est en contradiction avec les expériences de photoémission qui placent le premier pic de l'électron $4f$ à ≈ 2 eV en dessous du niveau de Fermi (figure 1.6).

Les expériences invalident clairement le modèle promotionnel fondé sur un changement brutal de l'occupation de l'électron f . Il est alors indispensable de décrire la transition de phase $\alpha - \gamma$ avec une théorie utilisant une occupation stable lors de celle-ci. De plus, le pic à ≈ 2 eV corrélé avec celui situé au niveau de Fermi suggère fortement qu'il s'agit d'une bande d'Hubbard inférieure à proximité du pic de quasiparticules. Ainsi, l'interaction électronique locale n'est pas négligeable dans une description correcte

FIGURE 1.6 – Spectre de photoémission résonant $4d \rightarrow 4f$ de la phase γ et α . L'encart montre la région proche du niveau de Fermi. La résolution de l'énergie totale est de 40 meV. La levée de dégénérescence du couplage spin-orbite Δ_{SO} est mise en avant dans l'encart. Par comparaison, le spectre non-résonant de la phase α est inclus en ligne pointillée [3].



de la transition.

1.4.2 Transition de Mott

En 1974, Johansson [12] propose un modèle de localisation et de délocalisation qui n'implique pas un changement du nombre d'électrons f . Dans ce modèle, le comportement de l'électron f peut être associé aux électrons de valence dans une transition de Mott [42, 19] de type métal-isolant.

Dans la phase γ , les électrons f subissent une forte répulsion coulombienne intersite. Sous compression, le coût d'énergie pour une double occupation dans un site est compensé par un gain d'énergie cinétique *via* l'élargissement de la bande de conduction. Ceci entraîne le recouvrement des électrons f entre eux et par conséquent le système s'effondre sur lui-même avec une perte des moments locaux de spin.

Ce mécanisme de transition est formulé selon le modèle d'Hubbard pour des particules interagissant sur un réseau. L'hamiltonien d'Hubbard à une bande s'écrit alors :

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} c_{i, \sigma}^\dagger c_{j, \sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.1)$$

où i et j sont les indices des sites du réseau qui sont les plus proches voisins, $\sigma = \uparrow, \downarrow$, $c_{j, \sigma}$, $c_{i, \sigma}^\dagger$ sont les opérateurs annihilation et création, $n_{i\sigma}$ est l'opérateur densité, t est le coefficient de saut et U le terme de répulsion intra-site. Chaque site peut être vide, simplement occupé ou doublement occupé. Cet hamiltonien a donc deux termes : une contribution cinétique qui décrit le saut d'une particule d'un site à un autre et un terme de répulsion qui prend en compte le coût énergétique d'une double occupation. La physique liée au modèle dépend de la compétition entre U et t , où t est proportionnel à la largeur de bande W .

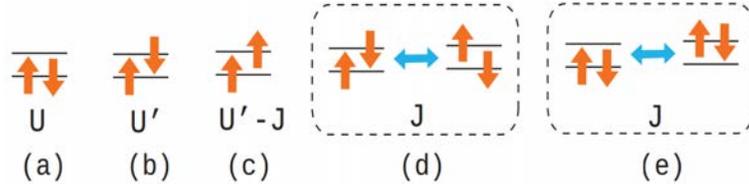
Sous compression, le coût énergétique U/W pour passer d'une orbitale demi-remplie à une autre devient moins important. Alors, les orbitales dites de "Hubbard" se rapprochent sur le pic de quasi-particule qui se situe au niveau de Fermi jusqu'à recouvrement. On obtient ainsi un équivalent d'une transition de Mott métal-isolant où les orbitales $4f$ sont localisées dans la phase γ et délocalisées dans la phase α .

Le modèle discuté précédemment serait incomplet pour le cas d'orbitales f dégénérées car le multiplet f donne lieu à plusieurs bandes. L'hamiltonien de Hubbard multibande s'exprime de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{\langle ij \rangle, mm', \sigma} t_{ij}^{mm'} c_{i,m,\sigma}^\dagger c_{j,m',\sigma} + U_{mm} \sum_{i,m} n_{i,m,\uparrow} n_{i,m,\downarrow} \\
& + \sum_{i,m < m', \sigma} U_{mm'} n_{i,m,\sigma} n_{i,m',\bar{\sigma}} + (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{i,m,\sigma} n_{i,m',\sigma} \quad (1.2) \\
& + \sum_{i,m \neq m'} J_{mm'} c_{i,m,\uparrow}^\dagger c_{i,m',\downarrow}^\dagger c_{i,m',\downarrow} c_{i,m,\uparrow} + \sum_{i,m \neq m'} J_{mm'} c_{i,m,\uparrow}^\dagger c_{i,m,\downarrow}^\dagger c_{i,m,\downarrow} c_{i,m',\uparrow}
\end{aligned}$$

où m et m' décrivent les orbitales en fonction de leurs moments angulaires et J le terme de couplage de Hund. On observe des nouveaux termes dans l'expression de l'hamiltonien. Le troisième terme est l'interaction de Coulomb entre deux électrons de différentes orbitales incluant le couplage de Hund J . Le quatrième terme est le terme de renversement de spin ("spin-flip") avec le terme de couplage de Hund J . Le cinquième terme est le terme de saut de pair ("pair-hopping") qui exprime le transfert de deux électrons d'une orbitale à une autre. Les effets de ces termes sont répertoriés dans la figure 1.7.

FIGURE 1.7 – Systèmes multiorbitales ayant des interactions électron-électron ; (a) interaction de Coulomb intraorbitale, (b)(c) Les interactions de Coulomb interorbitales, (d) Le processus de renversement de spin, (e) le processus de saut de pair



Or, on a généralement $U \sim 4 - 6$ eV et $J \sim 0.5 - 0.7$ eV [19], on peut alors négliger les termes contenant le couplage de Hund J . En première approximation, la physique de cet hamiltonien est qualitativement la même que celle du cas à une bande.

1.4.3 L'effondrement du volume Kondo

En 1982, Martin [43] et Lavagna [13] ont formulé le modèle de l'effondrement du volume Kondo en utilisant l'idée de la physique Kondo. À la base, il s'agit d'un modèle pour expliquer le minimum de la résistivité de certains

métaux en fonction de la température. Cet effet serait lié à la présence de moments magnétiques localisés provenant d'atomes qui agissent comme des impuretés dans une matrice métallique. Pour le cas du cérium qui est un système pur, on dissocie le système par celui ayant des électrons de conduction *spd* représentant la matrice métallique et celui des électrons *f* représentant les impuretés.

Afin de traiter un système Kondo, on utilise le modèle d'Anderson périodique qui contrairement au modèle de Hubbard prend en compte les hybridations entre les électrons de conduction et les électrons *f*. Cependant, on perd la possibilité que les électrons *f* sautent d'un site à un autre. On a donc une réduction des degrés de liberté translationnels pour les électrons *f*. Contrairement au modèle de transition de Mott, les états de l'électron *f* sont ici localisés dans les deux phases. L'hamiltonien d'Anderson pour la dynamique d'une seule impureté s'écrit dans ce cas :

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_f f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + V_{\mathbf{k}}^* f_{\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.3)$$

où \mathbf{k} est le vecteur d'onde. On remarque une distinction entre les électrons *f* localisés et les électrons de conduction *c*. $V_{\mathbf{k}}$, le paramètre clé de ce modèle, est le couplage d'hybridation entre les électrons *f* et les électrons *c*. U est la répulsion sur les électrons *f* avec $n_{i\sigma} = f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma}$.

De cet Hamiltonien, on distingue deux types de régimes (figure 1.8) caractérisés par le paramètre d'échelle d'énergie T_K (température Kondo) dépendant des paramètres de l'hamiltonien d'Anderson qui sont la largeur de bande $\epsilon_{\mathbf{k}}$, le terme de répulsion U et le couplage d'hybridation $V_{\mathbf{k}}$. En utilisant à titre d'exemple une théorie standard de la perturbation du second ordre, on obtient la relation suivante entre ces paramètres :

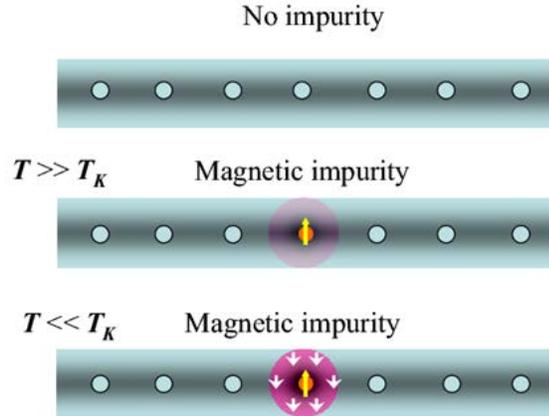
$$T_K \propto e^{-\frac{1}{\rho_0 J_K}} \quad (1.4)$$

où ρ_0 est la densité d'états au niveau de Fermi et $J_K \propto (\langle |V_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{FS})/U$ est la constante de couplage de Kondo. $\langle |V_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{FS}$ est la moyenne de $|V_{\mathbf{k}}|^2$ sur la surface de Fermi (FS).

Les propriétés déduites de l'hamiltonien sont différentes en fonction du rapport $\frac{T}{T_K}$.

Pour un rapport $\frac{T}{T_K} \gg 1$, l'interaction entre les états localisés et la bande de conduction est petite, ce qui fait qu'on est dans un régime pertur-

FIGURE 1.8 – Schéma des différents types de couplage du bain des électrons de conduction avec(ou sans) impureté magnétique en fonction de la température T .

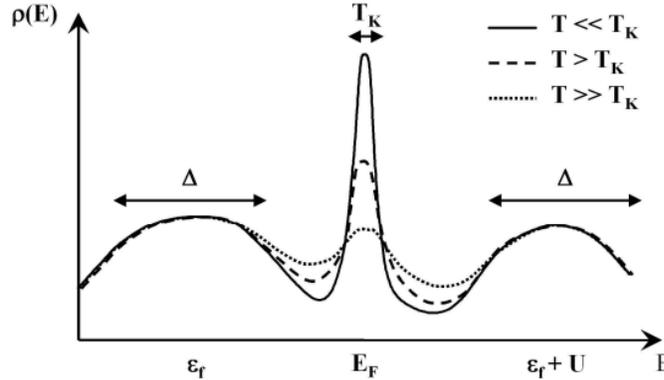


batif où une solution a été obtenue par un développement du troisième ordre, cela a été proposée par Kondo en 1964 [44].

Pour un rapport $\frac{T}{T_K} \ll 1$, les moments magnétiques localisés sont écrantés par les états délocalisés et donc des états singulets de Kondo se forment, ce problème ne peut plus être traité comme étant perturbatif. Théoriquement, aucune solution n'a été trouvée sans utiliser des hypothèses trop contraignantes. En utilisant une méthode numérique avec la théorie du groupe de renormalisation, Wilson en 1975 [45] résolut le problème Kondo dans le régime non-perturbatif ce qui lui a valu le prix Nobel en 1982.

Dans le cadre de ce modèle appliqué au cérium, Rueff *et al.* [46] ont calculé expérimentalement les températures Kondo des deux phases par diffusion de rayons X inélastiques résonants. Ils obtiennent alors $T_K \approx 70$ K dans la phase γ et $T_K \approx 1700$ K dans la phase α . Lors d'une transition $\alpha - \gamma$ à température ambiante, les deux phases se situent dans deux régimes Kondo différents. En effet, la phase α (formation de singulets) a une température de Kondo supérieure à celle ambiante alors que pour la phase γ (régimes des moments locaux), la température Kondo est inférieure à celle-ci. On a alors un changement abrupt de la température Kondo pendant le passage d'une phase à une autre dû au fait que T_K dépend exponentiellement du volume. Au cours d'une dilatation, l'entropie due aux fluctuations de spin augmente brutalement dans le régime des moments locaux, ce qui entraîne une baisse brutale de l'énergie libre et par conséquent, le passage à la phase γ .

FIGURE 1.9 – Spectre de photoémission d'un système Kondo pour différentes valeurs de la température du système. T_K est la température Kondo du système.



Pour les spectres de photoémission d'un système Kondo quelconque selon différentes températures (figure 1.9), on remarque que dans un régime $\frac{T}{T_K} \ll 1$ (qui correspond à la phase α à température ambiante), l'interaction entre la bande de conduction et les états localisés produit une résonance Kondo au niveau Fermi (dans le spectre de photoémission du cérium, c'est juste au-dessus). Par ailleurs, dans un régime $\frac{T}{T_K} \gg 1$ (qui correspond à la phase γ à température ambiante), la résonance s'élargit et diminue alors que l'état localisé reste au même endroit.

1.4.4 Confrontation entre modèles de Mott et de Kondo

Actuellement, ce sont les deux modèles théoriques qui sont utilisés dans la littérature pour expliquer la transition de phase $\gamma - \alpha$. La première différence notable est la nature localisée de l'électron f dans la phase α : on a pour le modèle de transition de Mott un état délocalisé et pour le modèle de l'effondrement du volume Kondo un état localisé. L'origine de cette transition dépend majoritairement du comportement de l'électron f (modèle de Mott) ou alors de l'hybridation de ses électrons de conduction (modèle de Kondo). Étonnamment, malgré des différences aussi claires au niveau des couplages électroniques entre les deux modèles, il est difficile de trancher entre eux.

Lipp [47] avec le modèle de l'effondrement du volume Kondo et Johansson

[48] avec le modèle de transition de Mott ont été capables de reproduire le digramme de phase (P-T) et le module de rigidité avec la même dépendance en température. La différence notable se situe au niveau des diagrammes de phase théoriques à température nulle. Johansson [49] observe une transition de phase du premier ordre jusqu'à cette température alors que dans l'étude de Allen et Martin [43], ils observent une transition pilotée par la physique Kondo et que le cérium se trouve dans un régime critique. Il existe alors deux points critiques : le premier à pression positive et le deuxième à pression négative se trouvant juste au-dessus de la température nulle. Dans l'étude de Medici *et al.* [50], ils montrent que l'hybridation est une perturbation assez importante pour supprimer la transition de Mott à $T = 0$ K. La coexistence entre ces deux modèles n'est alors possible qu'à température finie. Dans cet étude, il n'est alors pas possible d'observer une transition de première ordre à température nulle.

Pour discuter de la validité de ces modèles, l'expérience n'est pas le seul moyen pour les départager. En effet, on peut utiliser des méthodes numériques partant des équations des premiers principes ou *ab initio* contenant toutes les interactions coulombiennes des particules (électron+ion) d'un solide afin de le simuler et ensuite avoir une description quantitative et qualitative de sa structure cristalline, électronique et même de la dynamique des atomes qui le constitue.

1.5 Simulations numériques *ab initio* de la transition $\alpha - \gamma$

L'hamiltonien *ab initio* contenant tous les couplage électroniques est de la forme suivante ($\hbar = m_e = e^2 = 1, \epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$) :

$$\hat{H} = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{Ai} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

où i, j sont les indices des électrons et A, B sont les indices des noyaux. M_A est la masse des noyaux et Z_A est leur charge. r_{ij} est la notation simplifiée de $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$

La résolution de cet hamiltonien n'est possible qu'en employant des méthodes numériques sous certaines approximations. Ces méthodes peuvent fournir des informations pertinentes, sous réserve que les hypothèses de calcul soient adaptées à la physique du système étudié et alors capable de reproduire ce qui est observé par l'expérience. Afin de comprendre l'origine de la transition de phase $\alpha - \gamma$, il est nécessaire d'appliquer des approches numériques qui puissent traiter les phases α et γ dans la même cadre. Dans la littérature, on distingue quatre types de méthodes qui répondent à ce critère :

1. DFT-SIC : Une méthode utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) est appliquée sur le terme traitant l'échange et la corrélation. La phase γ est obtenue en appliquant à cette méthode, la correction de l'auto-interaction (SIC).
2. DFT+RPA : Une méthode DFT utilisant une fonctionnelle hybride améliorée par la méthode de l'approximation des phases aléatoires (RPA) qui améliore la DFT dans un traitement perturbatif à N corps.
3. DFT+GA : Une combinaison de la DFT et l'approximation de Gutwiller (GA) où les corrélations sont traitées en déterminant variationnellement une fonction d'onde projetée de Gutwiller dont on distingue la fonction d'onde d'essai DFT et un opérateur locale qui améliore celle-ci par la modification du poids des configurations électroniques locales.
4. DFT+DMFT : Une combinaison de la DFT et de la théorie du champ moyen dynamique (DMFT) traitant les corrélations d'une façon auto-cohérente entre un bain d'électron de conduction et une impureté.

La première méthode (DFT-SIC) est catégorisée comme une méthode de champ moyen car on transpose un problème d'électrons interagissants par un problème d'électrons indépendants où toutes les interactions du système sont ramenées à un potentiel externe effectif. Ensuite, les autres méthodes ont seulement la DFT comme support ou comme point de départ, mais on est effectivement dans un calcul à N corps où les interactions sont formulées et approximées de différentes façons.

Dans un premier temps (section 1.5.1), on va voir si ces méthodes décrivent fidèlement les phases α et γ au niveau structural et si les informations obtenues sur la nature de la transition isostructurale à température nulle et à température finie et ses paramètres thermodynamiques sont cohérentes avec l'expérience.

Dans un deuxième temps (section 1.5.2), on va confronter les analyses électroniques de ces méthodes avec les modèles théoriques.

1.5.1 Étude comparative des paramètres thermodynamiques expérimentaux et numériques

DFT-SIC

En 1993, Svane [7] propose d'utiliser l'approximation de la densité de spin local (LSDA) pour les deux phases, tout en rajoutant à la phase γ l'auto-interaction corrigée (SIC). On ne se trouve pas dans le cas d'un double minimum dans l'équation d'état mais dans celui avec deux équations d'états dont une est obtenue par la correction (SIC) qui est fondée sur une meilleure description des effets statiques des corrélations de Coulomb et donc permet la localisation de l'électron f .

La phase α est obtenue avec LSDA et la phase γ est obtenue avec la SIC-LSDA. On a alors un comportement délocalisé pour l'électron f dans la phase α et localisée dans la phase γ . On peut constater que les paramètres structuraux du tableau 1.1 des deux phases sont assez éloignés des volumes d'équilibre expérimentaux. En particulier, la pression de transition est assez faible si on la compare à la pression de transition négative qui a été extrapolée du diagramme de phase à $T = 0$. On remarque que ΔU , la différence de l'énergie interne entre les deux phases (1 meV), a un ordre de grandeur notablement plus petit que celle obtenue expérimentalement (25 meV).

	Svane [7]	Expérience
V_{eq}^{α} (\AA^3)	24.7	28.52[30]
V_{eq}^{γ} (\AA^3)	32.6	34.35[22]
B^{α} (GPa)	48.4	35[51]
B^{γ} (GPa)	31.0	21-24[52, 53]
δV (%)	28	15.1 ($T = 334$ K)[2]
p_t (GPa)	-0.1	0.7 ($T = 334$ K)[2], -0.7 ($T = 0$ K)
ΔU (meV)	≈ 1	25 ($T = 334$ K)[2]

TABLEAU 1.1 – Résultats obtenus par DFT-LSDA pour la phase α et DFT-LSDA(SIC) pour la phase γ du cérium**DFT+RPA**

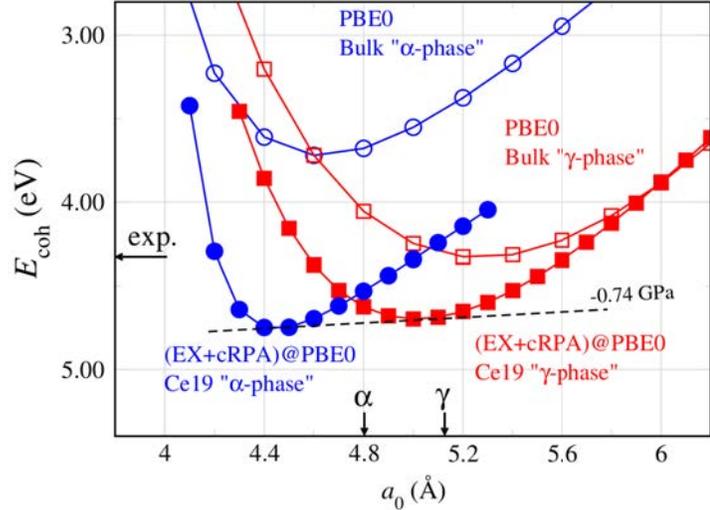
En 2012, Casadei et Rubio [8] réutilisent la DFT pour décrire le cérium mais en prenant une fonctionnelle hybride PBE0 qui est une combinaison de l’approximation des gradients généralisés PBE et de l’inclusion d’un calcul de l’énergie d’échange exacte à hauteur de 25 % de l’énergie d’échange totale.

	Casadei [8]	Expérience
V_{eq}^{α} (\AA^3)	22	28.52[30]
V_{eq}^{γ} (\AA^3)	33	34.35[22]
B^{α} (GPa)	137	35[51]
B^{γ} (GPa)	55	21-24[52, 53]
δV (%)	37	15.1 ($T = 334$ K)[2]
p_t (GPa)	-0.74	0.7 ($T = 334$ K)[2], -0.7 ($T = 0$ K)
ΔU (meV)	45	25 ($T = 334$ K)[2]

TABLEAU 1.2 – Résultats obtenus par DFT-RPA.

Dans ce cas, LA PBE0 fait émerger deux solutions qui peuvent être associées aux phases α et γ . Nous avons alors deux équations d’état avec la même méthode. En utilisant seulement la DFT-PBE0 sans RPA, ils déterminent une phase γ plus stable que la phase α à température nulle. Ensuite en combinant la méthode de DFT hybride PBE0 à la méthode de l’approximation de la phase aléatoire (RPA), ils obtiennent une phase α plus stable que la phase γ (figure 1.10). Or, la RPA a été appliquée sur des agrégats

FIGURE 1.10 – Énergie de cohésion d'un agrégat de 19 atomes de cérium en fonction du paramètre de maille a_0 . Les courbes ont été calculées avec PBE0 pour les symboles ouverts avec (EX+cRPA)@PBE0 pour les symboles pleins. La ligne en pointillé est la droite obtenue pour calculer la pression de transition avec une construction de Maxwell



de cérium où les effets de taille finie sont plus importants que ceux des supercellules avec des conditions périodiques aux limites. Cet agrégat est constitué d'un atome central avec une couche de premiers et deuxièmes voisins. Pour réduire l'erreur des bordures, ils utilisent la formule de l'énergie de cohésion effective d'un agrégat.

$$E_{coh} = \left[E - \sum_{c=1}^{12} (N_c E_c^{atome}) \right] \left(\sum_{c=1}^{12} N_c \sqrt{\frac{c}{12}} \right)^{-1} \quad (1.6)$$

où E est l'énergie totale, N_c le nombre d'atome dans l'agrégat avec c le nombre de ses plus proches voisins, et E_c^{atome} est l'énergie totale atomique pour un atome c donné. L'extrapolation de leurs calculs en fonction de plusieurs agrégats (13, 19 et 43 atomes), il en a été déduit que ceux à 19 atomes, bien que la précision ne soit pas bonne, possèdent la physique qualitative de la transition de phase $\gamma - \alpha$. Pour le cas des agrégats avec 19 atomes, les paramètres structuraux ont un écart significatif avec l'expérience (de 22 à 28.52 Å³ pour le volume d'équilibre de la phase α) dont les valeurs sont présentées dans le tableau 1.2.

LDA+GA

En 2013, Lanatà et Kotliar [9] utilisent une combinaison de la DFT dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de Gutzwiller (GA), où les corrélations sont prises en comptes dans le cadre d'une théorie à N corps. De plus, le couplage spin-orbite (SO) a été rajouté afin de voir son influence dans les deux phases du cérium.

Dans la figure 1.11, on observe un point d'inflexion dans l'équation d'état pour le cas à $U = 6$ eV et une transition du premier ordre pour $U \leq U_c \simeq 5.5$ eV seulement dans le cas où le couplage spin-orbite n'est pas négligé. Lanatà *et al.* choisissent empiriquement $U = 6$ eV comme paramètre d'Hubbard car c'est celui qui reproduit le mieux les propriétés d'équilibre de la phase α . Or, la courbe avec $U = 6$ eV est juste en dessous de la région critique, ce qui leurs font suggérer que le cérium est un élément critique. De plus, ils concluent que la transition de phase ne peut être observée sans couplage spin-orbite à température nulle. En augmentant le volume, le couplage spin-orbite devient plus important et réduit de manière significative la dégénérescence du niveau f effectif. Les paramètres structuraux sont reportés dans le tableau 1.3.

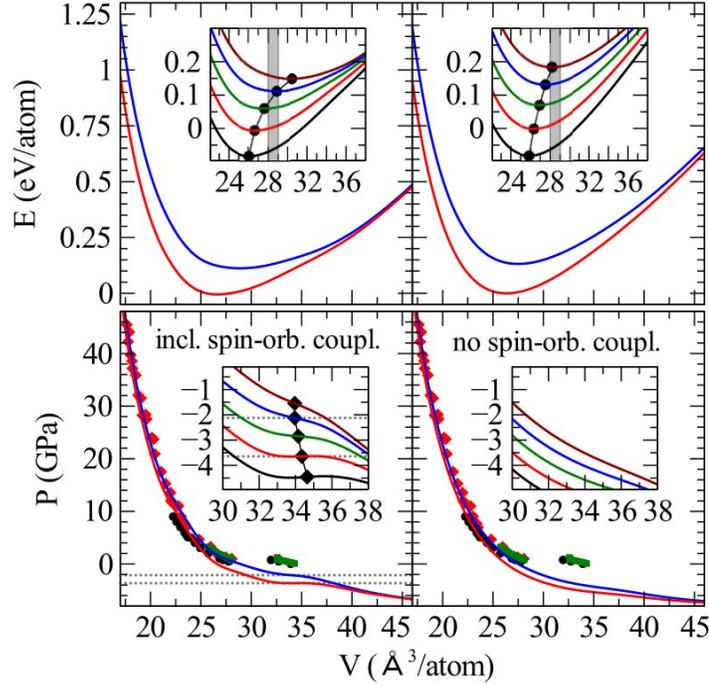
Lanatà [9]	sans spin-orbite	avec spin-orbite	Expérience
V_{eq}^{α} (\AA^3)	27.5	28.9	28.52[30]
B^{α} (GPa)	49	45	35[51]
p_t (GPa)	-	-2.1	0.7 ($T = 334$ K)[2], -0.7 ($T = 0$ K)

TABLEAU 1.3 – Résultats obtenus par DFT-GA.

Les calculs LDA+DMFT

On va s'intéresser à trois travaux utilisant la méthode de la théorie du champ moyen dynamique (DMFT) où les résultats obtenus permettent l'étude des deux phases. La différence entre ces travaux découle du fait qu'il existe un nombre varié de solveurs pour résoudre le problème d'une impureté dans un bain d'électron et qu'ils choisissent d'appliquer ou non le couplage spin-orbite. Contrairement aux autres méthodes décrites précédemment, un calcul DMFT s'effectue à température finie ce qui est un avantage méthodologique par rapport à la DFT mais qui empêche d'explorer de très basses températures où les solveurs Monte Carlo deviennent inefficaces.

FIGURE 1.11 – Énergie et pression théorique du cérium déduite en fonction du volume par la DFT-GA. Plusieurs termes de Hubbard U ont été utilisés de 4.5 à 6.5 avec un pas de 0.5 eV qui suit l'ordre d'une énergie croissante (du noir au marron).



En 2001, Held et McMahan [16] observent à une température de 632 K un double puits dans la courbe de l'énergie en fonction du volume où la courbure de l'énergie est négative. Le minimum du premier puits se trouve à une valeur approximative de $V = 26 - 28 \text{ \AA}^3$ et le deuxième puits se situe à $V = 34 \text{ \AA}^3$. Ils en concluent qu'ils observent la transition du premier ordre $\alpha - \gamma$. Mais la température utilisée est au-dessus de la température critique expérimentale.

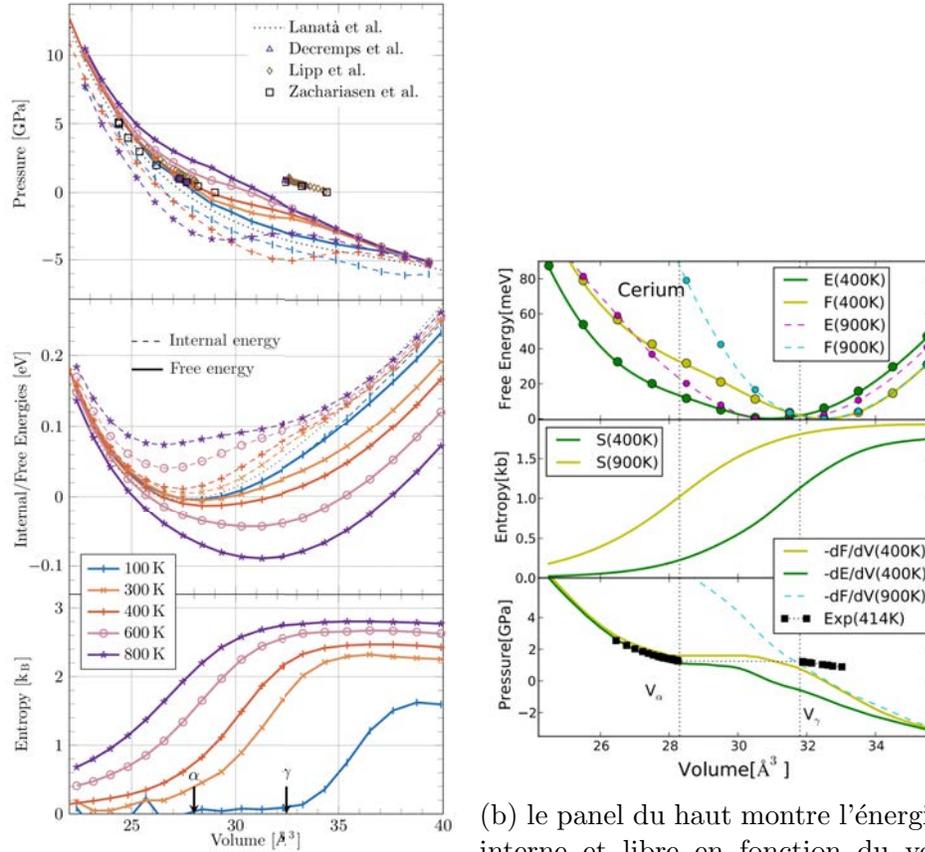
En 2014, Bieder et Amadon [10] observent dans leur diagramme de Clapeyron (fig. 1.12a), où le couplage spin-orbite est négligé, des points d'inflexion à haute température qui sont absents à basse température dans l'équation d'état. Un plateau est observé dans les courbes de pression ayant une contribution entropique, la transition observée ne serait donc pas du premier ordre mais un *crossover* en température. Les paramètres de la phase α à 300 K sont reportés dans le tableau 1.4. En analysant un calcul à 400 et 800 K avec ou sans le couplage spin-orbite, ils ont émis l'hypothèse que l'inclusion

	Bieder [10]	Expérience
V_{eq}^{α} (\AA^3)	28.36 ($T = 100\text{K}$)	28.52[30]
B^{α} (GPa)	31 ($T = 100\text{K}$)	35[51]
p_t (GPa)	-1 ($T = 300\text{ K}$)	0.7 ($T = 334\text{ K}$)[2], -0.7 ($T = 0\text{ K}$)

TABLEAU 1.4 – Résultats obtenus par DFT+DMFT

du couplage spin-orbite agit comme une renormalisation de la température sur l'équation d'état.

En 2015, Haule et Birol [17] observent un plateau dans la pression de l'énergie totale à une température de 400 K. Par conséquent, il existe une transition du premier ordre entre la phase α et la phase γ . L'inclusion du couplage spin-orbite, dans ce cas-là, permet d'avoir une meilleure description du δV entre les deux phases et de se rapprocher d'un comportement plus correct de la phase γ en fonction du volume.



(a) Diagramme de Clapeyron avec des isothermes. Les lignes en pointillé et les lignes pleines sont sans et avec une contribution entropique. Le panel du haut est une comparaison de la pression et des données expérimentales. Le panel du milieu est une comparaison entre l'énergie interne et libre. Le panel du bas montre l'entropie en fonction du volume. Les flèches du bas donnent une indication sur les volumes d'équilibre de la phase α et γ à 400 K. De [10]

(b) le panel du haut montre l'énergie interne et libre en fonction du volume. Dans le panel du milieu l'entropie est large et change dramatiquement à la transition. Dans le panel du bas, une comparaison est faite sur les diagrammes P-V théorique et expérimentale. De [17]

FIGURE 1.12 – Calculs numériques utilisant la DFT-DMFT

Conclusion

En résumé, dans la méthode à température finie (DFT-DMFT), les contributions du couplage spin-orbite et de l'entropie sont importantes pour se rapprocher du diagramme de Clapeyron expérimental. Sans couplage spin-orbite, Amadon trouve un *crossover* à 800 K tandis que Haule et Birol trouvent une transition du premier ordre avec spin-orbite à 400 K.

Par contre, dans les méthodes à température nulle, les simulations numériques réalisées par Svane et par Casadei donnent une transition du premier ordre, alors que les calculs de Lanatà trouvent le cérium dans un régime proche de celui critique à température nulle. Les paramètres structuraux et les paramètres clés de la transition de phase sont encore mal décrits. Il est donc nécessaire d'utiliser une méthode plus robuste afin de traiter les problématiques suivantes qui sont encore non élucidées :

- quel est l'ordre de la transition ?
- y a-t-il un point critique inférieur ?
- quel est le comportement du cérium à température nulle ?

1.5.2 Analyse électronique

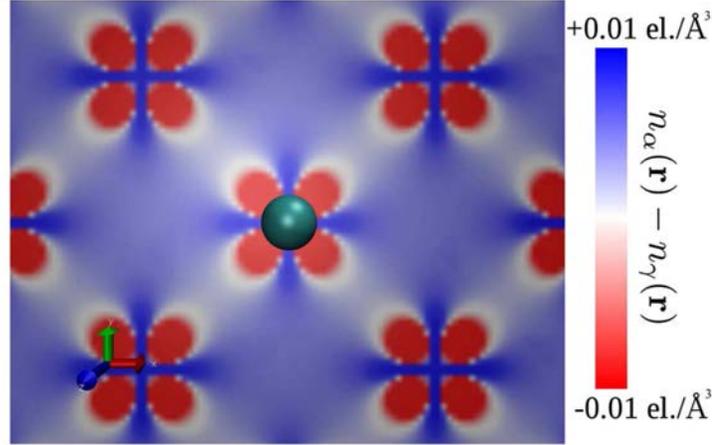
Les simulations numériques nous permettent de sonder la structure électronique en calculant ou bien la densité de charge ou bien les termes énergétiques d'échange et de répulsion.

Méthodes en faveur du modèle de de la transition de Mott

Les calculs de Svane sont par défaut en faveur du modèle de transition de Mott car la DFT classique a plutôt tendance à avoir une délocalisation de l'électron f et la correction SIC a pour effet de localiser l'électron f .

Dans leurs calculs, Casadei *et al.* obtiennent deux solutions qui au départ ne sont pas biaisées par le modèle de Mott ou de Kondo. En analysant la différence de densité $n^\alpha - n^\gamma$ (figure 1.13), on observe que la phase α a une densité électronique interstitielle plus forte : ceci correspondrait à un état délocalisé. Par contre, la présence de profils analogues aux orbitales f est mise en évidence dans la phase γ . Ce calcul est donc en faveur de l'image de la transition de Mott.

FIGURE 1.13 – Différence de densité de charge calculée par PBE0 du cérium entre la phase α et γ à 4.6\AA projetée sur le plan $[100]$.



Méthodes en faveur du modèle de l'effondrement du volume Kondo

Les calculs DFT+DMFT sont en général en faveur du modèle d'effondrement du volume Kondo.

Dans les calculs de Lanatà, il est possible d'inspecter les valeurs moyennes de l'état fondamental des composantes énergétiques locales d'un hamiltonien construit par leur solution théorique.

La partie locale \hat{T} de \hat{H} peut être représentée comme :

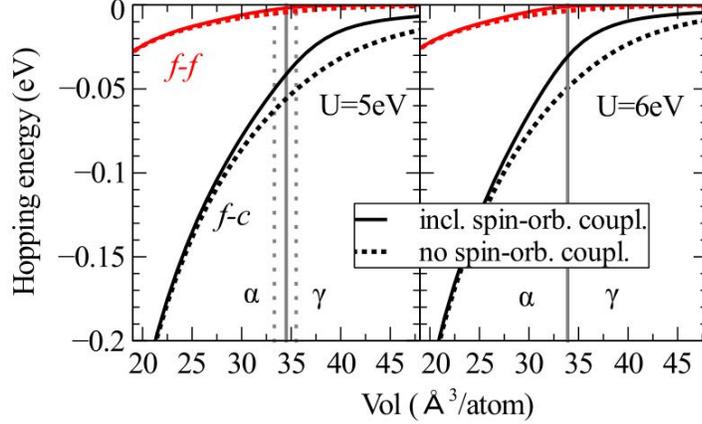
$$\hat{T} = \hat{T}_{ff} + \hat{T}_{fc} + \hat{T}_{cc} \quad (1.7)$$

où le symbole c représente tous les électrons de conduction spd et \hat{T}_{ff} , \hat{T}_{fc} et \hat{T}_{cc} sont respectivement les termes de "saut" entre électrons $f-f$, $f-c$ et $c-c$. En comparant les énergies d'échelle d'Hubbard et de Kondo, dans la figure 1.14, il existe une différence d'un ordre de grandeur en faveur de l'hybridation et donc de la physique Kondo. En outre, cette différence est accentuée avec la prise en compte du couplage spin-orbite.

Méthode en faveur d'un modèle étendu

En 2015, Amadon et Gerossier proposent un calcul DFT+DMFT utilisant les orbitales de Wannier [54], ce qui permet de quantifier des termes de "saut"

FIGURE 1.14 – Valeurs moyennes des énergies de saut $f - f$ et $f - c$ en fonction du volume. La ligne verticale indique la pression de transition du point d’inflexion et la ligne en pointillé désigne les volumes de transition à $U_c \simeq 5.5$.



dont la nature est analogue à celle calculé dans les travaux de Lanatà *et al* avec la séparation des électrons de conduction c dans leurs composantes angulaires s , p et d . Par la suite, nous reporterons seulement les valeurs pour l’hybridation avec les d (la plus importante) et donc nous allons remplacer c par d . Les niveaux d’énergie et les énergies de saut sont présentés dans le tableau 1.5. t_{ff} est 3 fois plus petit que t_{fd} et t_{ff}^2/ϵ_f est deux fois plus petit que t_{fd}^2/ϵ_d . Ceci indique que la description de la transition de phase $\gamma - \alpha$ ne peut être scrupuleusement décrite en négligeant l’intégrale de saut interatomique $f - f$. De plus, des spectres électroniques ont été réalisés sans

Volume	t_{fd}	t_{ff}	ϵ_f	ϵ_d	t_{fd}^2/ϵ_d	t_{ff}^2/ϵ_f
24.8 Å	0.154	0.051	0.82	3.60	0.0066	0.0032
26.6 Å	0.140	0.045	0.76	3.56	0.0055	0.0027
28.2 Å (α)	0.130	0.040	0.70	3.40	0.0074	0.0020
34.3 Å (γ)	0.096	0.028	0.54	2.90	0.0031	0.0016

TABLEAU 1.5 – Valeurs des intégrales de saut en eV pour différents volumes. t_{ff} et t_{fd} sont les valeurs énergétiques des intégrales de saut intersites $f - f$ et $f - c$. ϵ_f et ϵ_c sont les valeurs moyennes des énergies sur site. Les deux dernières colonnes donnent une estimation de l’impact des termes de saut sur la fonction d’hybridation.

la contribution de saut $f - f$. Ils ont observé une baisse du pic de quasi-particule. Ils en concluent que le modèle KVC est trop simplifié pour décrire la transition de phase et dont il faudrait utiliser le modèle d'Anderson étendu avec un terme de saut $f - f$ et des bandes f en multiplets dégénérées pour bien prendre en compte le couplage spin-orbite.

Conclusion

En DMFT, t_{f-c} est bien la contribution dominante (après le terme de Hubbard) mais Amadon et Gerossier nuancent cette affirmation en montrant que la contribution t_{f-f} n'est pas négligeable devant celle-ci afin de garder une bonne description de la physique du système. Les descriptions proposées par Casadei et Lanatà se réalisent à des températures similaires ($0K$), mais sont en désaccord sur la nature et l'ordre de la transition. Une méthode plus robuste pourrait éclaircir ce problème à cette température.

Chapitre 2

Étude du cérium par la théorie de la fonctionnelle de la densité : une approche de champ moyen

À partir des interactions des électrons et des noyaux, on décrit les propriétés physiques des matériaux. Dans le cas d'un régime non relativiste, le comportement d'un tel système est gouverné par un opérateur hamiltonien \hat{H} et une fonction d'onde ψ qui composent l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (2.1)$$

De cette équation différentielle, on obtient l'énergie E et la densité de probabilité $|\psi|^2$ de l'ensemble des électrons et noyaux d'un système donné en évolution temporelle. On va s'intéresser à l'équation de Schrödinger stationnaire qui est de la forme suivante :

$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{tot}\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.2)$$

où ψ est la fonction d'onde à N corps qui dépend des coordonnées spatiales des noyaux \mathbf{R} et des électrons \mathbf{r} et E_{tot} son énergie et valeur propre de \hat{H} .

L'opérateur hamiltonien en absence d'un champ externe et en utilisant les unités atomiques ($\hbar = m_e = e^2 = 1, \epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$) est

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{Ai} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

où i, j sont les indices des électrons et A, B sont les indices des noyaux. M_A est la masse des noyaux et Z_A est leur charge. r_{ij} est la notation simplifiée de $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. On a M le nombre de noyaux et N le nombre d'électrons. On attribue le terme *ab initio* ou à partir des premiers principes à cet hamiltonien car on utilise l'interaction de Coulomb (une des quatre interactions fondamentales) pour décrire le comportement des particules chargées. Le premier et deuxième termes dans l'équation 2.3 représentent respectivement l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, le troisième terme est l'interaction de Coulomb entre les noyaux, le quatrième l'interaction électron-noyau et le dernier terme l'interaction entre les électrons.

Par étude analytique, on ne sait pas résoudre un système à N corps à partir de l'eq. 2.3. C'est déjà le cas pour un système ayant $M = 1$ et $N = 2$ (atome de hélium) où on ne connaît pas une solution analytique exacte. Il faut alors faire appel aux méthodes numériques.

Dans le cas d'une simulation numérique de l'équation de Schrödinger, on se trouve face à un problème quantique où la résolution dépend de la dimension de l'espace de Hilbert car le nombre d'états croît exponentiellement avec la taille de cet espace. C'est cette caractéristique qui rend ce problème très compliqué voire impossible à résoudre .

Pour réduire la complexité du problème, il faut alors trouver un moyen de réduire l'espace de Hilbert.

2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'hamiltonien du système peut s'écrire d'une façon plus compacte :

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

Pour simplifier le problème, on voudrait séparer ici l'espace d'Hilbert des ions de celui des électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer [55] permet d'utiliser une séparation "approximativement" correcte du problème en utilisant une dépendance paramétrique de la fonction d'onde donnée par $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})$. Cette approximation repose sur le fait que les noyaux sont plus

massifs que les électrons (~ 1836 fois plus lourds) et donc permet de dire que les noyaux sont fixes par rapport au mouvement des électrons. Dans une certaine échelle de temps typique de la dynamique électronique de l'ordre de $\sim 10^{-15}$ s (période caractéristique de l'électron de l'hydrogène dans un calcul semi-classique), alors les noyaux seraient stationnaires par rapport aux électrons. On peut fixer \mathbf{R} , la configuration nucléaire, à une valeur \mathbf{R}_a et résoudre l'équation 2.4 pour la partie électronique avec une dépendance paramétrique de \hat{H} par rapport à \mathbf{R}_a , ce qui donne par conséquent $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_a)$ comme fonction d'onde électronique.

On néglige dans cette approximation le terme $\hat{T}_N(\mathbf{R})$ car il est plus petit que $\hat{T}_e(\mathbf{R})$ par un facteur M_A . L'hamiltonien pour une configuration nucléaire fixée est de la forme suivante :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

où $\hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ est vu comme potentiel externe et $V_{NN}(\mathbf{R})$ comme décalage de l'énergie électronique dû à la répulsion entre noyaux.

L'équation de Schrödinger de départ est donc séparée en deux équations :

$$\left[\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

$$\left[\hat{T}_N(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E_{tot}\chi(\mathbf{R}) \quad (2.7)$$

En partant d'une configuration nucléaire fixée, on réduit le nombre de dimensions de l'espace de Hilbert pris en compte dans un calcul numérique mais cela n'est pas encore suffisant. On verra par la suite, l'utilisation d'approximations qui simplifient le problème mais dont la qualité des résultats obtenus est plus ou moins bonne selon le type de système étudié.

2.2 Introduction aux méthodes de champs moyen

Comme il a été vu précédemment, le fait de découpler la fonction d'onde permet de réduire la complexité du problème. On pourrait aller plus loin dans cette idée en découplant la fonction d'onde multiélectronique $\psi(\mathbf{r})$ par un produit de fonctions d'onde monoélectroniques (orbitales) $\phi_i(\mathbf{r}_i)$.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.8)$$

Ensuite, on remplace un système d'électrons interagissant par un système d'électrons indépendant étant régit par un champ extérieur qui résulte de l'énergie potentielle électrostatique "moyenne" d'interaction de l'électron i avec tous les électrons du système (dont lui-même) : Ceci est la méthode d'Hartree [56]. Pour obtenir ce nouvel ensemble d'équations à une particule, on utilise le principe variationnel. Ce principe nous dit que l'énergie de l'état fondamental E_0 est une borne inférieure à la valeur moyenne de l'énergie calculée pour toute fonction d'onde approchée normée ψ_0 . Par ce principe, il faut qu'on minimise la fonctionnelle dépendant de la fonction d'onde approchée de l'équation 2.8 et de ce potentiel effectif en utilisant des multiplicateurs de Lagrange ϵ_i qui fixent la norme de ψ à $|\psi|^2 = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = N$. Ceci a pour effet de découpler l'équation de Schrödinger à N corps par N équations à un corps et dont les interactions sont décrites par un potentiel de champ moyen :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}_i) + V_{eN}(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) + \left[\sum_j \int d\mathbf{r}_j |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

$$\text{dont } V_{eN} = - \sum_{Ai} \frac{Z_A}{r_{Ai}}.$$

$$\text{On définit le potentiel de Hartree } U_H(\mathbf{r}_i) = \left[\sum_j \int d\mathbf{r}_j |\phi_j|^2 \frac{1}{r_{ij}} \right].$$

Pour résoudre ces équations qui sont non-linéaires (le potentiel de Hartree dépend de la fonction d'onde), on utilise une méthode de champ auto-cohérent pour arriver de façon itérative à la solution du problème. On commence par utiliser des solutions d'essai $\phi_i^0(\mathbf{r}_i)$ qu'on injecte dans $U_H(\mathbf{r}_i)$. On résout le système d'équations intégral-différentielles selon ce potentiel $U_H^0(\mathbf{r}_i)$ et on obtient de nouvelles fonctions d'onde approchées $\phi_i^1(\mathbf{r}_i)$. Celles-ci sont réinjectées dans le potentiel de Hartree. On continue ce processus jusqu'à ce que la différence entre ϕ^n et ϕ^{n+1} ou entre les énergies ϵ_i^n et ϵ_i^{n+1} devienne suffisamment petite.

En revanche, les fonctions d'onde obtenues par la méthode de Hartree ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli, il est nécessaire d'utiliser une autre expression particulière des solutions qui prenne en compte cette condition.

Une des conséquences du principe d'exclusion de Pauli est d'avoir une fonction d'onde qui est antisymétrique pour l'échange de 2 fermions.

Le meilleur moyen de prendre en compte les permutations des électrons est un déterminant d'orbitales monoélectroniques de Slater.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

En utilisant le principe variationnel décrit précédemment sur la fonctionnelle de cette fonction d'onde approchée et du nouveau potentiel effectif redéfini, on obtient des équations d'Euler-Lagrange qui sont appelées pour ce cas, les équations de Hartree-Fock [57] :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}_i) + V_{eN}(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) + U_H(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) - \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}_j \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_j) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (2.11)$$

Un terme additionnel apparaît par rapport à l'équation d'Hartree (eq. 2.9), c'est le terme d'échange qui est lié à la nature antisymétrique de la fonction d'onde totale. On obtient donc un terme additionnel comme opérateur dans la méthode du champ auto-cohérent.

L'énergie Hartree-Fock est définie de la manière suivante :

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \sum_{i < j}^N \left[\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2 - \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) \right] \quad (2.12)$$

La méthode est approximative dans le sens qu'elle suppose que la fonction d'onde est représentée par un unique déterminant et où chaque électron interagit en moyenne avec une distribution de charge. Or, seule l'interaction instantanée est prise en compte, ce qui a pour effet que l'électron ne subit pas

l'écrantage des autres électrons. C'est pour cela que la méthode HF donne de mauvais résultats et qu'il faut aller au-delà de cette approximation pour un accord quantitatif avec l'expérience. Au niveau énergétique, ce qui manque à l'énergie HF pour être exacte, c'est l'énergie de corrélation définie comme :

$$E_{corr} = E_{HF} - E_0 \quad (2.13)$$

Pour obtenir l'expression exacte de la fonction d'onde ψ dans la méthode d'interaction de configuration, on utilise une combinaison linéaire de déterminants mais la dépendance en temps de calcul en fonction du nombre de particule a une allure exponentielle (méthode d'interaction de configuration), ce qui rend compliqué le traitement d'un système solide. Or il est possible d'utiliser une méthode *a priori* exacte où l'approximation ne se fait plus sur une forme particulière de la fonction d'onde mais sur l'énergie d'interaction électron-électron vue comme une fonctionnelle de la densité.

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Une des idées essentielles de la DFT est de remplacer une fonction d'onde multiélectronique à $3N$ variables par une densité électronique à 3 variables. De plus, il permet une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de N fermions en interaction qui offre en principe la solution exacte de l'état fondamental, moyennant la connaissance de la fonctionnelle de la densité électronique du système. La formulation mathématique de la DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et de l'équation de Kohn-Sham.

2.3.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'hamiltonien électronique utilisé dans l'eq. 2.6 peut être reformulé de la façon suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}^{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (2.14)$$

où $\hat{V}^{ext} = \hat{V}_{eN}$ est l'interaction avec le champ externe (les noyaux).

Pour résoudre ces équations dans le cadre d'une théorie exacte, les théorèmes de Kohn-Hohenberg ont été introduits en 1964 [14].

- Le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé par la densité électronique de l'état fondamental à une constante près.
- Il existe une fonctionnelle universelle de l'énergie en fonction d'une densité $n(\mathbf{r})$ valide pour tout potentiel externe. Pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité de l'état fondamental du système.

En connaissant le potentiel externe et le nombre d'électrons $N = \int dr n_0(\mathbf{r})$, on peut en déduire toutes les propriétés d'un système donné à l'état fondamental.

2.3.2 La méthode de Kohn-Sham

En utilisant les théorèmes précédemment introduits, Kohn et Sham [15] ont reformulé le problème à N corps en introduisant un système auxiliaire de particules non-interagissantes dont la densité de l'état fondamental est la même que celui d'un système interagissant mais avec un potentiel externe différent.

L'équation d'une seule particule effective est obtenue :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V^{eff}[n(\mathbf{r})] \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.15)$$

où V^{eff} est un potentiel effectif donné par

$$V^{eff}[n(\mathbf{r})] = V^{ext}[n(\mathbf{r})] + U^H[n(\mathbf{r})] + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

Les potentiel Hartree U^H et d'échange-corrélation V_{xc} sont définis à partir de V_{ee} . V_{xc} est le potentiel qui permet de prendre de compte toutes les corrélations électroniques.

La densité est déduite de cette forme :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

Ces équations sont connues pour être les équations de Kohn-Sham. On est encore dans un problème non linéaire avec des potentiels qui dépendent uniquement de la densité. On utilise la méthode d'un champ auto-cohérent pour résoudre ces équations. On commence par une densité de charge d'essai $n^0(\mathbf{r})$, on calcule ensuite $V_{xc}^0[n(\mathbf{r})]$ qu'on injecte dans les équations pour

trouver les fonctions d'onde $\psi_i^1(\mathbf{r})$ dont on en déduit facilement la nouvelle densité de charge d'essai $n^1(\mathbf{r})$. Cette procédure est répétée jusqu'à que la densité de charge ait convergé.

Finalement, c'est le potentiel $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ qui joue un rôle important en DFT.

2.3.3 Fonctionnelles

La fonctionnelle d'échange et de corrélation est définie de la façon suivante :

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

Or cette fonctionnelle n'est pas connue, il est donc nécessaire de trouver une approximation pour pouvoir résoudre les équations de Kohn-Sham, c'est un défi qui a suscité la création de nombreuses fonctionnelles qui peuvent être catégorisées par l'échelle de Jacob, introduite par John Perdew [58].

Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est la plus simple des approximations possibles, elle est inspirée d'un gaz uniforme d'électron dont la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation est formulée de la façon suivante :

$$E_{XC}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.19)$$

$\epsilon_{xc}^{hom}[n]$ est l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule dans un gaz homogène d'électrons (HEG). On peut décomposer ce terme en deux fonctionnelles que l'on désigne par termes d'échange et de corrélation. L'énergie d'échange pour le cas d'un gaz d'électron homogène est connue et elle est de la forme suivante : $\epsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}$

Pour un HEG, la forme analytique de ϵ_C est connue seulement pour les cas limites à basse et haute densité. Or, des calculs Monte Carlo quantique ont été effectués sur des valeurs intermédiaires de cette densité [59]. Ces valeurs d'énergie obtenues sont très précises et permettent de paramétrer une forme interpolée reproduisant exactement les comportements de la densité

aux limites connues. La forme analytique utilisée dans cette thèse est celle de Perdew-Zunger (PZ) [60].

Par sa construction la LDA est la plus adéquate pour décrire des systèmes ayant des petites variations spatiales et dont l'interaction électron-électron est bien écrantée. Ce succès s'étend pour des systèmes qui dépassent les attentes initiales comme par exemple des atomes et des molécules. En effet, une compensation d'erreur se produit entre les erreurs du potentiel de corrélation et celles du potentiel d'échange [61]. De plus, la fonctionnelle d'échange et de corrélation satisfait la règle de somme des trous d'échange (Fermi) et de corrélation(Coulomb) [62] c'est à dire, les relations de la conservation de la charges sont remplies par la DFT.

Dans le cadre de simulations des propriétés magnétiques des solides, l'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation de densité de spin locale (LSDA). On introduit dans le système une dissymétrie entre les populations de spin différent et dont les densités électroniques sont définies par $n^\uparrow(\mathbf{r})$ et $n^\downarrow(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange-corrélation se généralise immédiatement au cas d'un système polarisé :

$$E_{XC}^{LDA} [n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{hom} [n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.20)$$

En pratique, on préfère souvent utiliser comme variables la densité totale $n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r})$ et la polarisation $m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})$, ou la polarisation de spin :

$$\xi = \frac{m(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \quad (2.21)$$

L'énergie d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{XC}^{LSDA} [n^\uparrow, n^\downarrow] = E_{XC}^{LDA} [n] + f(\xi)(E_{XC}^{LDA, \xi=1} - E_{XC}^{LDA, \xi=0}) \quad (2.22)$$

où $\xi = 0$ correspond à un cas non magnétique et alors on retrouverai le cas LDA tandis que $\xi = 1$ correspond à un cas totalement polarisé ($n = n^\uparrow$). La fonction $f(\xi)$ valant 0 pour $\xi = 0$ et 1 pour $\xi = 1$ est de la forme suivante :

$$f(\xi) = \frac{\left[(1 + \xi)^{\frac{4}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{4}{3}} - 2 \right]}{2^{\frac{4}{3}} - 2} \quad (2.23)$$

Pour le cas totalement polarisé $\xi = 1$, on se retrouverai dans une phase ferromagnétique. Pour avoir une phase antiferromagnétique, on doit décomposer le système en choisissant $\xi = 1$ pour un atome de type A et $\xi = -1$ pour un atome de type B.

Approximation des gradients généralisés (GGA)

Pour aller au-delà de la localité de la LDA, on peut choisir les fonctionnelles des gradients généralisés qui sont en principe une amélioration des fonctionnelles LDA décrites précédemment. Le terme de gradients généralisés vient du fait qu'on corrige l'énergie d'échange-corrélation par une expression dépendante du gradient de la densité électronique, ce qui nous permet de jouer sur la portée du gradient pour obtenir les propriétés électroniques désirées.

$$E_{XC} [n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC} [n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla n^\downarrow(\mathbf{r})|] d\mathbf{r}. \quad (2.24)$$

En pratique, on utilise un facteur d'amélioration F_{XC} sur l'énergie d'échange-corrélation obtenue par LDA :

$$E_{XC} [n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{hom} F_{XC} [n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla n^\downarrow(\mathbf{r})|] d\mathbf{r}. \quad (2.25)$$

Dans notre étude, on choisit la paramétrisation du facteurs F_{XC} proposée par Perdew, Burk et Enzerhof (PBE) [63].

Les systèmes fortement inhomogènes ou faiblement liés mettent en échec ces deux approximations. Par exemple, les systèmes ayant des couches d'orbital d qui sont à moitié remplies ou les couches f en générale, sont très mal décrits par celles-ci. Par exemple dans le cas des métaux de transition, la DFT prédit un état métallique pour des systèmes ayant des orbitales d'où on observe expérimentalement un état isolant. Dans le cas des systèmes ayant des électrons f , la description de certaines phases est impossible avec cette méthode. On va voir qu'il est possible d'utiliser une approche de champ moyen en distinguant deux types d'électron : ceux qui sont traités par la DFT et ceux "corrélés" dont on traite explicitement leurs répulsions coulombiennes.

2.3.4 DFT+U

Pour traiter des systèmes avec orbitales d et f, il est possible d'utiliser une contribution énergétique appelée l'énergie de répulsion Hubbard-U. Le terme U a la même signification que dans l'hamiltonien de Hubbard (chap. 1), c'est le coût en énergie pour placer deux électrons dans le même site atomique. U peut être estimé par le changement d'énergie du système quand on ajoute ou on enlève un électron dans une couche ouverte selon la formule :

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n). \quad (2.26)$$

Pour prendre en compte explicitement l'interaction de Coulomb responsable de la localisation de l'électron corrélé, Anisimov et al. [64] ont corrigé la fonctionnelle standard en ajoutant un terme d'interaction E_{Hub}

$$E_{LDA+U}[n(r)] = E_{LDA}[n(r)] + E_{Hub}[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] - E_{DC}[\{n^{I\sigma}\}] \quad (2.27)$$

On remarque qu'on a une fonctionnelle standard en fonction de la densité électronique et une correction de cette fonctionnelle en fonction des occupations des orbitales atomiques pour un atome d'indice I. Le dernier terme E_{DC} est ajouté pour annuler le double comptage des interactions contenues dans E_{Hub} et d'une façon moyennée dans E_{LDA} .

E_{Hub} est une fonctionnelle de l'occupation qui est définie comme la projection des orbitales de Kohn-Sham occupées $\phi_{\mathbf{k}v}^{\sigma,KS}$ sur les états de la base localisée χ_m^I d'indice m :

$$n_{mm'}^{I\sigma} = \sum_{k,v} f_{\mathbf{k}v}^{\sigma} \langle \phi_{\mathbf{k}v}^{\sigma,KS} | \chi_{m'}^I \rangle \langle \chi_m^I | \phi_{\mathbf{k}v}^{\sigma,KS} \rangle \quad (2.28)$$

où $f_{\mathbf{k}v}^{\sigma}$ sont les occupations de Fermi-Dirac des états de Kohn-Sham avec \mathbf{k} un vecteur d'onde et v une valeur propre.

Une formulation d'invariant rotationnel (indépendante du choix de la base localisée) de E_{Hub} a été introduite par l'expression suivante :

$$E_{Hub}[\{n_{mm'}^I\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\},\sigma,I} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^{I\sigma} n_{m''m'''}^{I-\sigma} + (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{mm'}^{I\sigma} n_{m''m'''}^{I\sigma} \} \quad (2.29)$$

Ensuite, on peut définir les occupations suivantes :

$$n^{I,\sigma} = \sum_m n_{mm}^{I\sigma} \quad (2.30)$$

$$n^I = \sum_\sigma n^{I\sigma} \quad (2.31)$$

Le terme de double comptage E_{DC} peut être alors écrit comme

$$E_{DC} [\{n^I\}] = \sum_I \frac{U}{2} n^I (n^I - 1) - \sum_I \frac{J}{2} [n^{I\uparrow} (n^{I\uparrow} - 1) + n^{I\downarrow} (n^{I\downarrow} - 1)] \quad (2.32)$$

où J est le terme d'échange.

L'invariance de E_{DC} provient de la dépendance de la fonctionnelle sur la trace des matrices d'occupations.

Dans le terme E_{Hub} (eq. 2.29), les intégrales V_{ee} représentent les interactions électron-électron calculées sur une base localisée (états atomiques). Ces quantités peuvent être calculées dans le développement de l'expression de l'interaction de Coulomb $\frac{1}{r_{ij}}$ par une partie angulaire constituée d'harmoniques sphériques et de composantes radiales F^k qui sont les intégrales de Slater.

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_{k=0}^{2l} a_k (m, m', m'', m''') F^k \quad (2.33)$$

où l dépend du moment angulaire de l'électron localisé et a_k sont des coefficients qui dépendent des harmoniques sphériques.

$$a_k (m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle. \quad (2.34)$$

La forme de l'opérateur de Hubbard dans l'équation 2.29 peut être simplifiée sous l'approximation d'une interaction densité-densité, qui est basée sur l'hypothèse qu'on puisse négliger les termes hors diagonaux de la matrice densité (occupation) de l'équation 2.28.

Selon cette approximation [65], l'équation 2.27 se réécrit par

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U(n_{m\sigma} - n_0)(n_{m'-\sigma} - n_0) + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} (U - J)(n_{m\sigma} - n_0)(n_{m'-\sigma} - n_0) \quad (2.35)$$

Le terme de Hubbard de l'équation 2.35 est défini comme la moyenne de toutes les paires (m, m') possibles telles que

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{mm'} \sum_{k=0}^{2l} a_k(m, m', m, m') F^k \quad (2.36)$$

où on trouve l'expression suivante

$$U = F^0 \quad (2.37)$$

alors que le terme d'échange est défini par

$$J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m \neq m'} \sum_{k=0}^{2l} a_k(m, m', m', m) F^k, \quad (2.38)$$

ce qui se simplifie pour les électrons f (voir [66] pour la démonstration) par

$$J = \frac{286F^2 + 195F^4 + 250F^6}{6435}. \quad (2.39)$$

Le paramètre U a une importance cruciale dans cette méthode et sa détermination a fait l'objet d'études récentes. Par exemple, U peut être traité comme un coefficient et être ajusté en fonction de données expérimentales, mais on perdrait l'aspect *ab initio* de la méthode. Pour déterminer U de façon *ab initio*, il existe l'approche de la DFT contrainte [67], une autre basée sur la réponse linéaire [68] et une dernière utilisant l'approximation des phases aléatoires contraintes [69].

Par DFT+ U , on retrouve le caractère isolant de Mott pour les métaux de transition mais les couplages de spin non-locaux ne sont pas bien décrits.

2.4 Pseudopotentiels

L'approche du pseudo-potential est basée sur le fait qu'une grande partie des propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent du comportement

des seuls électrons de valence. En général, seuls les électrons des couches occupées qui sont les plus hautes en énergie participent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons des couches internes (électrons dits de "cœur") sont fortement liés au noyau atomique et ainsi ne participent pas ou peu aux propriétés externes de l'atome. Ainsi nous pouvons considérer que dans de nombreux cas les électrons de cœur ne sont pas altérés par l'environnement de l'atome. Cette approximation n'est cependant pas toujours valable et nécessite dans certains cas l'intégration de certains électrons de cœur (électrons dits de "semi-cœur"). Il est donc possible de réduire le temps de calcul, en mettant les électrons de cœur dans le potentiel électron-ion.

2.4.1 Les pseudopotentiels avec une onde de projecteur augmenté (PAW)

Dans cette méthode proposée par Blöchl [70], on distingue deux parties de l'espace du système étudié : une partie sphérique, autour du noyau qui décrit les fortes oscillations et une autre partie qui représente le reste de l'espace qui décrit le comportement plus lisse des fonctions d'onde. La fonction d'onde totale est alors décrite à partir d'une pseudo-fonction d'onde lisse dans les sphères.

Soit Ω_R la sphère PAW autour du noyau. Chaque fonction d'onde de Kohn et Sham $|\phi_i\rangle$ du système est définie par une transformation linéaire T de la pseudo-fonction $|\tilde{\phi}_i\rangle$ par

$$|\phi_i\rangle = T|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle = |\tilde{\phi}_i\rangle + |\phi_i\rangle_{\Omega_R} - |\tilde{\phi}_i\rangle_{\Omega_R} \quad (2.40)$$

où l'indice Ω_R signifie que les fonctions d'onde se situent dans la sphère PAW. La pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\phi}_i\rangle_{\Omega_R}$ est définie sur une base de pseudo-ondes partielles $|\tilde{\xi}_j\rangle$ 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 pseudo-ondes partielles d'un même site avec le même moment angulaire. En appliquant la même transformation linéaire T aux pseudo-ondes partielles, on définit les ondes partielles réelles $|\xi_j\rangle$ sur lesquelles sont définies la fonction d'onde réelle dans la sphère PAW :

$$|\tilde{\phi}_i\rangle_{\Omega_R} = \sum_j c_{i,j} |\tilde{\xi}_j\rangle \quad \text{et} \quad |\phi_i\rangle_{\Omega_R} = \sum_j c_{i,j} |\xi_j\rangle \quad (2.41)$$

On veut ensuite déterminer les coefficients $\{c_{i,j}\}$, égaux pour les deux développements précédents. Soient $\{\tilde{p}_j\}$ les fonctions projecteurs. Alors les $\{c_{i,j}\}$ sont définis par

$$c_{i,j} = \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi} \rangle, \quad (2.42)$$

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

$$\sum_j |\tilde{\xi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j| = 1 \quad \text{et} \quad \langle \tilde{p}_j | \tilde{\xi}_k \rangle = \delta_{j,k}. \quad (2.43)$$

En combinant les équations (2.40), (2.41) et (2.42), la fonction d'onde dans le formalisme PAW s'écrit

$$|\phi_i\rangle = |\tilde{\phi}_i\rangle + \sum_j \left[|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle \right] \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_i \rangle \quad (2.44)$$

L'équation (2.44) définit le formalisme d'un pseudopotentiel PAW où la fonction d'onde ϕ_i est égale à la pseudo-fonction d'onde $\tilde{\phi}_i$ corrigée dans la sphère PAW.

2.4.2 Les effets relativistes

On peut traiter certains effets relativistes dans le pseudopotentiel car les électrons près du noyau ont une vitesse beaucoup plus importante. Les effets relativistes croissent avec Z (le nombre d'électrons de l'atome).

Le problème est que si on veut prendre en compte tous les effets relativistes, il faudrait avoir une fonction d'onde avec 4 composantes, ce qui alourdit fortement les calculs numériques par rapport à un calcul classique sans effet relativiste.

Mais, il est possible de séparer rigoureusement les composantes qui sont liées au spin, ce qui nous permet d'avoir un Hamiltonien scalaire indépendant du spin et un autre Hamiltonien qui est chargé de calculer le terme correctif dû au couplage spin-orbite.

Dans le formalisme de Pauli qui est une approximation de l'équation de Dirac, les effets relativistes sont pris en compte au premier ordre dans le développement en série suivant $K = \left(1 + \frac{T-V}{2mc^2}\right)^{-1}$ avec T l'énergie cinétique et V l'énergie potentielle. L'hamiltonien de Pauli contient des termes relativistes donnés par :

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m_e} + V - \frac{p^4}{8m_e^3c^2} + \frac{\Delta V}{8m_e^2c^2} + \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V)}{4m_e^2c^2} \quad (2.45)$$

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m_e} + V - \hat{H}^{MV} + \hat{H}^{Darwin} + \hat{H}^{SO} \quad (2.46)$$

\hat{H}^{MV} est l'opérateur masse-vitesse qui traduit la dépendance de l'énergie cinétique par rapport à l'impulsion. \hat{H}^{Darwin} est l'opérateur de Darwin, les électrons proches du noyau oscillent rapidement, écrantant ainsi la charge du noyau aux autres électrons. Le terme de Darwin n'affecte que les états s car leurs fonctions d'onde sont non nulles en zéro. \hat{H}^{SO} est l'opérateur spin-orbite qui résulte de l'interaction entre le spin de l'électron et son moment orbitalaire.

Dans la thèse nous n'avons utilisé que des pseudopotentiels scalaires relativistes PAW qui incluent seulement les termes \hat{H}^{MV} et \hat{H}^{Darwin} .

2.4.3 Le pseudopotentiel PAW du cérium

Les pseudopotentiels du cérium utilisés dans cette étude ont été générés par "atomic", un code se trouvant dans le paquet Quantum Espresso[71]. La production d'un pseudopotentiel PAW se fait à partir d'un calcul DFT tout-électrons sur un atome isolé dont le résultat obtenu est comparé selon des valeurs de référence de la configuration électronique. Le choix de la fonctionnelle DFT dans le calcul tout électron détermine à quelle fonctionnelle le pseudopotentiel est transférable dans les prochains calculs. Dans cette thèse, on a généré des pseudopotentiels qui sont transférables pour des calculs LDA PZ [60] et GGA PBE [63].

Les électrons de valences considérés lors de la génération du pseudopotentiel sont les orbitales $5s$, $5p$, $4f$, $5d$ et $6s$ avec respectivement les occupations suivantes 2, 6, 1, 1 et 2. $5s$ et $5p$ sont électrons de semi-cœur car leurs contributions dans un calcul de structure électronique est nécessaire afin de reproduire le comportement de référence dans son état atomique bien qu'ils soient assez localisés autour du noyau.

2.5 Description d'un cristal

Les systèmes cristallins sont constitués par un nombre infini de répliques de leur cellule, définie comme la plus petite unité non périodique du réseau.

Il faut donc utiliser une base de fonctions d'onde ϕ_i qui prenne en compte les conditions limites périodiques au bord de la cellule et les symétries du réseau afin d'étudier un système se rapprochant à une infinité d'électron se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux.

2.5.1 La périodicité dans les cristaux

Un cristal est défini par un motif cristallin et trois vecteurs ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Le système étudié consistera en une collection d'ions et d'électrons contenue dans une cellule de forme parallélépipédique, dont les côtés sont les vecteurs $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ et \mathbf{a}_3 . Le potentiel V a la symétrie de translation du réseau :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \quad (2.47)$$

où \mathbf{r}' est un vecteur primitif du réseau :

$$\mathbf{r}' = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.48)$$

et où l_i sont des entiers.

2.5.2 Le théorème de Bloch

Considérons un solide monoatomique périodique, on remarque qu'en prenant en compte la symétrie de translation du réseau les équations de Kohn-Sham sont invariantes par translation. Donc l'opérateur de translation et l'hamiltonien du potentiel effectif commutent et possèdent un jeu commun de fonctions propres. En 1929, Felix Bloch a discuté des conséquences de la symétrie du solide sur les calculs de fonctions d'onde. Le théorème dit que dans un solide périodique, les états propres d'un hamiltonien à un corps avec un potentiel ayant la même périodicité du réseau, sont écrits comme le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}$ et d'une fonction $f_i(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

où $f_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = f_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est la fonction de Bloch et \mathbf{k} est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation.

Il caractérise la fonction d'onde à un électron ϕ_i et les valeurs propres correspondantes ϵ_i . Les nombres quantiques du problème sont donc \mathbf{k} et i

qui indiquent la valeur propre correspondante $\epsilon_i(\mathbf{k})$. L'ensemble des valeurs propres $\epsilon_i(\mathbf{k})$ est appelé "structure de bande du système". \mathbf{k} est un vecteur du réseau réciproque confiné dans la première zone de Brillouin (BZ), plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie.

2.5.3 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} de la zone de Brillouin et les valeurs propres obtenues seront indexées par i . La description du système se fera en terme de bande d'énergie $\epsilon_i(\mathbf{k})$. À chaque état atomique correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire par \mathbf{k} . Ainsi la densité $n(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{BZ} d\mathbf{k} \sum_i f_{i\mathbf{k}} |n_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 \quad (2.50)$$

où $|n_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 = |\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |f_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$.

En pratique, on remplace les intégrales par une sommation et on échantillonne la zone de Brillouin avec un nombre de points \mathbf{k} choisis qui tient en compte des symétries du cristal. Les bandes d'énergies calculées de manière autocohérente deviennent plus précises si les équations de Kohn-Sham sont échantillonnées par un grand nombre de point \mathbf{k} . Dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, on obtient de bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points \mathbf{k} mais le cas d'un métal nécessite un grand nombre de points \mathbf{k} pour décrire avec précision la surface de Fermi. Dans ce travail, nous avons utilisé des grilles de type "Monkhorst-Pack". On ne considère alors que les points spéciaux de Monkhorst \mathbf{k} se trouvant dans la zone Brillouin réduite . Leur nombre et leur choix dépendent de la symétrie du système et donc du groupe ponctuel du système étudié. Par exemple dans le cas d'un cristal dans une structure cubique à faces centrées et si on utilise une grille $20 \times 20 \times 20$, cela correspond à 8000 points \mathbf{k} . En tenant compte des symétries nous n'avons plus que 770 points \mathbf{k} . On réduit d'un facteur 10 le temps de calcul nécessaire pour une précision égale.

2.5.4 Développement sur une base d'ondes planes

La fonction $f_i(\mathbf{r})$ peut être développée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs \mathbf{G} du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.51)$$

Ainsi les fonctions d'onde peuvent s'écrire :

$$\phi_i(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i^k(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.52)$$

où i est l'indice de bandes.

Le développement sur une base finie d'onde plane de dimension N_{base} permet la résolution des équations de Kohn-Sham par diagonalisation d'une matrice de dimension $N_{\text{base}} \times N_{\text{base}}$, qui peut être effectuée par des techniques itératives (comme par exemple l'algorithme de Davidson ou celui des gradients conjugués) si la base devient trop large.

La taille de la base est déterminée par une énergie de coupure E_{cut} , c'est-à-dire, on inclut dans la base les ondes planes d'énergie inférieure à E_{cut} :

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (2.53)$$

Si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'onde et la densité de charge. Mais le temps de calcul augmente avec la valeur de E_{cut} . Il est préférable donc de choisir un E_{cut} avec soin car la dépendance en temps de calcul suit l'allure $N_{\text{base}} \log N_{\text{base}}$.

2.6 Étude du cérium

2.6.1 Introduction

Avec la DFT, on va étudier la transition de phase $\gamma - \alpha$ du cérium. Cette transition isostructurale sera décrite à température nulle car la DFT se restreint à une étude de l'état fondamental du système. Une étude à cette température peut nous donner une description permettant d'élucider les questions qu'on se pose sur les mécanismes de la transition.

Les phases α et γ sont paramagnétiques mais avec une susceptibilité différente. La phase α a un comportement de Pauli, tandis que la phase γ a un comportement de Curie-Weiss. On explique cela par la formation des moments locaux dans la phase γ qui fluctuent, donc ne donnent pas lieu à un magnétisme à longue portée (c'est-à-dire ordonné).

En DFT, on ne peut pas avoir de fluctuations de spin. Ainsi pour simuler les moments locaux, on utilise des moments de spin rigide, qui forment un moment magnétique non-nul.

La DFT+U a été largement utilisée en littérature pour reproduire la phase γ . Dans cette thèse nous allons reproduire d'une part des résultats DFT déjà publiés et d'autre part nous allons étendre cette étude à plusieurs configurations magnétiques frustrées.

Tous les calculs présents dans ce chapitre ont été réalisés avec le code PWSCF se trouvant dans le paquet Quantum espresso [71]. Les fonctionnelles utilisées dans cette étude sont la fonctionnelle LDA dans la formulation de Perdew-Zunger [60] et la fonctionnelle GGA dans celle de Perdew-Burke-Ernzerhof [63]. Pour la méthode LDA+U, on a choisi la fonctionnelle qui a été proposée par Liechtenstein [72] avec $U = 6.1$ eV et $J = 0.7$ eV obtenues par LDA contrainte [73]. La LDA+U est un moyen de forcer la localisation des électrons corrélés qui dans notre cas sont les électrons f .

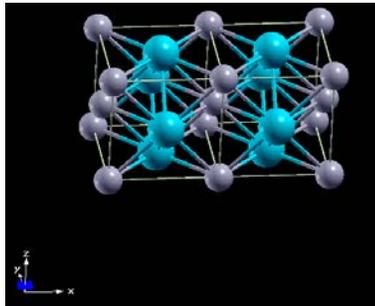
Les calculs LDA et GGA sont non-magnétiques. Pour les calculs LDA+U, on a étudié des systèmes avec un ordre non-magnétique, un ordre ferromagnétique qui permet de s'approcher du régime des moments locaux et finalement un ordre antiferromagnétique qui est une autre approche pour atteindre ce régime.

Or, dans le cas antiferromagnétique pour un réseau cubique faces centrées, on se trouve dans un régime de spins frustrés où il n'existe pas de solution unique dans l'agencement des spins. Seulement trois structures de spin sont observées expérimentalement par des techniques de diffraction de neutrons

(af1, af2 et af3). af2 est la structure qui est la plus observée (MnO, α -MnS, FeO, CoO, and NiO [74]). La théorie de Néel, qui est une généralisation de la théorie du champ moléculaire de Weiss [75], prédit ces trois arrangement avec un réseau d'atomes magnétiques divisés en deux sous-réseaux antiparallèles l'un avec l'autre. Ces trois ordres antiferromagnétiques sont les suivants :

1. af1 : Premier ordre antiferromagnétique, où l'alternance d'atomes polarisés est représentable par une alternance de plans yz de polarisations différentes selon l'axe x (Fig 2.1).
2. af2 : Second ordre antiferromagnétique, construit par une alternance de plans de polarisations différentes qui sont sur les axes du rhomboèdre (Fig 2.2).
3. af3 : Troisième ordre antiferromagnétique, dont la disposition des atomes polarisés ne peut plus être regroupée selon un seul réseau cubique face centrée ou deux rhomboèdres. Sa disposition est fixée par deux cubes à faces centrées (Fig 2.3).

FIGURE 2.1 – Premier ordre antiferromagnétique possible pour un réseau cubique à faces centrées



Pour tous ces calculs, l'énergie de coupure de la base à onde plane est de 60 Rydberg. Une grille de points \mathbf{k} $20 \times 20 \times 20$ a été choisie pour échantillonner la première zone de Brillouin fcc pour les méthodes LDA, GGA et LDA+U paramagnétique et ferromagnétique. Pour les structures avec une ordre antiferromagnétique af1, af2 et af3, les calculs ont été respectivement effectués sur un réseau cubique à faces centrées de 4 atomes, deux rhomboèdres de 2 atomes et un réseau cubique à faces centrées à 8 atomes. Ces paramètres ont été déterminés pour que l'énergie totale et la densité d'état électronique du système soient à convergence.

FIGURE 2.2 – Second ordre antiferromagnétique possible pour un réseau cubique à faces centrées

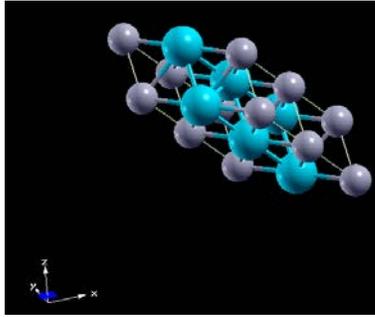
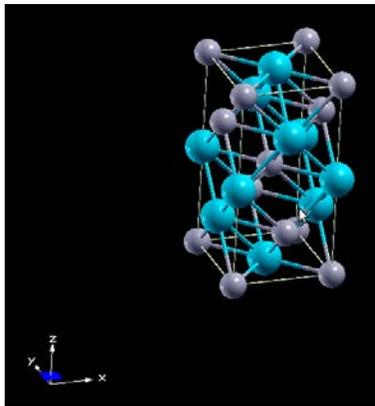


FIGURE 2.3 – Troisième ordre antiferromagnétique possible pour un réseau cubique à faces centrées

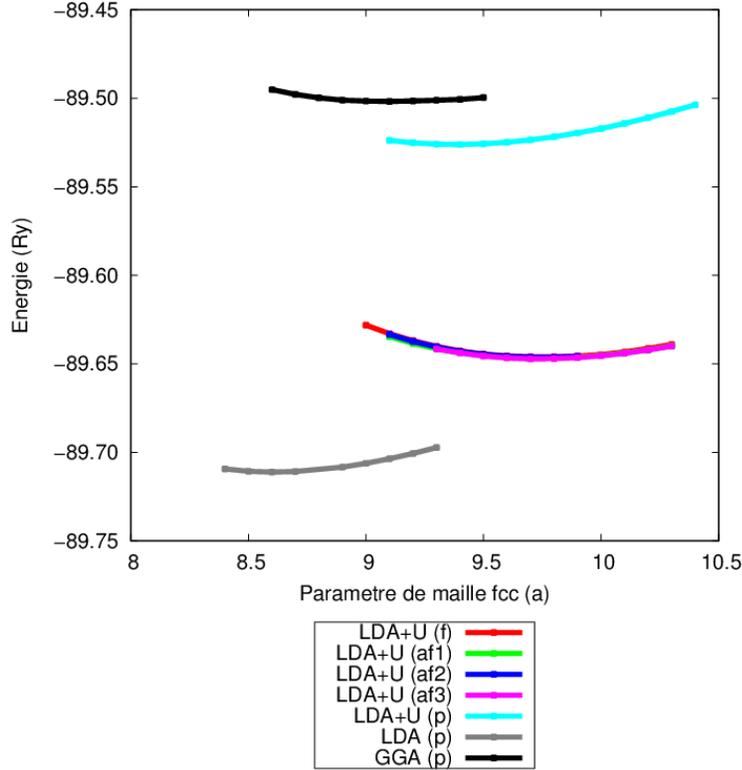


Dans un premier temps (section 2.6.2), on va étudier les équations d'état obtenus. Dans un deuxième temps (2.6.3), on va analyser les structures électronique LDA paramagnétique, LDA+U paramagnétique et LDA+U ferromagnétique. Ensuite, on va traiter les occupations des orbitales atomiques. Finalement, on va s'intéresser tout particulièrement aux occupations en fonction des moments angulaires des orbitales à caractère f .

2.6.2 Étude structurale

En DFT, on obtient l'énergie de l'état fondamental pour une structure avec un volume fixé. Il est alors possible d'obtenir une courbe de l'énergie en fonction du volume en faisant varier ce volume en plusieurs calculs et en

FIGURE 2.4 – Équations d'état LDA+U ferromagnétique (f), paramagnétique (p) et antiferromagnétique (af)



reliant ces points par une interpolation avec une expression mathématique pour déduire l'équation d'état. Cette expression peut être un polynôme ou une équation d'état plus complexe comme l'équation de Birch-Murnaghan qui donne des valeurs structurales plus précises pour des intervalles de pression très grande ($> 10\text{GPa}$). Puisqu'on étudie le cérium sur des intervalles de pression en dessous (2GPa) de celles évoquées précédemment, on a choisi d'utiliser un polynôme du troisième degré où on peut déduire le volume d'équilibre V_0 et le module de rigidité B_0 qui est défini de la manière suivante :

$$B_0 = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (2.54)$$

Les équations d'état sont regroupées dans la figure 2.4. Les volumes d'équilibre V_0 et les modules de rigidité B_0 obtenus par les équations d'état

	LDA(p)	GGA(p)	LDA+U(p)	Exp. α
V_0 (\AA^3)	23.56	26.80	30.64	28.52[30]
B_0 (GPa)	63.1	39.7	39	35[51]

TABLEAU 2.1 – Résultats obtenus par DFT avec (p) pour paramagnétique. Ils sont comparés aux valeurs expérimentales de la phase α

	LDA+U(f)	LDA+U(af1)	LDA+U(af2)	LDA+U(af3)	Exp. γ
V_0 (\AA^3)	34.44	34.1	34.1	34.1	34.35[22]
B_0 (GPa)	35.9	47	48	53	21-24[52, 53]

TABLEAU 2.2 – Résultats obtenus par DFT avec (f) pour ferromagnétique et (af) pour antiferromagnétique. Ils sont comparés aux valeurs expérimentales de la phase γ

sont regroupés dans les tableaux 2.1 et 2.2. Les résultats DFT présents dans le tableau 2.1 sont non-magnétiques et leurs volumes d'équilibre sont plus proches de celle de α que celle de γ . Dans les trois calculs paramagnétiques, c'est la valeur obtenue avec la GGA (26.80 \AA^3) qui s'approche le plus de la valeur expérimentale (28.521 \AA^3).

On observe que la LDA et GGA sous-estiment, toutes les deux, le volume d'équilibre expérimental, ce qui n'est pas habituel, car la méthode LDA a tendance à sous-estimer cette valeur alors que la GGA a tendance à la sur-estimer. Pour les modules de rigidité, la GGA donne une valeur de 39.7 GPa qui est celle qui s'approche le plus de la valeur expérimentale (35 GPa).

Pour le calcul LDA+U paramagnétique, la valeur du volume d'équilibre (30.64 \AA^3) est plus proche de la phase α que de la phase γ alors que l'on se serait attendu au contraire car le U a tendance à localiser les électrons et d'après le modèle de Hubbard, c'est la phase γ qui a un électron f localisé.

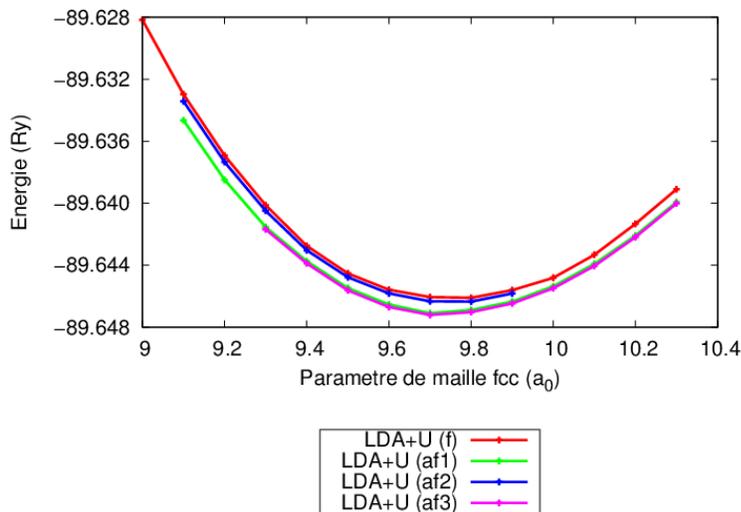
Les résultats DFT présents dans le tableau 2.2 ont un ordre magnétique et leurs volumes d'équilibre sont plus proches de celui de γ que celui de α .

Les calculs LDA+U magnétiques donnent des valeurs de volume d'équilibre $\sim 34 \text{\AA}^3$ qui sont très proches de la valeur expérimentale 34.37 \AA^3 . La valeur la plus proche est obtenue à 34.44 \AA^3 par le calcul utilisant un ordre ferromagnétique.

Pour le module de rigidité, on obtient des valeurs où c'est à nouveau le calcul LDA+U ferromagnétique qui est le plus proche. L'analyse du tableau

2.2, nous montre que c'est en imposant un ordre magnétique en DFT+U qu'on peut obtenir la phase γ , même si cet ordre magnétique n'est pas observé expérimentalement. Ceci montre les limites de la DFT où les calculs s'effectuent à température nulle et avec un spin qui est une variable "classique" au sens qu'il n'y a pas de fluctuation de spin dans la théorie. En résumé, il n'y a ni de fluctuation thermique ni de fluctuation quantique de spin dans l'étude du cérium par DFT.

FIGURE 2.5 – Équations d'état LDA+U ferromagnétique (f) et antiferromagnétique (af)



Ensuite on peut étudier ces équations d'état (2.4) d'un point de vue énergétique. On remarque que la LDA+U admet des solutions magnétiques plus stables que celle non-magnétique dans le sens qu'elles sont plus basses en énergie. Si on regarde plus précisément les équations d'état qui sont seulement magnétiques dans la figure 2.5, c'est les courbes des ordres antiferromagnétiques (af1 et af3) qui sont plus basses en énergie que celle de l'ordre ferromagnétique. Ceci est surprenant pour la solution ferromagnétique car elle a les paramètres structuraux les plus proches de la phase γ .

Finalement, il reste à savoir s'il est possible de décrire une transition de phase $\gamma - \alpha$ avec les équations d'état obtenues dans la figure 2.4. Pour étudier une transition de phase, on utilise une construction de Maxwell, où on essaie de déterminer l'équation de la droite qui est double tangente à deux équations d'état dont l'une et l'autre représentent soit α soit γ . L'équation de la droite nous permet ensuite de calculer la pression de transition. Tout

d'abord, une étude de transition est possible en DFT seulement si on a deux solutions avec la même fonctionnelle, ce qui est le cas de la LDA+U avec des ordres magnétique différents.

Une construction de Maxwell semble possible entre les deux équations d'état LDA+U paramagnétique (phase α) et ferromagnétique (phase γ) mais on n'a pas la bonne hiérarchie entre les deux phases $\epsilon_\gamma > \epsilon_\alpha$ et l'écart énergétique (1.4 eV) est largement supérieur à la valeur expérimentale (0.025 eV) [2].

On va ensuite étudier la structure électronique pour savoir si les solutions obtenues peuvent donner une bonne description qualitative du spectre de photoémission.

2.6.3 Étude de la structure électronique

Densités d'états

Avec la DFT, il est possible d'étudier la structure électronique par la densité d'états $N(E)$ qui est définie par le fait que $N(E)dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprises entre E et $E + dE$. Il est possible de comparer ces densités d'états avec les expériences de photoémission.

Dans le cas non-magnétique, les spectres de densité d'états de la LDA et LDA+U sont représentés dans les figures 2.6 et 2.7 avec pour comparaison les spectres de photoémission réalisés sur les phases α et γ . Dans le spectre de photoémission, on observe deux pics de Hubbard et un pic de quasi-particules au niveau de Fermi dans la phase α alors que ce pic de quasi-particules disparaît dans la phase γ . On voit que qualitativement la LDA n'a pas les deux pics "satellites" (ou sous-bandes d'Hubbard) des spectres de photoémission, seul un pic au niveau de Fermi est visible. Mais ce pic d'après le modèle de transition de Mott et d'effondrement du volume Kondo serait un pic de quasi-particule dû à des effets à N corps, ce qui est très différent de la nature du pic trouvé en DFT, lié plutôt à l'accumulation des bandes à caractère f autour du niveau de Fermi. Avec la LDA+U, on observe l'apparition d'un pic supplémentaire dans les états non liés qui correspondrait à la bande d'Hubbard supérieur, qui est toutefois mal placée par rapport à l'expérience.

Dans le cas magnétique, on a comparé les densités d'états d'un calcul LDA+U ferromagnétique aux spectres de photoémission dans la figure 2.8. Cette méthode donne un spectre qui est le plus ressemblant avec le spectre expérimental pour la phase γ avec des pics "satellites" qui sont assez bons pour la bande d'Hubbard inférieur mais moins bien décrits pour la bande de Hubbard supérieur (respectivement à ~ -2 eV et à ~ 4 eV).

Par l'analyse des densités d'états, on en déduit que la phase α est très mal décrite par la DFT, car elle ne peut pas reproduire simultanément le pic de quasi-particules et les pics de Hubbard observés expérimentalement. Pour la phase γ , la densité d'états obtenue par la DFT+U ferromagnétique semble donner une bonne description qualitative. On va ensuite s'intéresser aux occupations des orbitales atomiques.

FIGURE 2.6 – Comparaison entre les densités d'états LDA paramagnétique de l'électron f du cérium et les spectres électroniques PES [3] et IPES [4] (en unités arbitraires).

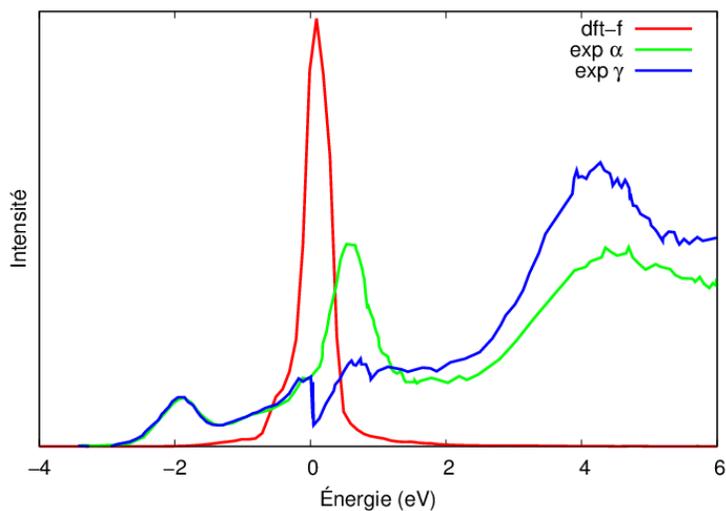


FIGURE 2.7 – Comparaison entre les densités d'états LDA+U paramagnétique de l'électron f du cérium et les spectres électroniques PES [3] et IPES [4] (en unités arbitraires).

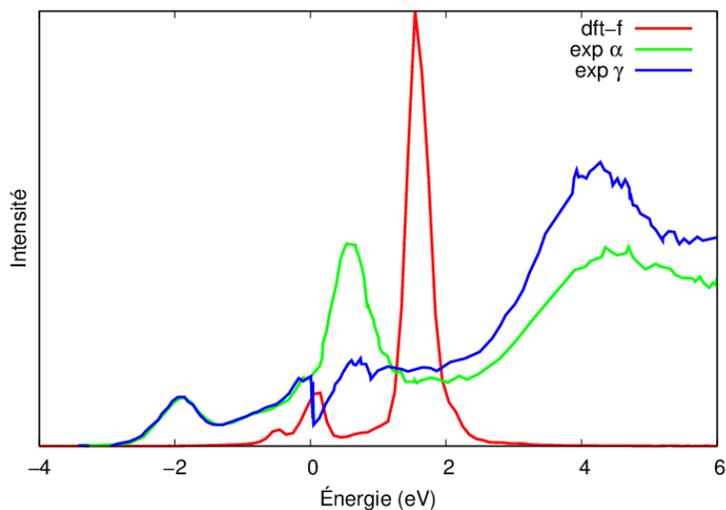
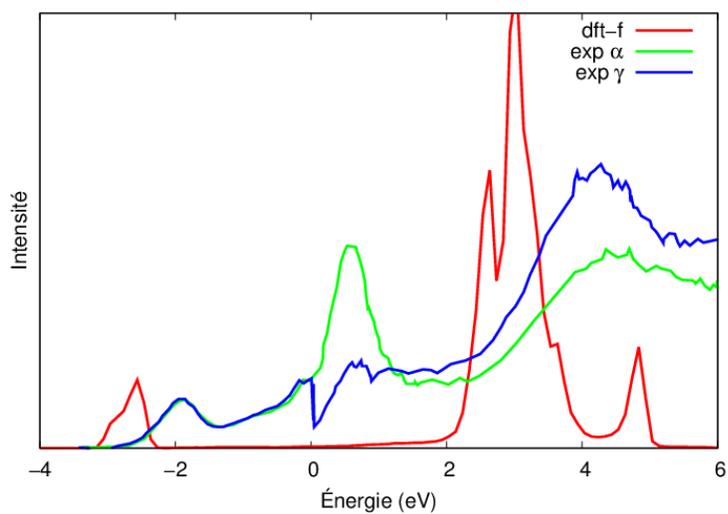


FIGURE 2.8 – Comparaison entre les densités d'états LDA+U ferromagnétique de l'électron f du cérium et les spectres électroniques PES [3] et IPES [4] (en unités arbitraires).



Les occupations des orbitales atomiques

On obtient les occupations en intégrant les densités d'états projetées sur des orbitales atomiques ayant un moment angulaire choisi dans l'intervalle des états liés (en-dessous du niveau de Fermi). Les occupations sont présentées dans le tableau 2.3, elles sont ordonnées par six orbitales atomiques de niveaux et caractères différents. On remarque une différence notable dans l'occupation des électrons f où on distingue les calculs LDA et GGA avec $n_f \sim 1.2$ et les calculs LDA+U paramagnétique et ferromagnétique avec $n_f \sim 1$. Rueff *et al* dans leur étude par diffusion inélastique des rayons X résonants, obtiennent $n_f = 0.81$ pour la phase α et $n_f = 0.97$ pour la phase gamma. On a donc un écart important entre les valeurs d'occupations LDA et GGA de l'électron f et celles de α ($\sim 1.2 > 0.81$) mais l'occupation des calculs LDA+U sont en bon accord. Le comportement de l'occupation de l'électron f a des répercussions sur l'occupation des orbitales d . On a ~ 2.2 avec les calculs LDA et GGA et ~ 2.4 avec les calculs LDA+U. Cela semble suggérer une hybridation $f - d$ importante.

	5s	6s	5p	6p	5d	6f
LDA	1.779	0.392	5.702	0.686	2.173	1.200
GGA	1.778	0.390	5.715	0.689	2.196	1.234
LDA+U(para)	1.783	0.406	5.720	0.748	2.370	0.951
LDA+U(ferro)	1.784	0.401	5.716	0.729	2.350	1.031

TABLEAU 2.3 – Les occupations des orbitales atomiques obtenues par DFT.

Les occupations des orbitales atomiques f en fonction de leurs caractères angulaires

Dans une étude en fonction des moments angulaires de l'électron f , on remarque dans le tableau 2.4 une forte polarisation orbitalaire (un occupation de 0.989) dans la solution LDA+U pour l'orbitale f_{xyz} . Par contre, on observe dans les calculs LDA et GGA, une répartition de l'occupation de l'électron f étalée sur tous les moments angulaires.

En résumé, la phase α est très mal décrite au niveau structural et électronique alors que la phase γ semble être mieux décrite. Or le traitement du régime des moments locaux est imposé par un ordre magnétique

n_{f_x}	z^3	xz^2	yz^2	$z(x^2 - y^2)$	xyz	$x(x^2 - 3y^2)$	$y(3x^2 - y^2)$
GGA	0.226	0.110	0.110	0.040	0.382	0.156	0.156
LDA+U(ferro)	0.010	0.007	0.007	0.004	0.989	0.008	0.008

TABLEAU 2.4 – Les occupations des orbitales f atomiques obtenues par DFT. L'indice x correspond à un caractère angulaire formulé en fonction des harmoniques sphériques réelles.

inexistant en expérience. Ce qui manque, c'est une méthode qui permet de bien traiter les corrélations électroniques et les corrélations de spin. Dans la suite de nos travaux, on va résoudre ce problème de manière stochastique avec une fonction d'onde à N corps par Monte Carlo quantique.

Chapitre 3

Étude du cérium *via* des méthodes Monte Carlo quantique : une approche stochastique à N corps

La méthode Monte Carlo (MC) est utilisée la première fois dans les années 1940 par Stanislaw Ulam et Von Neumann pour le projet Manhattan afin de traiter le problème de diffusion de neutrons. En 1949, Metropolis et Ulam [76] introduisent formellement une nouvelle classe de méthodes pour trouver la solution numérique d'un problème d'intégration dans une voie probabiliste. Metropolis choisit le nom de cette méthode en l'honneur des casinos du quartier de Monte Carlo.

Le terme Monte Carlo quantique (QMC) regroupe les méthodes basées sur différentes techniques utilisant l'échantillonnage stochastique appliquées aux équations de la mécanique quantique. Depuis la dernière décennie, les méthodes QMC ont rapidement suscité un regain d'intérêt dans les calculs de structure électronique, grâce à une dépendance en temps de calcul en N (le nombre de particules) qui est actuellement de $N^3 \sim N^4$ se situant entre celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec une fonctionnelle approximée (N^2) et celle de la méthode du "cluster" couplé (CC) ($N^5 - N^7$). Les méthodes Monte Carlo quantique se trouvent être le bon compromis entre la dépendance du temps de calcul par rapport à la taille du système et l'aptitude de traiter les corrélations électroniques. De plus, les techniques Monte Carlo quantique ont une structure sous-jacente parallélisable. Ces techniques

peuvent donc être utilisées par des supercalculateurs, dont le nombre de processeurs ne cesse d'augmenter, afin de traiter des systèmes avec un grand nombre de particules.

On va se restreindre ici à deux types de méthodes Monte Carlo quantique. La première est la méthode Monte Carlo variationnel qui est une simple estimation de la valeur moyenne de l'hamiltonien *ab initio* et dont l'énergie associée est trouvée selon le principe variationnel. La deuxième méthode est la méthode Monte Carlo diffusionnel où on projette l'état d'essai initial sur l'état fondamental en utilisant l'équation de Schrödinger formulée par l'équation de diffusion avec un temps imaginaire.

3.1 Monte Carlo variationnel (VMC)

3.1.1 Principes de base de la méthode

C'est en 1965 que McMillan [77] utilisa pour la première fois la méthode de Monte Carlo Variationnel (VMC) pour l'étude d'un liquide ${}^4\text{He}$.

Le principe de la VMC est de calculer les intégrales multidimensionnelles apparaissant en mécanique quantique par une technique d'intégration numérique Monte Carlo. La quantité fondamentale de cette méthode est l'énergie variationnelle associée à l'Hamiltonien \hat{H} avec la fonction d'onde ψ :

$$E_v = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int d\mathbf{R} \psi(\mathbf{R})^2 E_L(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \psi(\mathbf{R})^2} = \int dR \rho(\mathbf{R}) E_L(\mathbf{R}) \quad (3.1)$$

avec $E_L(\mathbf{R}) = \frac{\hat{H}\psi(\mathbf{R})}{\psi(\mathbf{R})}$ qui est l'énergie locale dépendant des $3N$ coordonnées \mathbf{R} des N électrons du système, et $\rho(\mathbf{R}) = \frac{\psi(\mathbf{R})^2}{\int d\mathbf{R} \psi(\mathbf{R})^2}$ est la densité de probabilité normalisée. L'énergie variationnelle est estimée par la valeur moyenne de $E_L(\mathbf{R})$ sur un échantillon de M points \mathbf{R}_k distribués suivant $\rho(\mathbf{R})$.

$$E_V \approx \langle E_L \rangle_\rho = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M E_L(\mathbf{R}_k) \quad (3.2)$$

Les configurations \mathbf{R}_k sont obtenues à partir d'un algorithme d'échantillonnage de type Metropolis-Hasting.

3.1.2 L'algorithme de Metropolis

En 1953, Metropolis *et al* [78] proposent l'algorithme dit "de Metropolis". Cette approche permet de générer un ensemble de configuration $\{\mathcal{C}_i\}$ représentatif du système considéré en suivant un processus stochastique Markovien : la configuration \mathcal{C}_{i+1} dépendra uniquement de la configuration précédente \mathcal{C}_i . La probabilité qu'une configuration \mathcal{C}_{i+1} succède à la configuration \mathcal{C}_i est alors déterminée par la loi de probabilité $\pi(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_{i+1})$. Pour que l'équilibre soit atteint, une condition nécessaire et suffisante est que la chaîne de Markov soit stationnaire, c'est-à-dire que le taux d'apparition d'une configuration et son taux de disparition soient égaux. Cette condition est prise en compte par l'algorithme de Metropolis par le principe de microréversibilité (condition suffisante mais non nécessaire) selon lequel le taux de passage d'une configuration \mathcal{C}_i à une configuration \mathcal{C}_{i+1} est égal au taux de passage de la configuration \mathcal{C}_{i+1} à \mathcal{C}_i :

$$\pi(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_{i+1}) = \pi(\mathcal{C}_{i+1} \rightarrow \mathcal{C}_i) \quad (3.3)$$

En résumé, la génération de l'ensemble des configurations \mathcal{C}_i par l'algorithme de Metropolis se déroule de la façon suivante :

1. À partir d'une configuration \mathcal{C}_i , on génère par transformation aléatoire une configuration d'essai notée \mathcal{C}_* . La probabilité de créer cette configuration \mathcal{C}_* , $\mathcal{P}_{gén.}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*)$, dépend du type de transformation effectuée (i.e. mouvement de translation, de rotation ...).
2. La probabilité que cette configuration d'essai \mathcal{C}_* soit acceptée comme configuration \mathcal{C}_{i+1} est calculée. Cette probabilité est déterminée par la condition de microréversibilité qui implique que :

$$\begin{aligned} & \mathcal{P}_{ens.}(\mathcal{C}_i) \mathcal{P}_{gén.}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*) \mathcal{P}_{acc.}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*) \\ &= \mathcal{P}_{ens.}(\mathcal{C}_*) \mathcal{P}_{gén.}(\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i) \mathcal{P}_{acc.}(\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i) \end{aligned} \quad (3.4)$$

où $\mathcal{P}_{ens.}(\mathcal{C}_i)$ et $\mathcal{P}_{ens.}(\mathcal{C}_*)$ sont respectivement les probabilités dans l'ensemble statistique considéré, de trouver le système dans les configurations \mathcal{C}_i et \mathcal{C}_* . La probabilité $\mathcal{P}_{acc.}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*)$ peut prendre plusieurs formes. Dans l'algorithme de Metropolis, elle est choisie asymétrique :

$$\mathcal{P}_{acc.}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*) = \min \left\{ 1, \frac{\mathcal{P}_{ens.} \times \mathcal{P}_{gén.}(\mathcal{C}_* \rightarrow \mathcal{C}_i)}{\mathcal{P}_{ens.}(\mathcal{C}_i) \times \mathcal{P}_{gén.}(\mathcal{C}_i \rightarrow \mathcal{C}_*)} \right\}. \quad (3.5)$$

3. Si la configuration d'essai \mathcal{C}_* est acceptée alors \mathcal{C}_* devient \mathcal{C}_{i+i} , sinon \mathcal{C}_{i+1} reste égale à \mathcal{C}_i .

Or, puisqu'on utilise un échantillonnage de taille M finie, on a une source d'erreur dans l'évaluation de l'énergie (eq. 3.2) qui est l'incertitude statistique.

3.1.3 Estimation de l'erreur statistique pour des variables aléatoires indépendantes

La moyenne de l'énergie locale $\langle E_L \rangle$ sur un échantillon fini est elle-même une variable aléatoire, prenant différentes valeurs sur différents échantillons. Le théorème de la limite centrale établit que, si les $E_L(\mathbf{R}_k)$ sont des variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées, d'espérance mathématique $E[E_L]$ et de variance $V[E_L] = E[(E_L - E_v)^2]$ finie, alors, dans la limite d'un échantillon de taille infinie ($M \rightarrow \infty$), la distribution de probabilité de la variable aléatoire $\langle E_L \rangle$ converge vers une loi normale de valeur moyenne $E[E_L]$ et de variance $V[E_L]/M$,

$$E[\langle E_L \rangle] = E[E_L] = E_v, \quad (3.6)$$

$$V[\langle E_L \rangle] = \frac{V[E_L]}{M}. \quad (3.7)$$

Ceci signifie que $\langle E_L \rangle$ est un estimateur de E_v avec une incertitude statistique pouvant être définie par l'écart type de sa loi normale

$$\sigma[\langle E_L \rangle] = \sqrt{V[\langle E_L \rangle]} = \sqrt{\frac{V[E_L]}{M}}. \quad (3.8)$$

La signification de cet écart type est que la valeur recherchée E_v se trouve à 68.3% de chance dans l'intervalle $[\langle E_L \rangle - \sigma, \langle E_L \rangle + \sigma]$, à 95.5% de chance dans l'intervalle $[\langle E_L \rangle - 2\sigma, \langle E_L \rangle + 2\sigma]$ et à 99.7% de chance dans l'intervalle $[\langle E_L \rangle - 3\sigma, \langle E_L \rangle + 3\sigma]$.

On remarque que l'incertitude décroît en $1/\sqrt{M}$ indépendamment de la dimension du problème alors que la méthode de Simpson converge en $1/M^{(4/d)}$. Dès que $d > 8$, les méthodes Monte Carlo sont plus efficaces que la méthode de Simpson.

Or, la densité de probabilité $\rho(\mathbf{R})$ est échantillonnée par l'algorithme de Metropolis-Hastings qui fournit une suite de points \mathbf{R}_k correctement distribués suivant $\rho(\mathbf{R})$ mais séquentiellement corrélés (non indépendants). Une des conditions nécessaires à l'application du théorème de la limite centrale n'est alors plus satisfaite.

3.1.4 Estimation de l'erreur statistique pour des variables aléatoires non indépendantes

On peut estimer l'incertitude statistique d'une suite corrélée de variables aléatoires par la technique de l'échantillonnage par blocs. Dans cette technique, il est essentiel de définir un temps d'autocorrélation donnant une idée du nombre minimum de points moyens qui sépare deux points non corrélés et donc de la taille des blocs. Cette corrélation séquentielle doit être prise en compte dans l'application du théorème de la limite centrale pour évaluer l'incertitude statistique.

On considère une suite de M réalisations X_i (corrélées) d'une variable aléatoire d'espérance $E[X]$ et de variance $V[X]$. Dans notre cas, X est l'énergie locale E_L . On divise cette suite en M_b blocs consécutifs de M_s pas chacun. La moyenne sur un bloc \bar{X} est définie de la façon suivante :

$$\bar{X} = \frac{1}{M_s} \sum_{i=1}^{M_s} X_i \quad (3.9)$$

On peut définir ensuite la moyenne globale $\langle \bar{X} \rangle$ sur l'ensemble de l'échantillon par la moyenne des moyennes de chaque bloc \bar{X}_k

$$\langle \bar{X} \rangle = \frac{1}{M_b} \sum_{k=1}^{M_b} \bar{X}_k \quad (3.10)$$

Les variables aléatoires X , \bar{X} et $\langle \bar{X} \rangle$ ont la même espérance, c'est-à-dire $E[\langle \bar{X} \rangle] = E[\bar{X}] = E[X]$. Par contre leurs variances ne peuvent plus être déduites aussi simplement par l'égalité $V[\bar{X}] = V[X]/M_s$. Puisque les variables X_i ne sont pas indépendantes, le développement de $V[\bar{X}]$ fait intervenir les covariances des variables

$$V[\bar{X}] = \frac{1}{M_s^2} \sum_{i,j} \text{Cov}[X_i, X_j] = \frac{V[X]}{M_s} + \frac{2}{M_s^2} \sum_{i<j} \text{Cov}[X_i, X_j] = T_c \frac{V[X]}{M_s}, \quad (3.11)$$

définissant le temps d'autocorrélation de X :

$$T_c = 1 + \frac{2}{V[X]M_s} \sum_{i<j} \text{Cov}[X_i, X_j] \quad (3.12)$$

Le temps d'autocorrélation est égal à 1 en l'absence de corrélations entre les variables, c'est-à-dire, si $\text{Cov}[X_i, X_j] = 0$ pour $i \neq j$, il est supérieur à 1 en présence de corrélations séquentielles.

La variance de la moyenne globale s'exprime de la manière suivante

$$V[\langle \bar{X} \rangle] = \frac{V[\bar{X}]}{M_b} = T_c \frac{V[\bar{X}]}{M_s M_b} = T_c \frac{V[\bar{X}]}{M} \quad (3.13)$$

où $M = M_s M_b$ est la taille de l'échantillon, ce qui conduit à l'incertitude statistique sur $\langle \bar{X} \rangle$

$$\sigma[\langle \bar{X} \rangle] = \sqrt{T_c \frac{V[\bar{X}]}{M}} \quad (3.14)$$

La taille de M_s doit être assez grande devant T_c afin de ne pas sous-estimer l'incertitude statistique $\sigma[\langle \bar{X} \rangle]$.

Une autre source d'erreur apparaît dans la méthode Monte Carlo variationnelle qui est due à l'utilisation d'une fonction d'onde approchée. L'erreur systématique n'est pas connue dans la plupart des cas, car il faudrait connaître la solution exacte pour la déduire. Néanmoins, cette méthode n'implique pas d'intégration analytique et donc n'impose pas de contraintes particulières dans le choix de la forme de la fonction d'onde.

3.1.5 La fonction d'onde d'essai

Une fonction d'onde de type Jastrow-Slater est régulièrement choisie car les corrélations sont définies explicitement dans le facteur de Jastrow $J(\mathbf{R}_{el})$ [79] où $\mathbf{R}_{el} = \{\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_{N/2}^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_{N/2}^\downarrow\}$ est la configuration électronique à N corps, avec N le nombre total d'électron :

$$\psi(\mathbf{R}_{el}) = e^{-J(\mathbf{R}_{el})} \phi(\mathbf{R}_{el}) \quad (3.15)$$

où $\phi(\mathbf{R}_{\text{el}})$ est un déterminant de Slater ou une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

En prenant en compte le spin, on a la fonction d'onde JSD qui se formule de la façon suivante :

$$\psi_{JSD}(\mathbf{R}_{\text{el}}) = e^{-J(\mathbf{R}_{\text{el}})} \det \left[\psi_i^{MO}(\mathbf{r}_j^\uparrow) \right] \det \left[\psi_i^{MO}(\mathbf{r}_j^\downarrow) \right], \quad (3.16)$$

où $1 \leq i, j \leq N/2$. $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ sont les orbitales moléculaires, chacune étant occupée par des électrons de spins opposés. Les orbitales $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ sont développées sur une base gaussienne à un corps $\{\chi_j^{\text{det}}\}$, centrée sur les noyaux atomiques,

$$\psi_i^{MO}(\mathbf{r}) = \sum_j \mu_{ij} \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}), \quad (3.17)$$

où la somme dans les équations s'effectue sur l'ensemble des centres atomiques et sur leur base.

Le coefficient μ_{ij} et les exposants de l'ensemble de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ sont des paramètres variationnels. La génération initiale de ψ_i^{MO} est produite par un calcul DFT avec LDA qui est effectué dans la même base d'orbitales.

Le facteur de Jastrow J est défini de la manière suivante :

$$J(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^{N_{\text{noyaux}}} \sum_{j=1}^N g_i^{\text{1-corps}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (3.18)$$

où $g_i^{\text{1-corps}}$ est le terme électron-noyau, alors que g prend en compte les corrélations électron-électron. La partie à un corps est développée par des orbitales gaussiennes χ_l^i (avec l l'indice de l'ensemble de la base et i l'indice du noyau) et est définie de la façon suivante pour le i -ième noyau :

$$g_i^{\text{1-corps}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) = (2Z)^{3/4} u((2Z)^{1/4} |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|) + \sum_l G_l^i \chi_l^i(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}), \quad (3.19)$$

où Z est le nombre pseudo-atomique. $u(r) = (1 + e^{-\alpha r})/2\alpha$ est choisi pour prendre en compte les conditions de "cusp" électron-noyau. On prend soin de respecter les conditions de "cusp" pour éviter une coalescence entre deux particules qui provoquerait une divergence du potentiel de Coulomb

et des instabilités numériques[80, 81]. α et G_l^i , qui sont respectivement des exposants gaussiens et des coefficients linéaires de contraction, sont des paramètres variationnels à optimiser pour avoir une fonction d'onde de bonne qualité donnant des résultats avec une variance réduite (principe de variance nulle). La partie de Jastrow g considérant les interactions électron-électron est exprimée par ce qui suit :

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -u^{\sigma, \sigma'}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \sum_{ijlm} C_{lm}^{ij} \chi_l^i(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \chi_m^j(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}') + \sum_{ijlm} S_{lm}^{ij} \sigma \sigma' \chi_l^i(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \chi_m^j(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}'), \quad (3.20)$$

où σ (σ') est le spin = $\pm 1/2$ de l'électron à \mathbf{r} (\mathbf{r}'), et la partie homogène $u^{\sigma, \sigma}(r) = (1 - e^{-\beta r})/4\beta$ et $u^{\sigma, -\sigma}(r) = (1 - e^{-\beta r})/2\beta$ remplissent les conditions de "cusp" électron-électron pour des particules de même spin ou de spin contraire.

Le facteur de Jastrow électron-électron dans l'équation 3.20 considère les corrélations charge-charge (C_{lm}^{ij}) et spin-spin (S_{lm}^{ij}). La base gaussienne χ_l^i est la même que celle utilisée dans la partie à un corps. β et les matrices symétriques C_{lm}^{ij} and S_{lm}^{ij} sont des paramètres variationnels. Les paramètres des bases (les exposants gaussiens et les coefficients linéaires) sont optimisés en même temps que la partie à un corps (Eq.(3.19) et avec ceux du déterminant de Slater (Eq.(3.17)).

Il est évident qu'il faut utiliser une méthode d'optimisation efficace pour trouver une fonction d'onde d'essai qui s'approche le plus possible de la fonction d'onde exacte et dont les configurations des paramètres variationnels seraient choisies astucieusement pour réduire le plus possible l'erreur systématique.

3.1.6 L'algorithme de la reconfiguration stochastique (SR)

Le problème de l'optimisation d'une fonction de plusieurs variables est un important domaine de recherche dans les méthodes numériques. Les moyens utilisés pour trouver le minimum d'une fonction paramétrique sont loin d'être triviaux et encore plus dans le cas d'une méthode Monte Carlo quantique où un bruit statistique est présent. La méthode de la reconfiguration stochastique a été introduite comme une méthode d'optimisation pour une fonction

d'onde d'essai [82]. Cette technique prend avantage de la connaissance de la fonction d'onde pour converger de la manière la plus rapide.

On considère la fonction d'onde $\psi_T(\boldsymbol{\alpha}^0)$ qui dépendant d'un ensemble p de paramètres variationnels $\{\alpha_k^0\}_{k=1,\dots,p}$. En appliquant une petite perturbation aux paramètres, on obtient $\alpha_k = \alpha_k^0 + \delta\alpha_k$ dont la fonction d'onde $\psi'_T(\boldsymbol{\alpha})$ obtenue par un tel développement linéaire est de la forme suivante :

$$|\psi'_T(\boldsymbol{\alpha})\rangle = |\psi_T(\boldsymbol{\alpha}_0)\rangle + \sum_{k=1}^p \delta\alpha_k \frac{\partial}{\partial\alpha_k} |\psi_T(\boldsymbol{\alpha}_0)\rangle \quad (3.21)$$

Ensuite, on peut définir des opérateurs locaux sur chaque configuration $\mathbf{R}_{el} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ qui sont des dérivées logarithmiques par rapport aux paramètres variationnels :

$$\hat{O}_k = \frac{\partial}{\partial\alpha_k} \ln \psi_T(\mathbf{R}_{el}) \quad (k > 0) \quad \text{et} \quad \hat{O}_0 \equiv 1, \delta_0 = 1 \quad (3.22)$$

On peut ensuite réécrire l'équation (3.21) sous la forme suivante :

$$|\psi'_T\rangle = \sum_{k=0}^p \delta\alpha_k \hat{O}_k |\psi_T\rangle \quad (3.23)$$

Pour une fonction d'onde d'essai générique ψ_T qui n'est pas orthogonale à l'état fondamental, il est possible d'obtenir itérativement une nouvelle fonction d'onde qui est proche de l'état fondamental en appliquant l'opérateur $(\Lambda - \hat{H})$ à celle-ci pour une valeur Λ suffisamment grande :

$$|\psi_T^P\rangle = (\Lambda - \hat{H}) |\psi_T\rangle \quad (3.24)$$

où $|\psi_T^P\rangle$ est la fonction d'onde projetée.

Pour avoir $|\psi'_T\rangle$ aussi proche que possible de $|\psi_T^P\rangle$ dans le sous-espace engendré par les $\hat{O}_k |\psi_T\rangle$, on impose les contraintes SR suivantes :

$$\langle \psi_T | \hat{O}^k | \psi'_T \rangle = \langle \psi_T | \hat{O}^k | \psi_T^P \rangle \quad \text{pour} \quad k = 0, \dots, p \quad (3.25)$$

qui sont équivalentes au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \delta\alpha_0 + \sum_{l=1}^p \delta\alpha_l \langle \hat{O}^l \rangle = \Lambda - \langle \hat{H} \rangle & (3.26) \\ \delta\alpha_0 \langle \hat{O}^k \rangle + \sum_{l=1}^p \delta\alpha_l \langle \hat{O}^k \hat{O}^l \rangle = \Lambda \langle \hat{O}^k \rangle - \langle \hat{O}^k \hat{H} \rangle \text{ pour } k = 1, \dots, p & (3.27) \end{cases}$$

Puisque que δa_0 est seulement une renormalisation de la fonction d'onde d'essai et que ce paramètre n'affecte aucune observable physique du système, on peut remplacer δa_0 de l'éq. (3.27) dans l'éq. (3.26). On obtient les équations linéaires :

$$\sum_{l=1} \delta \alpha_l S_{kl} = \frac{1}{2} f^k \quad (3.28)$$

où S_{kl} est la matrice de covariance :

$$S_{kl} = \langle (\hat{O}^k - \langle \hat{O}^k \rangle) (\hat{O}^l - \langle \hat{O}^l \rangle) \rangle \quad (3.29)$$

et f_k , la force généralisé :

$$f_k = -\frac{\partial E}{\partial \alpha_k} = -\frac{\langle \psi_T | \hat{O}^k \hat{H} + \hat{H} \hat{O}^k | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} + 2 \frac{\langle \psi_T | \hat{O}^k | \psi_T \rangle \langle \psi_T | \hat{H} | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle^2} \quad (3.30)$$

$$= 2(\langle \hat{O}^k \rangle \langle \hat{H} \rangle - \langle \hat{O}^k \hat{H} \rangle) \quad (3.31)$$

où \hat{H} est indépendant des paramètres variationnels.

En inversant la matrice \mathbf{S} , l'éq. (3.28) se reformule de la façon suivante :

$$\delta \boldsymbol{\alpha} = \frac{1}{2} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{f}. \quad (3.32)$$

La matrice \mathbf{S} et le vecteur \mathbf{f} sont calculés stochastiquement par une intégration Monte Carlo.

Après que le système d'équations linéaires (3.32) soit résolu à la fin d'une itération, on met à jour les paramètres variationnels :

$$\boldsymbol{\alpha}' = \boldsymbol{\alpha} + \Delta_t \delta \boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha} + \frac{1}{2} \Delta_t \mathbf{S}^{-1} \mathbf{f}. \quad (3.33)$$

où Δ_t est un pas de temps choisi suffisamment petit pour minimiser la valeur moyenne de l'énergie. En effet la variation de l'énergie ΔE pour une itération tend vers une valeur négative pour un petit pas de temps Δ_t . Dans cette limite, on a

$$\Delta E = -\Delta_t \sum_i f_i^2 + O(\Delta_t^2) \quad (3.34)$$

La méthode SR converge vers l'énergie la plus basse quand les forces disparaissent. Pour une minimisation stable de l'énergie, il peut arriver que

le Δ_t nécessaire devienne trop petit et la simulation devient alors peu efficace. Dans ce cas-là, on peut remédier à ce problème en utilisant un accélérateur Hessien.

3.1.7 L'algorithme de la reconfiguration stochastique avec un accélérateur Hessien (SRH)

Pour réduire le nombre d'itérations requis pour achever la convergence vers le minimum de l'énergie, on peut utiliser la méthode SR avec un accélérateur Hessien introduite par Sorella [83] qui utilise l'information de la dérivée seconde de l'énergie pour accélérer la convergence.

La variation de l'énergie obtenue pour un changement des paramètres variationnels est de la forme suivante en ajoutant un terme de second ordre à la méthode SR :

$$\Delta E = - \sum_k \delta\alpha_k f_k + \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \delta\alpha_k \delta\alpha_{k'} B^{k,k'} \quad (3.35)$$

où B est la matrice Hessienne des paramètres.

En imposant $\frac{\partial E}{\partial \alpha_k} = 0$ pour tout $i = 1, \dots, p$, le minimum de E est approché en changeant tous les paramètres α par $\delta\alpha$, ce qui revient à résoudre le système d'équations linéaires suivant :

$$\delta\alpha = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{f} \quad (3.36)$$

de la même façon que la méthode SR, c'est-à-dire par intégration Monte Carlo.

Dans les algorithmes SR et SRH, on a montré qu'on peut abaisser l'énergie en utilisant une méthode de projection et en connaissant les dérivées de l'énergie selon les paramètres variationnels. On peut aller au-delà de cette idée en utilisant une méthode de projection basée sur une évolution en temps imaginaire de l'équation de Schrödinger.

3.2 Monte Carlo diffusionnel (DMC)

3.2.1 Idée de Base

On peut projeter la fonction d'onde $\psi(\mathbf{R}_{el}, t)$ sur la fonction d'onde exacte ψ_0 de l'état fondamental du système en utilisant la méthode DMC [84, 85].

Le principe consiste à résoudre l'équation de Schrödinger à N corps avec un temps imaginaire *via* une méthode de projection stochastique :

$$-\frac{\partial\psi(\mathbf{R}_{el}, t)}{\partial t} = (\hat{H} - E_T)\psi(\mathbf{R}_{el}, t). \quad (3.37)$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-(\hat{H}-E_T)t}|\psi\rangle, \quad (3.38)$$

où E_T est un décalage d'énergie pour l'instant arbitraire. Utilisant la décomposition spectrale de l'opérateur d'évolution, on peut voir que la limite dans un temps d'évolution infini est dominée par l'état ψ_0 de plus basse énergie ayant un recouvrement non nul avec ψ

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |\psi(t)\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_i e^{-(E_i - E_T)t} |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \psi \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{-(E_0 - E_T)t} |\psi_0\rangle \langle \psi_0 | \psi \rangle, \quad (3.39)$$

puisque tous les autres états d'énergies $E_i > E_0$ donnent des exponentielles qui décroissent plus rapidement. L'exponentielle $e^{-(E_0 - E_T)t}$ peut être éliminée en ajustant E_T à E_0 , on obtient $\psi(t)$ qui devient proportionnel à ψ_0

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |\psi(t)\rangle = c_0 |\psi_0\rangle. \quad (3.40)$$

La méthode DMC permet donc d'extraire la fonction d'onde de l'état fondamental par la propagation de l'équation de Schrödinger avec un temps imaginaire. Ceci est accompli en exploitant l'isomorphisme entre le terme d'énergie cinétique dans l'hamiltonien et l'équation de diffusion classique dont cette dernière peut être simulée par une marche aléatoire. Un autre isomorphisme existe entre l'énergie potentielle et une équation dynamique du premier ordre spatialement inhomogène qui peut être simulée par un processus de branchement.

$$\frac{\partial\psi(\mathbf{R}_{el}, t)}{\partial t} = \left(\underbrace{\frac{1}{2}\nabla^2}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{(V(\mathbf{R}_{el}) - E_0)}_{\text{Branchement}} \right) \psi(\mathbf{R}_{el}, t). \quad (3.41)$$

3.2.2 Diffusion

En négligeant le terme de l'énergie potentielle de l'hamiltonien de Schrödinger, on obtient :

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{R}_{el}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \psi(\mathbf{R}_{el}, t) \quad (3.42)$$

Il s'agit de l'équation de diffusion dans un espace à $3N$ dimensions.

Pour résoudre cette dernière formellement, on passe par la forme intégrale de la solution de l'éq. (3.42)

$$\psi(\mathbf{R}_{el}, t + \tau) = \int G(\mathbf{R}_{el}, \mathbf{R}'_{el}, \tau) \psi(\mathbf{R}'_{el}, t) d\mathbf{R}'_{el} \quad (3.43)$$

où on applique la condition initiale $G(\mathbf{R}_{el}, \mathbf{R}'_{el}, 0) = \delta(\mathbf{R}_{el} - \mathbf{R}'_{el})$.

La fonction de Green résultante est un propagateur de diffusion libre, dont l'expression est une gaussienne à $3N$ dimensions avec une variance τ pour chaque dimension,

$$G(\mathbf{R}_{el}, \mathbf{R}'_{el}, \tau) = (2\pi\tau)^{-3N/2} e^{-\frac{|\mathbf{R}_{el} - \mathbf{R}'_{el}|^2}{2\tau}}. \quad (3.44)$$

L'équation simplifiée est l'équation maîtresse d'un processus stochastique dont sa solution $\psi(\mathbf{R}_{el}, t)$ décrit la distribution d'une particule brownienne dans le temps et l'espace. Il est possible de représenter la distribution $\psi(\mathbf{R}_{el}, t)$ par un ensemble de points échantillonnés Brownien ou de marcheurs aléatoires. De plus, la fonction de Green peut être interprétée comme une densité de probabilité de transition pour l'évolution des marcheurs.

3.2.3 Branchement

En négligeant le terme de diffusion de l'éq (3.41), on obtient l'équation suivante :

$$-\frac{\partial \psi(\mathbf{R}_{el}, t)}{\partial t} = (V(\mathbf{R}_{el}) - E_0) \psi(\mathbf{R}_{el}, t), \quad (3.45)$$

dont la solution est de la forme suivante :

$$\psi(\mathbf{R}_{el}, t) = e^{-(V(\mathbf{R}_{el}) - E_0)t} \psi(\mathbf{R}_{el}, 0). \quad (3.46)$$

Les solutions de cette équation se manifestent dans l'algorithme Monte Carlo en utilisant un poids associé w_k à chaque marcheur. Initialement, on définit chaque marche par la valeur unité, c'est-à-dire $w_k = 1$. Ensuite ces poids sont mis à jour par $w_k(t + \Delta t) = w_k(t) e^{-(V(\mathbf{R}_{el}) - E_0)\Delta t}$. Les poids de la

collection de marcheurs ayant tendance à diverger, alors seulement un petit nombre de marcheurs contribue à la moyenne Monte Carlo. Il est pratique de remplacer les poids par des processus stochastiques de type mort/naissance. Par exemple, les poids avec $w_k > 1$ génèrent un marcheur à la même position avec une probabilité égale à $w_k - 1$ et pour ceux avec $w_k < 1$, les marcheurs correspondant vont mourir avec une probabilité de $1 - w_k$.

3.2.4 L'approximation aux temps courts

La marche aléatoire et les processus de branchement donnant des solutions exactes à leurs équations différentielles respectives, il serait donc avantageux de combiner les deux méthodes pour résoudre l'équation avec les termes cinétique et potentiel. La combinaison de ces méthodes s'effectuerait par une résolution de l'équation de diffusion dans une première étape puis par l'équation de branchement dans une deuxième étape. La formule de Trotter-Suzuki montre que si ces étapes sont alternées et effectuées symétriquement, la séparation de l'équation de diffusion et le processus de branchement créerait une erreur de l'ordre de $O(\tau^3)$ qui est connue comme le biais d'un pas de temps :

$$e^{\hat{T}+\hat{V}} = e^{-\hat{V}\tau/2}e^{-\hat{T}\tau}e^{-\hat{V}\tau/2} + O(\tau^3), \quad (3.47)$$

où \hat{T} et \hat{V} sont ici les opérateurs d'énergie cinétique et potentielle qui ne commutent pas ce qui permet d'appliquer la factorisation de Trotter.

Cette approximation nous conduit à la solution de Green suivante :

$$G(\mathbf{R}_{el}, \mathbf{R}'_{el}, \tau) = (2\pi\tau)^{-3N/2} e^{-\frac{|\mathbf{R}_{el}-\mathbf{R}'_{el}|^2}{2\tau}} e^{-\tau[V(\mathbf{R}_{el})+V(\mathbf{R}'_{el})-2E_T]/2}, \quad (3.48)$$

Pour réduire le biais de ce pas de temps, une série de calculs DMC avec un pas de temps court peut être utilisée pour extrapoler le résultat pour un pas de temps nul.

Cependant l'algorithme DMC qui en ressort est dans la pratique inefficace à cause d'une importante fluctuation des poids de branchement et donc des marcheurs. Ceci se produit lorsque les électrons sont très proches : il faut alors introduire une autre approximation.

3.2.5 L'échantillonnage préférentiel

On introduit une fonction d'onde guide qui conduit les marcheurs loin des régions problématiques dans l'espace des configurations. La fonction d'onde d'essai obtenue par VMC est la plus pratique pour s'éloigner de ces régions qu'on veut éviter afin d'améliorer le calcul.

La méthode de l'échantillonnage préférentiel utilise une densité mixte $f = \psi\psi_T$ au lieu de $|\psi|$ ou ψ^2 . Le comportement de la densité mixte est dérivé de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (l'eq. 3.41) en la multipliant par ψ_T :

$$\frac{\partial f(\mathbf{R}_{el}, t)}{\partial t} = \underbrace{\frac{1}{2}\nabla^2 f}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{1}{2}\nabla \cdot \left(\frac{2\nabla\psi_T(\mathbf{R}_{el})}{\psi_T(\mathbf{R}_{el})} f \right)}_{\text{Dérive}} - \underbrace{(E_L(\mathbf{R}_{el}) - E_0)f}_{\text{Branchement}}. \quad (3.49)$$

Un nouveau terme apparaît qui est le terme de dérive. De plus, le terme de branchement ne dépend plus explicitement du potentiel mais de l'énergie locale ($E_L(\mathbf{R}_{el})$) qui a la même définition que celle en VMC).

$E_L(\mathbf{R}_{el}) = \hat{H}\psi_T(\mathbf{R}_{el})/\psi_T(\mathbf{R}_{el})$ ne diverge pas sur les points de coalescence grâce aux conditions de "cusp" vérifiées par ψ_T et sa variance diminue, les fluctuations du facteur de branchement sont alors considérablement réduites et donc l'algorithme est stable. Dans la limite de la fonction d'onde exacte, le facteur de branchement $e^{-(E_L(\mathbf{R}_{el})-E_0)\Delta t}$ s'approche d'une valeur constante. Dans cette limite, les opérateurs de diffusion et de dérive commutent. L'erreur du pas de temps peut être réduite par une fonction d'onde d'essai bien optimisée ou être éliminée par la fonction d'onde exacte.

L'énergie DMC avec l'échantillonnage préférentiel est écrite comme

$$E_{DMC} \equiv E_0 = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_T \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_T \rangle} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int f(\mathbf{R}_{el}, t) E_L(\mathbf{R}_{el}) d\mathbf{R}_{el}}{\int f(\mathbf{R}_{el}) d\mathbf{R}_{el}} \quad (3.50)$$

L'intégration Monte Carlo n'est possible que seulement si la distribution f est positive partout mais ce n'est pas le cas car elle est exprimée par le produit de fonctions d'onde à N corps où leurs signes s'alternent en suivant l'antisymétrie des systèmes fermioniques. De plus, les domaines de signe positif et négatif sont généralement différents entre les deux fonctions d'onde.

3.2.6 L'approximation des noeuds fixés (FN)

Le changement de signe des fonctions d'onde à N corps s'effectue sur la surface nodale qui est le sous-espace de dimension $3N - 1$ où $\psi(\mathbf{R}_{el}) = 0$.

L'idée de l'approximation des noeuds fixés est d'utiliser un hamiltonien \hat{H}_{FN} en ajoutant au vrai hamiltonien des barrières de potentiel infinies à la position des noeuds de ψ_T . L'équation de Schrödinger s'écrit avec cette approximation de la forme suivante :

$$\hat{H}_{FN}|\psi_{FN}\rangle = E_{FN}|\psi_{FN}\rangle, \quad (3.51)$$

où ψ_{FN} est la fonction d'onde de l'état fondamental de l'hamiltonien obtenu avec l'approximation FN et E_{FN} est son énergie associée.

Dans l'espace des positions \mathbf{R}_{el} à $3N$ dimensions, les noeuds de $\psi(\mathbf{R}_{el})$ définissent des hypersurfaces de dimension $3N - 1$. Cet espace délimite l'espace $3N$ en poches nodales de $\psi(\mathbf{R}_{el})$, et dans lequel la fonction d'onde a un signe fixé. Dans chaque poche nodale, ψ_{FN} satisfait à la condition aux limites de s'annuler sur la surface nodale de ψ_T .

L'approximation devient exacte seulement pour des noeuds de la fonction d'onde d'essai ψ_T qui correspondent à ceux de la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_0 .

3.2.7 Monte Carlo diffusionnel sur un réseau régularisé (LRDMC)

La dépendance du temps de calcul de la DMC est de l'ordre de $Z^{5.5} \sim Z^{6.5}$ avec Z le nombre atomique. Afin de réduire énormément le temps de calcul, il est possible d'utiliser des pseudopotentiels (section 3.3) qui sont non-locaux, ceci nous obligerait à les localiser *via* la fonction ψ_T . La localisation d'un potentiel non-local en utilisant une fonction d'onde approchée ψ_T donne lieu à l'approximation de localité ("locality approximation") où le principe variationnel n'est plus applicable contrairement à la méthode VMC. Autrement dit, l'énergie obtenue en DMC avec l'échantillonnage préférentiel ne serait plus une valeur s'approchant variationnellement vers l'énergie de l'état fondamental.

Récemment, Casula et Sorella ont développé un nouvel algorithme pour traiter les systèmes ayant des atomes lourds et ont trouvé une solution pour utiliser des termes non-locaux [86, 87, 88].

Le principe de cette méthode est de discrétiser le laplacien (partie cinétique), ce qui implique ensuite de régulariser le potentiel.

L'espace continu peut être traité en utilisant une seule longueur a en rendant aléatoires les coordonnées cartésiennes qui sont calculées à chaque pas de temps pendant que les positions des électrons sont mises à jour. Cette méthode qui est appelée "la randomisation du réseau" est similaire à l'approche utilisée pour calculer l'intégration angulaire de la partie non-locale \hat{V}^{NL} du pseudopotentiel.

Dans l'approche LDRMC, nous pouvons inclure dans la définition de l'opérateur cinétique, la discrétisation du laplacien et la partie non-locale du pseudopotentiel.

L'opérateur non-local total s'écrit de cette façon :

$$\hat{T}^a = - \sum_{i=1}^N \Delta_i^a(\theta_i, \phi_i)/2 + \hat{V}^{NL} \quad (3.52)$$

où $\Delta_i^a(\theta_i, \phi_i)$ est le laplacien agissant sur le i -ième électron avec une discrétisation au second ordre : $\Delta_i^a(\theta_i, \phi_i) = \Delta_i + O(a^2)$. Le laplacien discrétisé est calculé avec les angles θ_i et ϕ_i qui sont choisis aléatoirement et indépendamment de ceux utilisés dans le calcul de \hat{V}^{NL} . Dans ce formalisme, l'erreur liée à l'extrapolation des limites continues dépend du paramètre a .

On régularise l'opérateur v à un corps qui est défini comme l'interaction de Coulomb électron-ion dans un atome cœur-plein ou la partie locale du pseudopotentiel, alors on a $v(r_i) \rightarrow \hat{V}_i^a$ dont la relation est la suivante :

$$\hat{V}_i^a(\mathbf{R}_{el}) = v(\mathbf{r}_i) - \frac{(\Delta_i - \Delta_i^a)\psi(\mathbf{R}_{el})}{2\psi(\mathbf{R}_{el})} \quad (3.53)$$

qui agit sur le i -ième électron. Le nouvel opérateur à un corps à \hat{V}_i^a possède un terme à N corps avec \mathbf{R} qui dépend de la configuration de tous les électrons.

Le potentiel total est donné par la forme suivante :

$$\hat{V}^a = \sum_{i=1}^N \hat{V}_i^a + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (3.54)$$

où la régularisation ne s'applique pas aux termes prenant en compte les interactions de Coulomb électron-électron \hat{V}_{ee} et électron-ion \hat{V}_{nn} . La régularisation du réseau nous donne accès à un hamiltonien approché

$\hat{H}^a = \hat{T}^a + \hat{V}^a$ qui converge vers l'hamiltonien exact quand $a \rightarrow 0$, soit $\hat{H}^a = \hat{H} + a^2 \Delta \hat{H}$, donc l'erreur de la méthode LRDMC est de l'ordre de $O(a^2)$. L'erreur induite par le paramètre a en LRDMC remplace le biais du pas de temps dû à l'approximation des temps courts en DMC.

Une fois qu'on a défini l'hamiltonien, il est possible d'appliquer l'algorithme de projection dit de "Monte Carlo avec fonction de Green (GFMC)" développé sur réseau qui peut traiter les termes non-locaux sans l'approximation de localité. On récupère ainsi au sein d'une méthode qui satisfait encore le principe variationnel et donc la possibilité d'utiliser des pseudopotentiels. En effet, l'utilisation des pseudopotentiels est nécessaire pour réduire raisonnablement le temps de calcul. Les pseudopotentiels développés dans les méthodes de chimie quantique sont les plus adaptés pour les méthodes QMC, *a contrario* de ceux générés par la méthode DFT qui est une méthode de champ moyen avec une formulation différente de l'hamiltonien du système.

3.3 Pseudopotentiel à énergie ajustée

Les pseudopotentiels d'énergie ajustée ont été développés par Dolg [89] afin de traiter les atomes lourds.

L'hamiltonien du modèle des électrons de valence pour un système avec N_v électrons de valence est donné par

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_v} \Delta_i + \sum_i^{N_v} V_{pp}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.55)$$

où i et j sont les indices des électrons. $V_{pp}(i)$ est l'opérateur pseudopotentiel semilocal avec une dépendance des moments angulaires qui reproduit les effets de répulsion et d'orthogonalité des électrons de coeur et de valence.

$$V_{pp}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z}{|\mathbf{r}_i|} + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{k=1}^{N_l} \frac{A_l^k \exp(-a_l^k \mathbf{r}_i^2) \hat{P}_l}{r^{2-n_l^k}} + \sum_{k=1}^{N_{loc}} \frac{A_{loc}^k \exp(-a_{loc}^k \mathbf{r}_i^2)}{r^{2-n_{loc}^k}} \quad (3.56)$$

où Z est la pseudocharge, \hat{P}_l est le projecteur sur un sous-espace d'Hilbert avec la symétrie angulaire l et N_l le nombre de gaussiennes par couche l .

$$\hat{P}_l = \sum_{m_l} |lm_l\rangle \langle lm_l| \quad (3.57)$$

Le dernier terme de l'équation 3.56 est la partie locale du pseudopotentiel qui inclut les composantes supérieures.

Les paramètres locaux et non locaux A , a , N et n sont ajustés avec des calculs Hartree-Fock quasi-relativiste afin de reproduire les spectres électroniques de l'atome neutre et de ses états excités.

Pour des atomes lourds, l'utilisation du pseudopotentiel est nécessaire pour avoir un temps de calcul raisonnable, cependant le fait de remplacer les électrons de coeur par un pseudopotentiel est une approximation qui peut introduire une erreur additionnelle dans le calcul.

3.4 Les conditions périodiques aux limites

Contrairement aux méthodes de champs moyen, il n'est plus possible d'appliquer le théorème de Bloch (section 2.5.2) pour un calcul à N corps. On utilise alors des supercellules qui sont constituées de plusieurs cellules primitives. Les supercellules sont plus sensibles aux effets de taille finie par rapport aux cellules primitives utilisées en DFT avec l'échantillonnage de points k qui permet d'atteindre la limite thermodynamique.

Les conditions aux limites sont utilisées pour réduire les effets de taille finie. Quand on prend en compte ces conditions, la fonction d'onde du système doit suivre dans le cas d'une translation \mathbf{L}_α , la relation suivante pour :

$$\psi(\mathbf{r}_1 + \mathbf{L}_\alpha, \mathbf{r}_2, \dots) = e^{i\theta_\alpha} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad (3.58)$$

Les conditions aux limites avec $\theta = 0$ sont appelées les conditions périodiques aux limites (en anglais "periodic boundary conditions" - PBC) alors que celles avec $\theta = \pi$ sont appelées les conditions antipériodiques aux limites (en anglais "antiperiodic boundary conditions" - APBC).

On peut alors réduire l'erreur due aux effets de taille finie pour le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système en calculant la moyenne des énergies obtenues par ces deux conditions périodiques aux limites. Ensuite, on peut obtenir une estimation de l'énergie du système infini en extrapolant son comportement à la limite thermodynamique en fonction de plusieurs calculs s'effectuant sur différentes tailles de supercellule.

Il existe des méthodes externes permettant de réduire davantage les erreurs de taille finie. On distingue tout d'abord les erreurs en fonction de leur provenance sur l'hamiltonien de l'équation de Schrödinger. La DFT se

trouve être un bon moyen pour calculer l'erreur de l'énergie cinétique (section 3.5.1). Dans le cas de l'erreur due à l'énergie potentielle (section 3.5.2), il est nécessaire d'utiliser une fonctionnelle DFT particulière aux supercellules ou en partant de l'expression de celle-ci en fonction du facteur de structure calculé par QMC.

3.5 Les corrections des effets de taille finie

3.5.1 Le terme de correction à un corps

Tout d'abord, on distingue une erreur de taille finie à un corps qui est liée à l'énergie cinétique des électrons (et faiblement au potentiel de Hartree). Cela peut être corrigé par $E^{DFT} - E_N^{DFT}$ qui est la différence d'énergie entre un calcul DFT avec une grille de points k assez dense pour atteindre la convergence thermodynamique et celui avec une supercellule normalisée par la taille N de la supercellule :

$$\Delta DFT^{1 \text{ corps}} = (E^{DFT} - E_N^{DFT}) \quad (3.59)$$

3.5.2 Le terme de correction à deux corps

Il existe deux façons de calculer l'erreur de taille finie à deux corps qui est liée au potentiel coulombien électron-électron.

La première approche est la méthode formulée par H. Kwee, S Zhang et H. Krakauer (KZK) [90]. L'idée est d'utiliser des fonctionnelles prenant en compte les effets de taille finie.

En LDA, on a un potentiel d'échange et corrélation défini de la façon suivante :

$$V_{xc}^\infty [n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}^\infty [n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.60)$$

où E_{xc}^∞ est obtenue selon la paramétrisation de calculs Monte Carlo quantique d'un gaz homogène d'électrons extrapolés à un système de taille infinie. Cela explique pourquoi quand on calcule la différence d'énergie d'un calcul DFT d'une supercellule avec celui utilisant un échantillonnage de points k à la convergence thermodynamique, on obtient l'erreur à un corps. Il faudrait plutôt utiliser des fonctionnelles dont la paramétrisation se base sur le gaz

homogène d'électrons calculé à la même taille que la supercellule. Cela nous permet de déduire l'erreur à deux corps.

On calcul alors la différence d'énergie entre l'énergie par atome d'une supercellule utilisant la fonctionnelle LDA et l'énergie par atome d'une supercellule obtenue par la fonctionnelle LDA+KZK :

$$\Delta_{DFT}^2{}^{corps} = (E_N^{DFT} - E_N^{DFT+KZK}) \quad (3.61)$$

L'expression finale de l'énergie corrigée par le terme à un corps et deux corps est de la forme suivante :

$$E_{corr.} = E_{QMC} + (E^{DFT} - E_N^{DFT}) + (E_N^{DFT} - E_N^{DFT+KZK}) \quad (3.62)$$

La principe de la deuxième approche formulée par Chiesa [91] est une correction basée sur la méthode de l'approximation des phases aléatoires (RPA) à grandes longueurs d'onde. La correction est reliée principalement aux oscillations de charge des systèmes interagissants.

Pour une supercellule de volume Ω contenant N électrons, l'énergie potentielle électron-électron peut s'écrire dans l'espace de Fourier comme

$$V_N = \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - N) \quad (3.63)$$

où $\rho_{\mathbf{k}} \equiv \sum_j^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$ et e est la charge élémentaire. L'énergie potentielle est alors exprimée comme une série sur les vecteurs \mathbf{k} et est déterminée par le facteur de structure statique $S_N(\mathbf{k}) = \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle / N$. Quand la taille du système augmente, la maille des vecteurs \mathbf{k} devient plus resserrée et la série converge vers une intégrale correspondante à la limite thermodynamique.

L'erreur sur l'énergie potentielle par particule, avec une boîte de simulation de N particules, est exprimée par

$$\Delta V_N = \frac{e^2}{4\pi^2} \int \frac{S(\mathbf{k}) - 1}{k^2} d\mathbf{k} - \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{S_N(\mathbf{k}) - 1}{k^2} \quad (3.64)$$

Pour déterminer $S(\mathbf{k})$, on utilise l'expression obtenue par l'approximation des phases aléatoires d'un gaz d'électron homogène à la limite de petits vecteurs d'onde \mathbf{k} qui nous donne $\hbar k^2 / 2m\omega_p$, où ω_p est la fréquence plasma. Cette dernière est obtenue par l'interpolation de la courbe du facteur de structure obtenue par nos calculs Monte Carlo quantique.

L'expression finale de l'énergie corrigée d'un système cubique par le terme à un corps et deux corps est de la forme suivante :

$$E_{corr.} = E_{QMC} + (E^{DFT} - E_N^{DFT}) + \Delta V_N \quad (3.65)$$

3.6 Étude structurale de la transition $\gamma - \alpha$ du cérium

3.6.1 Introduction

Pour étudier la transition de phase $\gamma - \alpha$, on va utiliser les méthodes Monte Carlo quantique. Cette transition isostructurale sera décrite comme dans le cas de la DFT du chapitre 2 à température nulle. Cette étude a fait l'objet d'un article publié dans le journal "Physical Review B" et qui sera présenté sous l'intitulé "Electronic origin of the volume collapse in cerium" à la fin de ce chapitre.

Pour commencer, il faut générer les orbitales moléculaires ψ_i^{MO} définies dans l'équation (3.17). Ces orbitales moléculaires sont obtenues par un calcul DFT avec la fonctionnelle LDA paramétrisée par Perdew-Zunger [60]. Le calcul DFT avec une base gaussienne localisée a été effectué en utilisant le code TurboRVB [92]. La solution LDA est celle qui nous permet de partir d'une configuration électronique proche de la phase α . Ensuite, on génère une fonction d'onde JSD (eq .3.16) à N corps à partir du déterminant des orbitales moléculaires LDA et du facteur de Jastrow. On peut alors optimiser la fonction d'onde JSD par la méthode de la reconfiguration stochastique avec un accélérateur Hessien (section 3.1.7). Le facteur de Jastrow est le terme qui nous permet de prendre en compte aussi bien les corrélations fortement locales que celles intersites et de modifier le déterminant de Slater généré par DFT grâce à l'optimisation simultanée du Jastrow et du déterminant. Lorsque la fonction d'onde à N corps est optimisée, on utilise la méthode Monte Carlo variationnelle pour calculer l'énergie totale du système en fonction du volume donné au départ.

Pour le calcul d'un autre volume, il suffit de changer le volume et la position des noyaux de la supercellule à travers la fonction d'onde qui dépend explicitement des coordonnées ioniques. Ensuite, on reprend la méthode d'optimisation de la fonction d'onde et le calcul Monte Carlo variationnel (VMC) afin de calculer l'énergie du système correspondant. À partir des fonctions

d'onde optimisées à chaque volume, on a utilisé le Monte Carlo diffusionnel sur un réseau régularisé (LRDMC). On a effectué des calculs sur six volumes dont on a interpolé une équation d'état avec un polynôme du troisième degré.

Dans notre étude, on a étudié, dans un premier temps, les paramètres structuraux obtenus par les calculs Monte Carlo quantique en fonction des données expérimentales. Les calculs Monte Carlo quantique ont été effectués en utilisant le code TurboRVB. Dans les équations (3.19) et (3.56), on a $Z = 12$ pour le nombre pseudo-atomique qui est le nombre d'électrons explicitement calculé. En outre, les effets des électrons restants sont mis dans le potentiel ion-électron *via* un pseudopotentiel à énergie ajustée de Dolg [89] défini dans la section (3.3) et dont les paramètres sont présentés dans l'annexe (A.1).

L'erreur de l'énergie des méthodes Monte Carlo quantique est déterminée par la méthode de l'échantillonnage par blocs. Ensuite on estime l'erreur statistique du volume d'équilibre et de toutes les grandeurs sondées dans notre étude structurale par une méthode de rééchantillonnage.

Le terme de rééchantillonnage (en anglais "bootstrap") désigne un ensemble de méthodes qui consiste à faire de l'inférence statistique sur de nouveaux échantillons tirés à partir d'un échantillon initial. Disposant d'un échantillon, on tire au sort, parmi la sous-population réduite à cet échantillon, un nouvel échantillon de même taille n . Dans notre cas, ce nouvel échantillon est déterminé en faisant varier l'énergie de chaque volume selon son erreur QMC, en suivant une loi de distribution normale avant l'ajustement de la courbe d'interpolation. Il faut ensuite un grand nombre de rééchantillonnages pour déduire l'erreur associée aux paramètres de la courbe avec une grande précision. Cette méthode est efficace et rapide dans le cas où la propagation des erreurs analytique devient difficile. Par exemple c'est le cas lors du calcul de l'erreur de la pression de transition. On obtient celle-ci entre deux équations d'état par la méthode de la construction de Maxwell qui se résume par la résolution du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} f(V_{\min}) - f'(V_{\min}) \times V_{\min} - (g(V_{\max}) - g'(V_{\max}) \times V_{\max}) = 0 \\ f'(V_{\min}) - g'(V_{\max}) = 0 \end{cases} \quad (3.66)$$

avec f et g les fonctions d'interpolation représentant deux équations d'état et f' et g' leurs dérivées respectives. Les inconnues du problème V_{\min} et V_{\max} sont les volumes minimum et maximum de la construction de Maxwell lors du saut de volume de la transition.

Ensuite, la pression de transition P_t est déterminée par l'expression suivante :

$$P_t = -\frac{f(V_{\min}) - g(V_{\max})}{V_{\min} - V_{\max}} \quad (3.67)$$

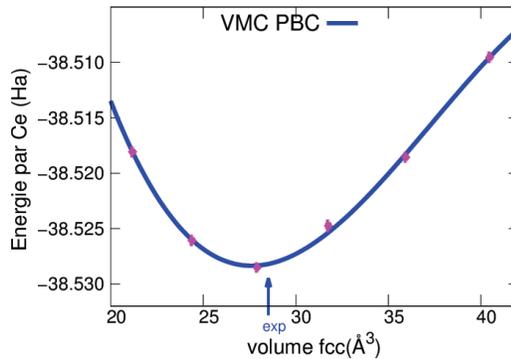
3.6.2 Étude structurale de la phase α

Pour étudier la phase α du cérium, on a commencé par générer le déterminant de Slater par un calcul DFT-LDA ayant des conditions périodiques aux limites sur une supercellule de 32 atomes. Le volume d'équilibre de départ est 27.9 \AA^3 ce qui correspond à 9.1 Bohr pour le paramètre de maille. Lors de l'optimisation de la fonction d'onde, on va sonder cinq autres volumes qui sont 21.2, 24.4, 31.8, 35.9 et 40.5 \AA^3 (8.3, 8.7, 9.5, 9.9 et 10.3 Bohr). Puis, on calcule les énergies VMC de ces systèmes pour ces 6 volumes.

Les équations d'état obtenues en ajustant une courbe polynomiale sur ces 6 volumes sont présentées dans la figure 3.1 pour un calcul VMC avec des conditions périodiques aux limites. Dans le but d'améliorer les calculs Monte Carlo variationnels, on a utilisé la LRDMC qui est comparée avec la VMC dans la figure 3.2.

La LRDMC (section 3.2.7) permet d'abaisser l'énergie du système d'une manière significative (0.03 Ha ce qui correspond à 0.81 eV). En effet, c'est une méthode de projection qui permet de s'approcher de l'état fondamental de manière plus précise que la VMC, qui sert d'étape initiale à cette méthode.

FIGURE 3.1 – Équation d'état d'un calcul VMC sur une supercellule de 32 atomes avec les conditions périodiques aux limites.



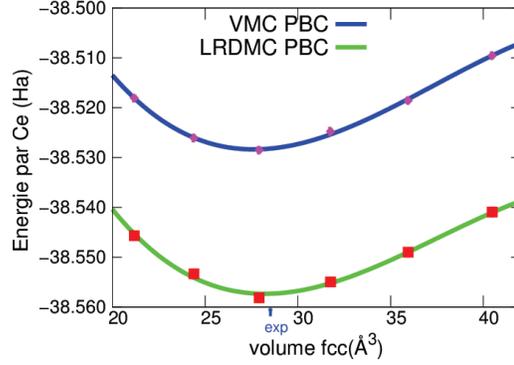


FIGURE 3.2 – Équations d'état provenant de calculs VMC et LRDMC sur une supercellule de 32 atomes avec des conditions périodiques aux limites

On extrait à partir des équations d'état, le volume d'équilibre et le module de rigidité qui sont présentés dans le tableau 3.1. On a donc les volumes d'équilibre 27.4 \AA^3 et 28.4 \AA^3 qui ont été obtenus respectivement par VMC et LRDMC. Ces volumes sont assez proches de la valeur expérimentale 28.52 \AA^3 et même très proche dans le cas de la LRDMC. Par contre, les modules de rigidité sont surestimés (48 GPa et 50 GPa) par rapport à la valeur expérimentale (35 GPa [51]).

	VMC (T=0K)	LRDMC (T=0K)	Exp.
$V_{\text{eq}}^{32, \text{APBC}} (\text{\AA}^3)$	28.2 ± 0.1	28.1 ± 0.1	28.52[30]
$V_{\text{eq}}^{32, \text{PBC}} (\text{\AA}^3)$	27.4 ± 0.1	28.4 ± 0.2	28.52[30]
$V_{\text{eq}}^{32, \text{moyenne}} (\text{\AA}^3)$	28.1 ± 0.1	28.2 ± 0.1	28.52[30]
$B^{32, \text{APBC}} (\text{GPa})$	94 ± 1	94 ± 3	35[51]
$B^{32, \text{PBC}} (\text{GPa})$	48 ± 1	50 ± 3	35[51]
$B^{32, \text{moyenne}} (\text{GPa})$	71 ± 1	70 ± 3	35[51]

TABEAU 3.1 – Paramètres structuraux obtenus par calculs VMC et LRDMC à 32 atomes avec PBC, APBC et dont les énergies ont été moyennées sur ces deux conditions.

L'utilisation d'une supercellule ajoute une erreur additionnelle dans le calcul qui est due aux effets de taille finie, comme on l'a vu dans la section (3.4).

3.6.3 Étude des effets de taille finie

Dans un premier temps, on a effectué les mêmes calculs qui ont été précédemment décrits mais en utilisant des conditions antipériodiques aux limites (APBC). Pour chaque énergie sur les 6 volumes calculés, il est possible de calculer la moyenne des énergies obtenues entre APBC et PBC. En principe, la moyenne des deux conditions permet de réduire les erreurs dues aux effets de taille finie.

On extrait à partir des équations d'état avec APBC ou celles obtenues avec les énergies moyennées entre APBC et PBC, les volumes d'équilibre et les modules de rigidité qui sont présentés dans le tableau 3.1.

Les volumes d'équilibre obtenus avec APBC 28.2 et 28.1 Å³ sont assez bons mais les modules de rigidité qui sont environ égaux à 94 GPa pour les deux calculs Monte Carlo quantique sont très éloignés de la valeur expérimentale à 35 GPa (c'est 2.7 fois plus grand que la valeur expérimentale). Par conséquent les calculs avec APBC sont sensibles aux effets de taille finie avec une importance plus grande qu'avec PBC.

Les calculs VMC et LRDMC avec les conditions périodiques moyennées donnent respectivement 71 GPa et 70 GPa pour les modules de rigidité. Alors dans notre cas, l'étude des énergies moyennées en fonction de plusieurs conditions périodiques aux limites nous ne permet pas de réduire l'erreur des effets de taille finie sur le module de rigidité

Dans un deuxième temps, on a étudié les effets de taille finie en extrapolant le comportement des énergies calculées par QMC en fonction de supercellules de 4 atomes et 32 atomes. Les valeurs extrapolées par une droite sont ajustées en fonction d'énergies obtenues à 4 et 32 atomes. Dans la figure 3.3, on a étudié le comportement des énergies obtenues au volume d'équilibre 31.8 Å³ en fonction de $1/N$ (avec N le nombre d'atome dans la supercellule) pour extrapoler la valeur d'énergie correspondante à $1/N \rightarrow 0$ (taille infinie). Afin de réduire encore les effets de taille finies, on a utilisé des méthodes externes qui sont les méthodes KZK [90] et de Chiesa [91]. On a ajouté à la figure 3.3, les valeurs d'énergie qui sont corrigés par la méthode de KZK. Pour l'instant, on va s'intéresser seulement aux corrections KZK qui produisent qualitativement les mêmes corrections quand on les compare à celles de Chiesa. On a ajusté des droites (de pointillées sur la figure 3.3) sur les énergies obtenues en faisant la moyenne des deux conditions aux limites à différentes tailles de système. Évidemment, c'est la droite KZK qui a une pente plus faible que celle sans correction, ce qui permet d'avoir une extrapolation à taille

infinie beaucoup plus précise. On remarque que seule la valeur à 32 atomes avec PBC se situe entre les valeurs extrapolées à taille infinie des droites ajustées sur les valeurs moyennées avec ou sans correction. De plus, la valeur d'énergie à 32 atomes avec PBC est corrigée par une valeur de ~ 0.001 Ha qui correspond à un ordre de grandeur plus bas que celle de ~ 0.01 Ha avec APBC. Toutes ces observations nous indiquent qu'on devrait se restreindre dorénavant aux calculs utilisant une supercellule de 32 atomes avec PBC qui sont ceux qui subissent les moins les effets de taille finie.

On extrait à partir des équations d'état avec PBC corrigées par KZK ou par la méthode de Chiesa, les volumes d'équilibre et les modules de rigidité qui sont présentés dans le tableau 3.2. Les volumes d'équilibres obtenus en VMC avec les deux méthodes de correction de taille finie donnent une valeur de 27.7 \AA^3 avec la méthode KZK et 27.8 \AA^3 avec celle de Chiesa. Ces deux valeurs sont proches de la valeur expérimentale par rapport à celle obtenue sans correction dans la section 3.6.2. Par contre en LRDMC, les volumes d'équilibres 28.1 \AA^3 et 28.2 \AA^3 sont un peu plus éloignés que celui obtenu sans correction dans la section 3.6.2. Pour le cas du module de rigidité, les méthodes externes ont toutes les deux tendance à le surestimer (2.1 fois plus grand).

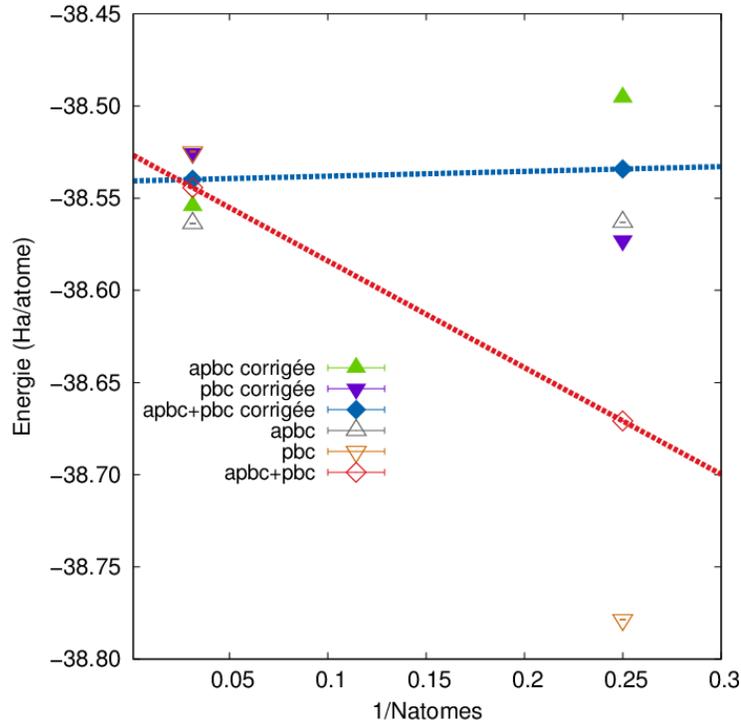
	VMC (T=0K)		LRDMC (T=0K)		Exp.
	KZK	Chiesa	KZK	Chiesa	
$V_{\text{eq}}^{32,\text{PBC}} (\text{\AA}^3)$	27.7 ± 0.1	27.8 ± 0.1	28.1 ± 0.1	28.2 ± 0.1	28.52[30]
$B^{32,\text{PBC}} (\text{GPa})$	75 ± 1	75 ± 1	73 ± 3	73 ± 3	35[51]

TABLEAU 3.2 – Paramètres structuraux obtenus par calculs VMC et LRDMC à 32 atomes avec PBC et corrigés par les méthodes KZK et de Chiesa.

3.6.4 Étude structurale de la transition de phase $\gamma - \alpha$

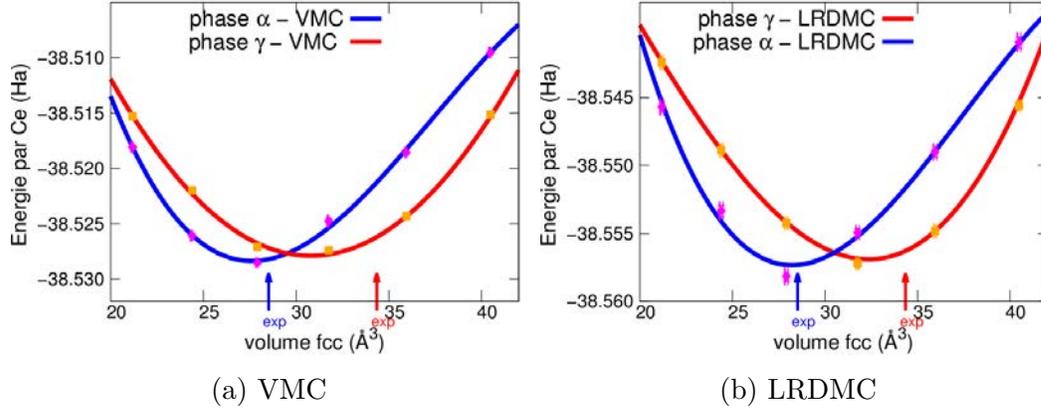
Dans l'optimisation de la fonction d'onde, il est possible de la contrôler en choisissant avec soin le paramètre Δ_t (défini dans la section 3.1.6). En effet, il est possible de contrôler la stabilité de l'optimisation ou de la perturber afin que les paramètres variationnels soient instables et se stabilisent à une énergie qui correspondrait à une autre solution. Cela est très intéressant car il serait possible d'étudier deux phases dans le même cadre numérique. En sondant le cérium à haut volume, on a découvert une nouvelle solution

FIGURE 3.3 – Extrapolation de l'énergie totale du système en fonction de la taille des supercellules non-corrigée (symbole ouvert) et corrigée (symbole plein). Des supercellules de 4 et 32 atomes ont été utilisées. Les droites de pointillées sont ajusté sur les valeurs d'énergie moyennées sur les deux conditions utilisées aux limites.



correspondante à un nouvel état électronique plus bas en énergie. Ce nouvel état a été trouvé à partir de la fonction d'onde d'une supercellule de 32 atomes avec des conditions périodiques aux limites (PBC). Or, cette solution persiste quand on abaisse le volume de la supercellule. En effectuant les calculs VMC, on observe deux équations d'état pour deux solutions distinctes pour tous les volumes calculés (fig. 3.4).

Dans le tableau 3.3, on a étudié dans un premiers temps les paramètres structuraux de ces deux équations d'état. Les volumes d'équilibre 30.8 et 32.3 (\AA^3) qui sont calculés à partir de la nouvelle solution sont assez proches de la valeur expérimentale 34.35 (\AA^3) qui correspond à la phase γ du cérium. Cette proximité nous renforce dans l'idée que cette nouvelle solution correspondrait à la phase γ . Le module de rigidité est toujours surestimé, mais le rapport entre les deux phases est reproduit. On a un adoucissement du module de


 FIGURE 3.4 – Équations d'état avec deux solutions distinctes α et γ obtenues à 32 atomes avec PBC.

rigidité de la solution QMC en allant de la phase α à γ , qui passe de 48-50 GPa à 38-45 GPa.

	VMC (T=0K)	LRDMC (T=0K)	Exp.
V_{eq}^{α} (\AA^3)	27.4 ± 0.1	28.4 ± 0.2	28.52[30]
V_{eq}^{γ} (\AA^3)	30.8 ± 0.2	32.3 ± 0.3	34.35[22]
B^{α} (GPa)	48 ± 1	50 ± 3	35[51]
B^{γ} (GPa)	38 ± 1	45 ± 3	21-24[52, 53]
V_{min} (\AA^3)	28.0 ± 0.2	28.5 ± 0.3	28.2[2]
V_{max} (\AA^3)	31.3 ± 0.3	32.7 ± 0.4	32.8[2]
δV (%)	11.7 ± 0.6	13.8 ± 1.1	15.1[2]
p_t (GPa)	-0.63 ± 0.29	-0.45 ± 0.53	0.7[2]
ΔU (meV)	13 ± 1	12 ± 3	25[2]

 TABLEAU 3.3 – Les paramètres structuraux de la phase α et γ obtenus par VMC et LRDMC à 32 atomes avec PBC qui sont comparés avec l'expérience. Les paramètres de la transition de phase α - γ sont pris de la Ref. [2] à $T = 334\text{K}$.

Dans un deuxième temps, on a étudié la transition de phase *via* la construction de Maxwell (fig. 3.5) pour déterminer la pression de transition entre les deux équations d'état. Les pressions de transition -0.63 et -0.45 GPa (VMC et LRDMC respectivement) sont en accord avec la pression de transition expérimentale extrapolée à température nulle qui serait proche de

-1 Gpa.

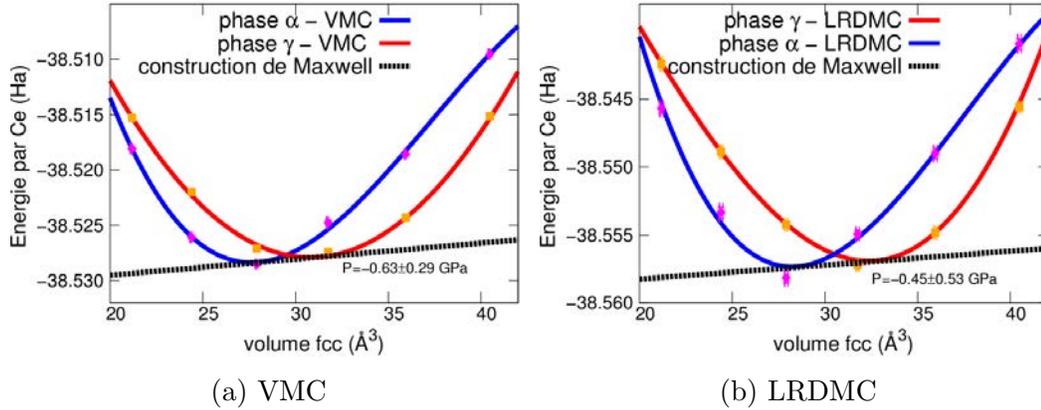


FIGURE 3.5 – Équations d'état avec deux solutions distinctes α et γ avec une droite représentant la construction de Maxwell permettant de calculer la pression de transition et les volumes minimal et maximal lors de la transition.

La différence en énergie est consistante avec celle trouvée expérimentalement en sachant qu'il n'y a pas de contribution entropique à $T = 0$ K comme on peut le voir dans la figure 3.6.

De nos équations d'état, il est possible de calculer le comportement de la pression en fonction du volume pour ensuite la comparer avec les isothermes du diagramme de Clapeyron obtenus expérimentalement (fig. 3.7) [2]. Remarquablement, on reproduit avec les résultats LRDMC des volumes critiques qui coïncident assez bien avec l'intervalle de la région de coexistence expérimentale. On retrouve alors une hystérésis entre les deux états très ressemblant avec celle qui est observée expérimentalement à température finie.

Ensuite, on peut appliquer les corrections de taille finie *via* les méthodes KZK et de Chiesa sur ces équations d'état.

FIGURE 3.6 – Graphe de l'énergie interne en fonction de la température dont les valeurs des calculs VMC et LRDMC à $T = 0$ K sont comparées avec les valeurs expérimentales à température finie [2]. Les valeurs entropiques sont rajoutées à titre d'information.

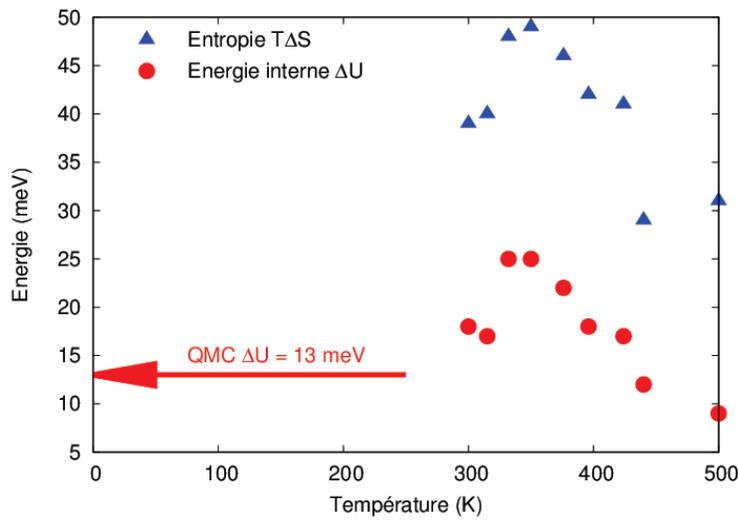
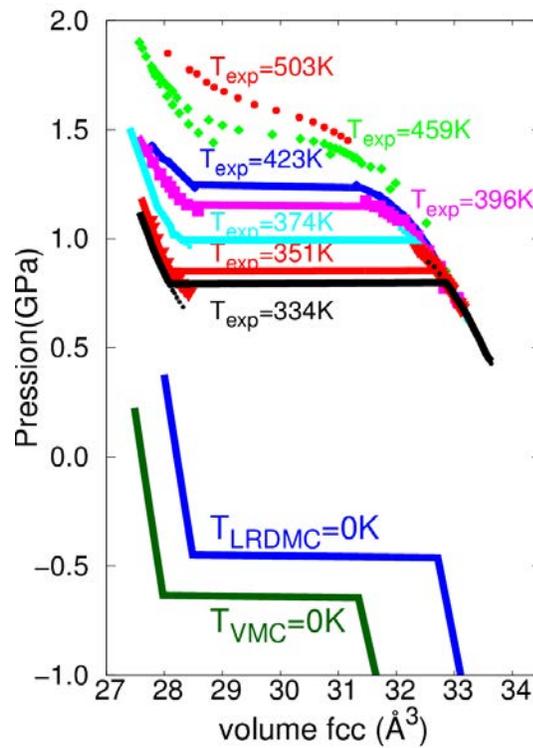


FIGURE 3.7 – Diagramme de Clapeyron obtenu par VMC et LRDMC dont les isothermes à 0 K de la pression en fonction du volume y sont reportés et ils sont comparés avec les isothermes à température finie obtenus expérimentalement.



3.6.5 Analyse de la transition de phase avec les effets de taille finie

Les paramètres structuraux obtenus en appliquant les méthodes KZK et de Chiesa sont regroupés dans le tableau 3.4. Les corrections des effets de taille finie ont tendance à baisser le volume d'équilibre de la phase γ . Par exemple pour un calcul LRDMC corrigé, on passe de 32.3 à 30.7 (\AA^3), ce qui nous éloigne de la valeur expérimentale 34.35 (\AA^3). L'origine de ce décalage dans la mauvaise direction peut être liée à la fonctionnelle approximée qui est utilisée dans les corrections externes.

	<i>VMC</i> ³² (T=0K)		<i>LRDMC</i> ³² (T=0K)		Exp.
	KZK	Chiesa	KZK	Chiesa	
V_{eq}^{α} (\AA^3)	27.7 ± 0.1	27.8 ± 0.1	28.1 ± 0.1	28.2 ± 0.1	28.52[30]
V_{eq}^{γ} (\AA^3)	29.7 ± 0.1	29.5 ± 0.1	30.7 ± 0.2	30.6 ± 0.2	34.35[22]
B^{α} (GPa)	75 ± 1	75 ± 1	73 ± 3	73 ± 3	35[51]
B^{γ} (GPa)	56 ± 1	50 ± 1	55 ± 1	55 ± 1	21-24[52, 53]
V_{min} (\AA^3)	28.6 ± 0.2	28.6 ± 0.2	29.0 ± 0.2	28.9 ± 0.2	28.2[2]
V_{max} (\AA^3)	30.9 ± 0.3	30.9 ± 0.3	31.9 ± 0.3	31.9 ± 0.3	32.8[2]
δV (%)	7.8 ± 0.4	7.8 ± 0.4	9.8 ± 0.7	9.9 ± 0.7	15.1 [2]
p_t (GPa)	-2.28 ± 0.42	-2.16 ± 0.41	-2.12 ± 0.55	-1.98 ± 0.55	0.7[2]
ΔU (meV)	33 ± 1	31 ± 1	39 ± 2	37 ± 2	25[2]

TABLEAU 3.4 – Les paramètres structuraux de la phase α et γ obtenus par VMC et LRDMC qui sont corrigés par la méthode KZK. Ils sont ensuite comparés avec l'expérience. Les paramètres de la transition de phase $\gamma - \alpha$ sont pris de la Ref. [2] à $T = 334\text{K}$.

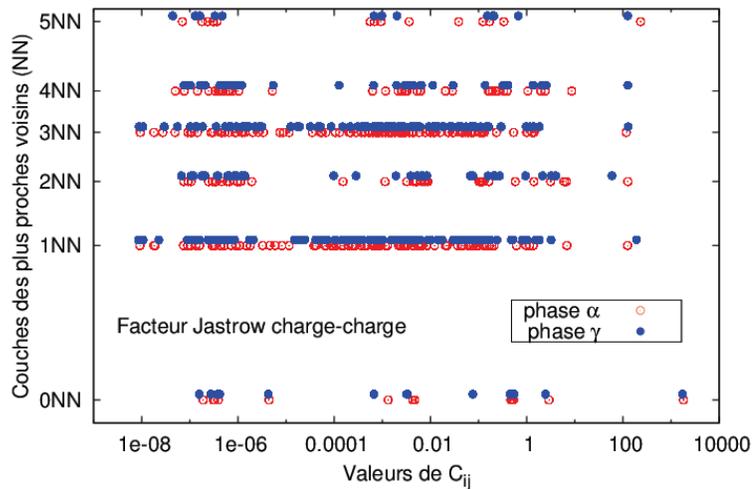
Néanmoins les valeurs obtenues avec une supercellule de 32 atomes avec PBC sans correction sont proches des valeurs expérimentales et donc cela permet d'avoir une base concrète avant une étude de la structure électronique. La transition de phase $\gamma - \alpha$ est alors aussi bien reproduite au niveau structurale mais il reste à la comprendre au niveau électronique.

3.7 Étude électronique de la transition $\gamma - \alpha$ du cérium

3.7.1 Analyse du facteur de Jastrow

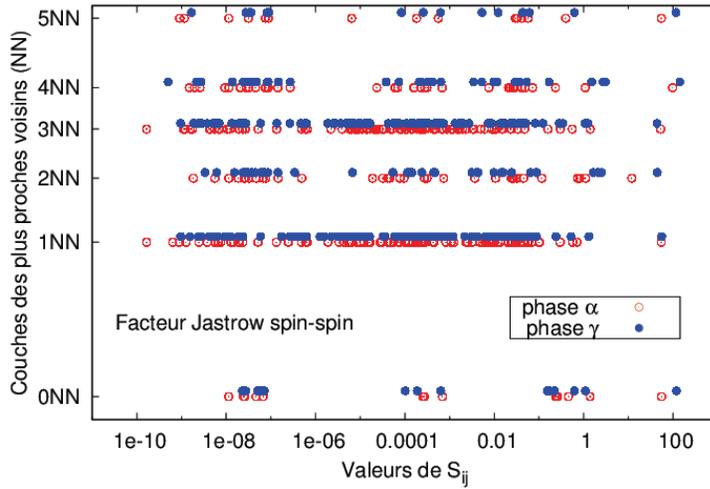
Pour comprendre la transition qu'on observe en QMC, on va étudier la fonction d'onde JSD à N corps. Dans un premier temps, on va s'intéresser au facteur de Jastrow qui est le terme qui permet de prendre en compte les effets à N corps et tout particulièrement le terme à trois corps. Ce terme permet de prendre en compte explicitement les interactions électron-électron (l'éq. (3.19) à la page 100). Les interactions charge-charge sont formulées *via* la matrice C_{lm}^{ij} où ses paramètres variationnels sont reportés dans le graphe 3.8 en fonction des couches atomiques des énièmes plus proches voisins. On ne remarque aucune différence notable entre les deux phases. Aucune signature d'une variation d'une localisation de charge n'est observée. On n'observe alors aucune suppression d'une double occupation dans la phase γ , ce qui montre que l'image de la transition de Mott $\gamma - \alpha$ devrait être écartée

FIGURE 3.8 – Les paramètres du facteur de Jastrow charge-charge C_{lm} (éq. 3.20) sont représentés par des valeurs absolues logarithmiques et distribués sur différentes distances ion-ion. Les distances sont reportées pour les intrasites par la rangé "0N", les plus proches voisins par "1N", les seconds plus proches voisins dans "2N" et ainsi de suite. Ce sont les paramètres des phases α et γ au volume 31.73 \AA^3 .



La matrice S_{lm}^{ij} du facteur de Jastrow à trois corps traite les interactions spin-spin où ses valeurs propres sont représentées dans la figure 3.9. Comme dans le cas de la matrice des interactions charge-charge, il n'y pas de différences importantes entre les paramètres des deux phases.

FIGURE 3.9 – Les paramètres du facteur de Jastrow spin-spin S_{lm} (éq. 3.20) sont représentés de la même manière que ceux de C_{lm}



Ensuite, les corrélations spin-spin locales sont les mêmes dans les deux phases comme le montre les figures 3.10a pour le calcul VMC et 3.10b pour le calcul LRDMC. Les deux phases ont toutes les deux des fluctuations locales de type antiferromagnétique à courte portée mais aucun ordre à longue portée n'est observé : c'est une confirmation de la présence d'état singulet à $T = 0$ K et donc en accord avec le modèle Kondo pour les interactions spin-spin.

Si l'information de la différence électronique entre les deux phases ne se trouve pas dans la facteur de Jastrow, il ne reste que le déterminant de Slater à étudier. Pour comprendre si la différence entre les deux phases est vraiment liée à une modification des orbitales moléculaires de la partie de Slater, nous allons étudier les densités de charge des fonctions d'onde à N corps obtenues sans et avec le facteur de Jastrow. Cette analyse est précisée dans la section suivante.

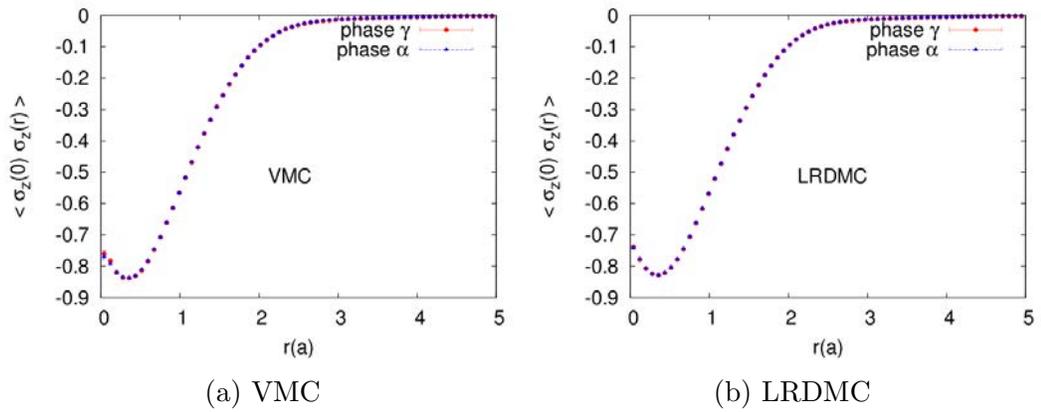


FIGURE 3.10 – Les fonctions radiales des corrélations spin-spin dans les phases α et γ obtenues par VMC (a) and LRDMC (b) pour une supercellule de 32 atomes avec des conditions périodiques aux limites.

3.7.2 Analyse de la densité de charge

La densité de charge de la fonction d'onde JSD à N corps est définie de la façon suivante :

$$\rho^{N \text{ corps}} = \langle JSD | \hat{\rho} | JSD \rangle \quad (3.68)$$

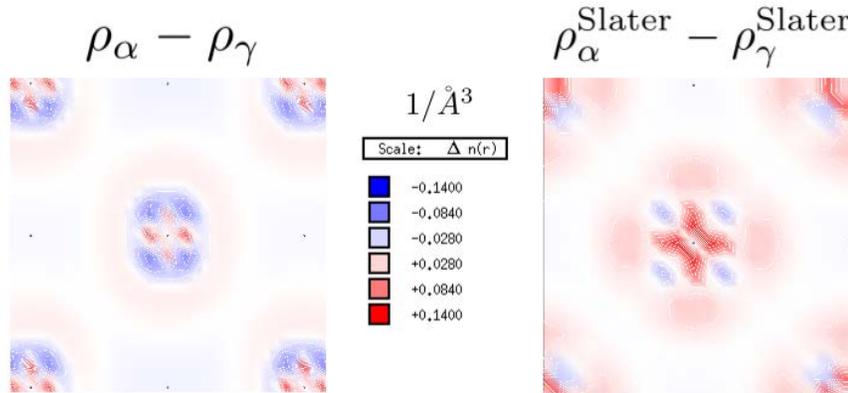
et la densité de charge du déterminant de Slater SD par

$$\rho^{\text{SD}} = \langle SD | \hat{\rho} | SD \rangle \quad (3.69)$$

où la fonction $|SD\rangle$ est gelée à celle obtenue par minimisation de l'énergie QMC avec la fonction $|JSD\rangle$.

Les différences de charges $\rho_{\alpha}^{N \text{ corps}} - \rho_{\gamma}^{N \text{ corps}}$ et $\rho_{\alpha}^{\text{SD}} - \rho_{\gamma}^{\text{SD}}$, sont représentées dans la figure (3.11). La différence de charge dans le déterminant de Slater montre un contour très proche de celui de la différence de charge de la densité JSD à N corps avec des lobes rouges (excès d'électrons dans la phase α) pointant dans les axes x et y et bleus (excès d'électrons dans la phase γ) pointant dans les diagonales du plan xy. C'est une différence électronique très importante qui serait due à un réarrangement de la structure électronique de la partie du déterminant de Slater et qui serait conduite par les corrélations dynamiques des électrons inscrites dans le facteur de Jastrow pendant l'optimisation de l'énergie. La présence de lobes nous renseigne sur le fait qu'elle est principalement due à un changement dans la distribution de charge angulaire.

FIGURE 3.11 – Différences de densité de charge pour la fonction d'onde JSD (gauche) et pour le déterminant de Slater (droite).



Pour pouvoir étudier le changement électronique qui a lieu entre les deux phases α et γ , il faudrait analyser le déterminant de Slater qui est développé selon des orbitales moléculaires dans une supercellule, ce qui ne permet pas d'avoir une image claire et optimale de la transition. On a alors utilisé une méthode de plongement ("embedding") afin de pallier à ce problème. La signification mathématique de cette méthode est de dissocier un espace qui est inclus dans un autre. Dans notre cas, on dissocie une partie centrée sur l'atome et une partie qu'on appelle l'univers afin d'avoir un déterminant de Slater qui serait développé sur une base atomique réduite autour d'un atome. Cette base atomique minimale pourrait avoir une interprétation physique beaucoup plus claire que celle des orbitales moléculaires.

3.7.3 La méthode du plongement "embedding scheme"

Notre méthode du plongement ("embedding scheme" en anglais) est inspirée par l'algorithme du groupe de renormalisation de la matrice densité (DMRG) [93] qui permet d'optimiser la description du système en réduisant la dimension M_A de sa base. Cette méthode a fait l'objet d'un article soumis dans le journal "The Journal of Chemical Physics" et qui sera présenté sous l'intitulé "Density matrix embedding scheme for optimal atomic basis set construction in correlated calculations" à la fin de ce chapitre.

Cette méthode de plongement permet de réduire systématiquement les dimensions de la base atomique en produisant des orbitales atomiques naturelles (ANO) comme états propres d'une matrice densité appropriée. Les ANO de cette méthode sont représentées par une base orthonormale et sont définies comme étant les orbitales hybrides généralisées dont l'appellation provient de la contraction d'orbitales atomiques non-orthogonales.

L'idée en mécanique quantique de réduire la dimension de la base d'une partie du système (A) en interaction avec l'environnement (B) prend comme source le concept d'enchevêtrement quantique [94].

Dans l'approche DMRG, on représente A (B) avec un ensemble d'états orthogonaux M_A (M_B) qui ont pour indice i (j) et dont la fonction d'onde de l'univers $U = A \cup B$ est exprimée de la façon suivante :

$$|U\rangle = \sum_{i=1, j=1}^{M_A, M_B} \psi_{ij} |i \otimes j\rangle \quad (3.70)$$

Dans son article [93], White a montré qu'on peut décrire l'univers en utilisant seulement quelques états $p \ll M_A$ du système inclus dans l'univers qui sont obtenus en utilisant les vecteurs propres de p correspondants aux valeurs propres les plus grandes de la matrice densité :

$$D_{ii'} = \sum_j \psi_{ij}^* \psi_{i'j} \quad (3.71)$$

Les orbitales moléculaires utilisées dans la fonction d'onde JSD de l'éq.(3.16) sont formulées par

$$\psi_i^{MO}(\mathbf{r}) = \sum_j^{M_A \times N_{\text{atomes}}} \mu_{ij} \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}), \quad (3.72)$$

Les orbitales QMC moléculaires $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ sont optimisées dans une base localisée finie où chaque élément $\chi_i^{det}(\mathbf{r})$ est défini autour d'une position atomique \mathbf{R}_i . $\chi_i^{det}(\mathbf{r})$ peut être développée en termes de simples orbitales de type Slater STO ou de type gaussienne GTO. Nous avons déterminé la contraction optimale dans ce qui suit, en partant du développement d'une base large contractée quand chaque $\chi_i^{det}(\mathbf{r})$ contient seulement une simple orbitale atomique GTO ou STO. Par la suite, on a choisi de considérer toutes les fonctions de cette section comme réelles pour une description claire et simple de cette méthode.

Le projecteur gauche sur un simple atome est défini de la façon suivante :

$$U_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \psi_i^{\text{proj}}(\mathbf{r}) \psi_i^{MO}(\mathbf{r}'). \quad (3.73)$$

Ce terme décrit l'état correspondant au système (atome sélectionné) plus l'environnement (tous les atomes) dans l'éq. (3.70), où maintenant les indices du système A et l'environnement B sont remplacés respectivement par les positions \mathbf{r} et \mathbf{r}' .

Les orbitales moléculaires projetées sur un atome ψ_i^{proj} et les orbitales moléculaires de l'environnement $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ sont invariantes pour toute transformation unitaire :

$$\psi_i^{\text{proj}} \rightarrow \sum_j U_{i,j} \psi_j^{\text{proj}} \psi_i^{MO} \rightarrow \sum_j U_{i,j} \psi_j^{MO}, \quad (3.74)$$

permettant donc de définir une métrique significative dans l'espace des déterminants de Slater qui est définie dans l'espace des fonctions appariées $\mathcal{R}^3 \times \mathcal{R}^3$. Alors, la distance à N corps est définie dans l'espace de Hilbert \mathcal{R}^{3N} .

Dans notre méthode du plongement, la réduction de la base est obtenue en développant les orbitales moléculaires $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ sur une base atomique et considérant seulement dans ψ_i^{proj} , les composantes se référant à l'atome choisi. Nous déterminons alors les "meilleures" orbitales atomiques $\phi_i^{ANO}(\mathbf{r})$ représentant la fonction projetée $\sum_{i=1}^p \phi_i^{ANO}(\mathbf{r}) \bar{\psi}_i(\mathbf{r}')$ dans un espace optimal réduit. $\phi_i^{ANO}(\mathbf{r})$ représentent les ANOs centrées sur l'atome référence avec seulement $p \ll M_A$. $\bar{\psi}_i(\mathbf{r}')$ sont les orbitales moléculaires auxiliaires étendues sur toute la cellule. Pour déterminer cela, on peut utiliser la décomposition de Schmidt à travers la minimisation de la distance euclidienne entre la fonction d'onde tronquée et celle projetée. Cette minimisation

est équivalente à la diagonalisation du noyau de la matrice densité définie par analogie à l'éq. (3.71), comme :

$$D_{proj}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{r}}) = \int d\mathbf{r}' U_{proj}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U_{proj}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{r}') \quad (3.75)$$

Les valeurs propres correspondantes ω_i peut être reliées aux occupations ANOs et leurs réactivités chimiques.

La base atomique primitive $\chi_i^{\det}(\mathbf{r})$ n'est pas contrainte par une quelconque condition d'orthogonalisation mais dont la matrice de recouvrement est la suivante :

$$s_{ij} = \langle \chi_i^{\det} | \chi_j^{\det} \rangle \quad (3.76)$$

qui est une matrice arbitraire définie positive. Néanmoins, les coefficients μ_{ij} peut être déterminés par la même façon que ceux des orbitales moléculaires qui sont maintenues orthonormales.

$$\langle \psi_i^{MO} | \psi_j^{MO} \rangle = \delta_{ij}, \quad (3.77)$$

dont on a $\mu s \mu^\dagger = \mathcal{I}$. On réécrit ensuite le terme de l'éq. 3.73 par le développement de la base atomique choisie :

$$U_{proj}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{i|\mathbf{R}_i=\mathbf{R}} \sum_j \mu_{ki} \mu_{kj} \chi_i^{\det}(\mathbf{r}) \chi_j^{\det}(\mathbf{r}') \quad (3.78)$$

On peut réduire l'éq. 3.78 en la réécrivant en termes de matrice λ :

$$U_{proj}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{ij} \lambda_{ij} \chi_i^{\det}(\mathbf{r}) \chi_j^{\det}(\mathbf{r}') \quad (3.79)$$

où on a $\lambda_{ij} = [\mu^\dagger \mu]_{ij}$ si les orbitales $\chi_i^{\det}(\mathbf{r})$ sont telles que $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}$. On obtient $\lambda_{ij} = 0$ si $\mathbf{R}_i \neq \mathbf{R}$ alors que les colonnes j se retrouvent dans toutes les bases atomiques.

On emploie la décomposition de Schmidt de l'éq. 3.78 dans un espace tronqué qui est étendu par p termes, comme :

$$\bar{U}_{proj}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^p \phi_i^{ANO}(\mathbf{r}) \bar{\psi}_i(\mathbf{r}') \quad (3.80)$$

Pour trouver les meilleurs ANOs, on minimise la distance euclidienne $d = |U_{\text{proj}} - \bar{U}_{\text{proj}}|$ entre la fonction originale et tronquée. Ces fonctions sont définies dans $\mathcal{R}^3 \times \mathcal{R}^3$ telles que :

$$d^2 = |U_{\text{proj}}|^2 - 2 \sum_k \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' U_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \bar{\psi}_k(\mathbf{r}') + \sum_k \int d\mathbf{r} \bar{\psi}_k^2(\mathbf{r}) \quad (3.81)$$

où $|U_{\text{proj}}|^2 = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' U_{\text{proj}}^2$ et on suppose que les orbitales atomiques sont orthonormales. Cette hypothèse est sans perte de généralité car quelle que soit la solution du minimum, on peut toujours orthogonaliser les ANOs correspondantes.

On peut alors prendre la variation de toutes les fonctions $\bar{\psi}(\mathbf{r})$ non-contraintes possibles et montre que la condition de stabilité $\frac{\delta d^2}{\delta \bar{\psi}_k(\mathbf{r})}$ implique :

$$\bar{\psi}_k(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' U_{\text{proj}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}') \quad (3.82)$$

En remplaçant l'éq. (3.81) dans l'éq. (3.82), on obtient :

$$d^2 = |U_{\text{proj}}|^2 - \sum_k \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' D_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}') \quad (3.83)$$

où D_{proj} est la matrice densité qu'on définit dans l'éq. 3.75. Pour minimiser d^2 on a besoin de maximiser la forme quadratique impliquant D_{proj} avec la contrainte que les orbitales $\phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r})$ soient orthonormales. Par les propriétés minimum/maximum des opérateurs symétriques (la matrice densité est définie positive), il est clair que d^2 est minimisée quand les orbitales ANO optimales coïncident avec les vecteurs propres p de la matrice densité avec les valeurs propres maximales ω_i . De plus, toutes les valeurs propres ω_i doivent être positives et les vecteurs correspondants sont évidemment une base orthonormée d'états, ce qui est en accord avec l'hypothèse introduite.

De l'éq. 3.75, la matrice densité "kernel" peut être exprimée en termes de base atomique $\{\chi_i^{\text{det}}\}$ restreint autour d'un atome donné à la position $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}$. Donc, les ANOs optimales peuvent être développées dans la même base locale :

$$\phi_i^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) = \sum_{j|\mathbf{R}_j=\mathbf{R}} \bar{\mu}_{ij} \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}) \quad (3.84)$$

Dans la base non-orthogonale finie $\{\chi_j^{\text{det}}\}$, on a l'équation des valeurs propres généralisées :

$$[(\lambda s \lambda^\dagger) s]_{ij} \bar{\mu}_{kj} = \omega_i \bar{\mu}_{ki} \quad (3.85)$$

où la matrice rectangulaire λ a été définie dans l'éq. (3.79). L'éq. (3.85) peut être résolue par des routines standard d'algèbre linéaire, en considérant la matrice de recouvrement s définie comme symétrique et positive. Après diagonalisation, les coefficients des vecteurs propres satisfont la condition requise d'orthogonalité $\bar{\mu} s \bar{\mu}^\dagger = \mathcal{I}$. L'erreur de troncature, c'est-à-dire la distance résiduelle est $d^2 = |U_{\text{proj}}|^2 - \sum_{i=1}^p \omega_i$.

Cette méthode nous permettra ensuite d'étudier l'information physique des états atomiques représentatifs du système inclus dans son environnement et de leur interaction. Les meilleures ANO sont des orbitales hybrides qui sont développées sur une base des moments angulaires et elles peuvent prendre en compte l'hybridation chimique qui n'est pas triviale. Par exemple, le champ cristallin des solides est automatiquement pris en compte dans cette approche.

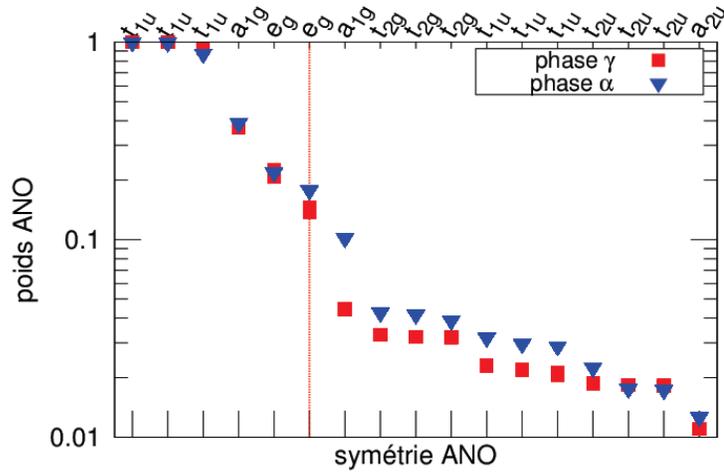
3.7.4 Le poids et l'étendue des orbitales hybrides

En appliquant la méthode de plongement au déterminant de Slater issu de l'optimisation QMC de la fonction $|JSD\rangle$, on obtient les "meilleurs" orbitales atomiques (ANO) qui le décrivent.

On peut ensuite étudier les valeurs propres (ou poids) ω_i de chaque ANO dans l'ordre croissant, donc de la valeur la plus grande à la plus petite dans la figure (3.12). On retrouve alors une hiérarchie dans les ANO dont les 6 premières orbitales correspondraient aux 6 orbitales remplies par les 12 électrons du système centré sur un atome. Or, seules les 4 premières orbitales (3 t_{1u} et 1 a_{1g}) ont un poids qui est proche de 1. Ensuite on remarque dans les orbitales ayant un poids plus petit qu'une différence notable entre différents états atomiques dont les orbitales a_{1g} de type s , e_g et t_{2g} de type d et t_{1u} , t_{2u} et a_{2u} de type f . On sait que dans les calculs de la structure de bande (par ex. la DFT), toutes ces orbitales ont des poids proches du niveau de Fermi et elles sont très proches en énergie. Dans notre approche du plongement, on remarque que toutes ces orbitales contribuent à la fonction d'onde totale avec des poids ω_i similaires. La principale différence qu'on remarque entre les poids est que celui de l'orbitale a_{1g} (ayant un caractère $6s$) qui est relié

à un changement dans l'occupation atomique et donc la nature de la liaison entre atomes voisins est différente.

FIGURE 3.12 – Graphe des poids ω_i des 17 premières orbitales ANO les plus hautes en valeur qui ont été calculées par la méthode du plongement. Ils sont dérivés du déterminant de Slater pour deux fonctions d'onde qui représentent la phase α (les triangles bleus) et la phase γ (les carrés rouges) et qui ont été obtenus au volume 31.7 \AA^3 . La ligne verticale rouge indique une occupation de type "couche fermée" (c'est le cas pour des atomes faiblement liés entre eux) pour les 12 électrons calculés explicitement en QMC.



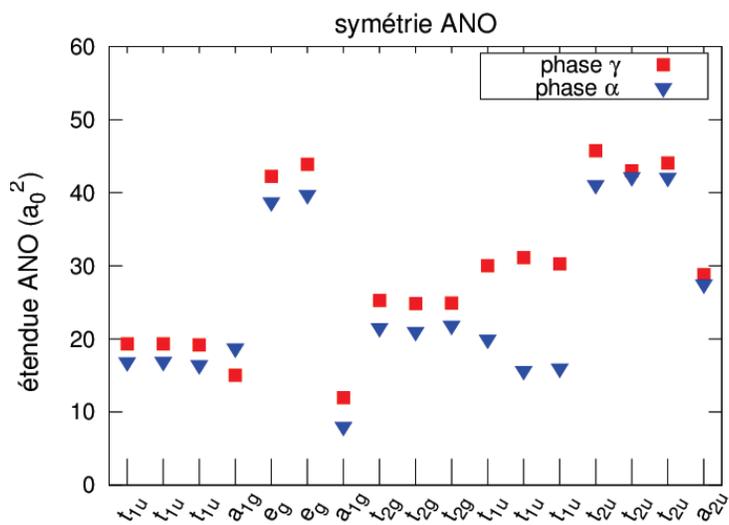
Avec la base des orbitales ANO, on peut définir l'étendue de ces orbitales de la façon suivante :

$$\Sigma^k = \langle \phi_k^{ANO} | r^2 | \phi_k^{ANO} \rangle - |\langle \phi_k^{ANO} | \mathbf{r} | \phi_k^{ANO} \rangle|^2 \quad (3.86)$$

On obtient ensuite le graphe (3.13) où on garde comme abscisse la même disposition des orbitales ANO que dans le graphe des poids. La différence la plus significative est la variation des étendues des orbitales t_{1u} qui a une combinaison linéaire de symétries atomiques p et f . On peut en déduire que les corrélations des orbitales t_{1u} sont clairement différentes.

Ensuite, pour étudier et quantifier ces corrélations, il est préférable de calculer des termes qui ont une signification dans des modèles électroniques comme par exemple le U du modèle de Hubbard.

FIGURE 3.13 – L'étendue des orbitales est décrite dans ce graphe de la même manière que pour les poids du graphe (3.12).



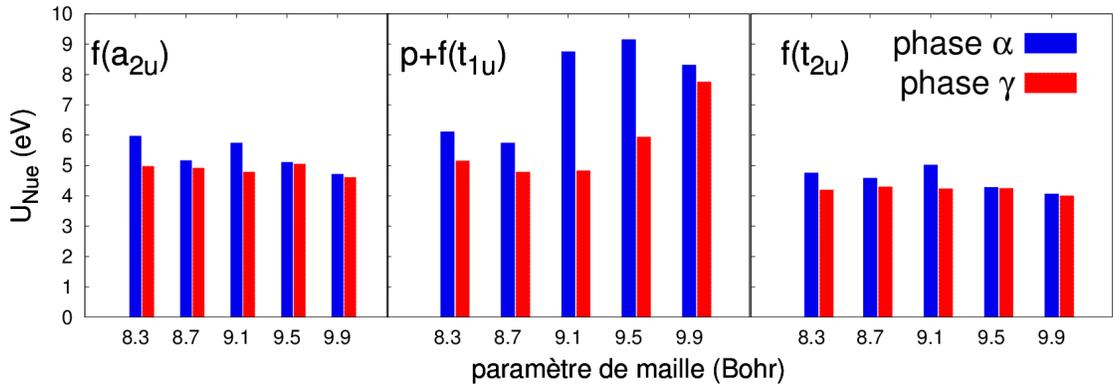
3.7.5 La répulsion coulombienne et le terme d'échange

Il est possible de calculer un terme de Hubbard à partir des orbitales ANO par la définition d'un terme de répulsion de Hubbard locale :

$$U_{nu}^k = \left\langle \phi_k^{ANO} \phi_k^{ANO} \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \phi_k^{ANO} \phi_k^{ANO} \right\rangle \quad (3.87)$$

En accord avec les observations réalisées dans la figure (3.13), la différence principale qu'on aperçoit, dans la fig. 3.15, est sur les orbitales ayant des états atomiques t_{1u} (à volume fixé) et contrairement à ce qu'on s'attendait, c'est la phase α qui a les valeurs de U les plus grandes par rapport à celles de γ . Cela est contre-intuitif par rapport aux modèles théoriques élaborés sur le cérium où la phase α est considérée comme la phase la moins corrélée par rapport à la phase γ qui possède un pic de quasi-particules plus petit au niveau de Fermi dans les études de spectroscopie de photoémission [3].

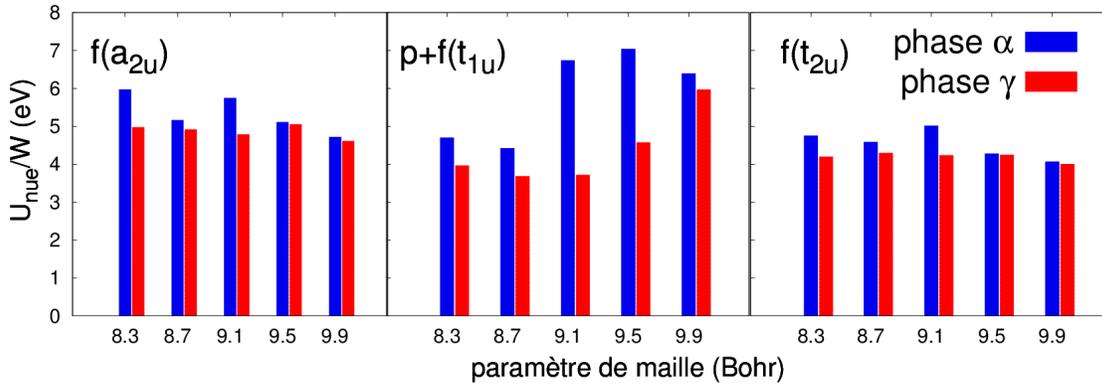
FIGURE 3.14 – Répulsion de Coulomb locale calculée (α et γ) à partir de la base ANO de symétries a_{2u} , t_{1u} et a_{2u} qui contiennent des composantes f .



On a déterminé les largeurs de bandes correspondantes par une simple calcul DFT LDA où la densité d'états nous donne les valeurs suivantes : $W = 1.3$ pour t_{1u} , $W = 1.0$ pour t_{2u} et $W = 1.0$ pour a_{2u} qui ont été calculées à volume fixé (9.5 Bohr). Les valeurs du terme de Hubbard local qui sont normalisées par les largeurs de bande DFT, sont représentées dans la figure (3.15). Ce sont les valeurs de U_{nu}/W ayant une symétrie t_{1u} qui subissent un abaissement et donc les rapprochent de celles des autres orbitales de type f . Cette observation est à prendre avec précaution, car on utilise la DFT dont

la précision sur les largeurs de bande est restreinte à une étude qualitative entre les différentes orbitales f .

FIGURE 3.15 – Répulsion de Coulomb locale normalisée par des largeurs de bandes calculées par DFT-LDA.



Il est intéressant de se souvenir qu'une étude spectroscopique est réalisée sur deux volumes différents pour les phases α et γ dont la première citée subit un effondrement de volume de l'ordre de 15 % : on a donc un rapport U/W qui est plus important pour la phase γ . Dans notre analyse, les deux phases peuvent être étudiées au même volume où deux solutions distinctes sont trouvées. Cette possibilité permet de révéler un important effet de la forte corrélation des électrons f : la phase γ gagne en énergie par rapport à la phase α en réduisant la répulsion coulombienne de la couche t_{1u} , dans la région à haut volume où les corrélations sont plus fortes entre les deux phases.

Dans notre étude, on montre que la répulsion électronique varie de façon non négligeable avec le volume, ce qui n'est pas pris en compte dans des modèles et des approches numériques utilisant le terme de Hubbard.

3.7.6 Les densités électroniques

Le fait d'avoir une base réduite d'orbitales ANO, nous permet d'étudier la différence de densité entre les deux phases en partant de la projection des densités du déterminant de Slater.

On a la différence de densité définie de la manière suivante :

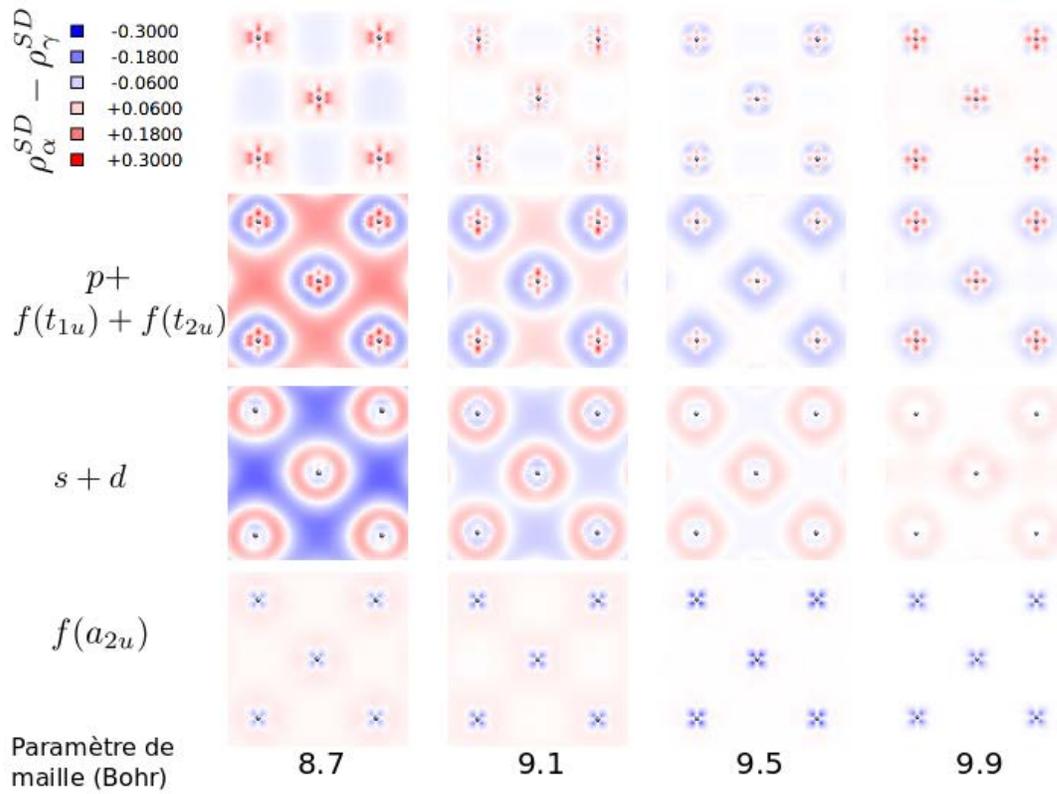
$$\rho_i^{SD} = \sum_j \{\rho_\alpha^{SD} - \rho_\gamma^{SD}\}_{ij} \quad (3.88)$$

avec les densités électroniques projetées $\{\rho^{SD}\}_{ij} = \langle P_i \psi^{SD} | \hat{\rho} | P_j \psi^{SD} \rangle$, où $i = \{s + d, p + f(t_{1u}) + f(t_{2u}), f(a_{2u})\}$.

Les différences des densités projetées $(\rho_\alpha - \rho_\gamma)$ sont tracées dans la figure 3.16 pour des contours xy à $z = 0$ pour le cas $i = \{s + d, p + f(t_{1u}) + f(t_{2u})\}$. Alors que pour le cas $i = f(a_{2u})$, c'est un contour xy avec $z = (1/\Delta_a) \times a$ où a le paramètre de maille et Δ_a le pas de discrétisation de la maille cubique à faces centrées.

On retrouve les lobes bleus et rouges dans les contours des différences de densités de type f ($i = \{p + f(t_{1u}) + f(t_{2u})\}$) qui ont été observés dans celui du déterminant de Slater. De plus les lobes rouges sont sans aucun doute dues aux orbitales $p + f(t_{1u}) + f(t_{2u})$, leurs significations seraient reliées à des lobes qui sont plus localisés dans la phase α . Cela rejoint les observations qu'on a effectué sur les étendues et les termes de Hubbard locaux des orbitales ANO de type f . Pour les densités de charge interstitielles, elles sont évidemment dues aux électrons de conduction s et d . La différence de charge interstitielle varie en fonction du volume, on a alors une liaison de moins en moins forte en augmentant le volume.

FIGURE 3.16 – Différences de densité de charge du déterminant de Slater et de celles obtenues par projections sur les composantes angulaires des orbitales de la base.



3.7.7 Les occupations des orbitales naturelles atomiques (ANO) de type f

On définit tout d'abord le projecteur atomique suivant :

$$\hat{P}_{at}^{lm} = \sum_{j \in lm, \in \mathbf{R}, z > z_{min}} |\phi_i\rangle S_{ij}^{-1} \langle \phi_j| \quad (3.89)$$

où z_{min} est la valeur de l'exposant de coupure qui est choisie pour avoir une occupation totale qui est égale au nombre pseudo-atomique (12), ensuite la densité de charge atomique correspondante est formulée par

$$\hat{\rho}_{at} = \hat{P}_{at}^{lm} \hat{\rho} \hat{P}_{at}^{lm} \quad (3.90)$$

et donc l'occupation avec lm fixé est calculée de la manière suivante :

$$n_{lm} = \text{Tr} [\hat{\rho}_{at}] \quad (3.91)$$

On obtient $n_f = 0.8$ pour la phase α et $n_f = 0.78$ pour la phase γ (les deux phases sont étudiées ici avec un paramètre de maille de 9.5 Bohr) alors que dans l'étude de Rueff *et al*, ils obtiennent $n_f = 0.81$ pour la phase α et $n_f = 0.97$ pour la phase gamma. On a donc une très bonne correspondance pour la phase α et une moins bonne pour la phase γ . Ensuite, on a étudié l'occupation des deux phases en fonction de différents moments angulaires de l'orbitale atomique f , dans le tableau 3.5. Contrairement à la DFT+U, les solutions QMC ne proposent pas de polarisation sur une seule orbitale f_{xyz} mais une distribution analogue aux calculs DFT-LDA et DFT-GGA qui est répartie sur toutes les orbitales de moments angulaires différents.

n_{f_x}	z^3	xz^2	yz^2	$z(x^2 - y^2)$	xyz	$x(x^2 - 3y^2)$	$y(3x^2 - y^2)$
QMC(α)	0.150	0.068	0.044	0.018	0.365	0.078	0.078
QMC(γ)	0.126	0.052	0.042	0.010	0.408	0.072	0.072
GGA	0.226	0.110	0.110	0.040	0.382	0.156	0.156
LDA+U(ferro)	0.010	0.007	0.007	0.004	0.989	0.008	0.008

TABLEAU 3.5 – Occupations des orbitales f atomiques obtenues par QMC à 9.5 Bohr ($V = 31.8 \text{ \AA}^3$) et à 0 K. Elles sont comparées avec celles de la DFT. L'indice x correspond à un moment angulaire formulé en fonction des harmoniques sphériques réelles.

À titre de comparaison, les occupations DMFT de différents types de caractères orbitales f obtenues dans la thèse de Bieder [6] sont regroupées dans le tableau 3.6 pour deux volumes qui correspondraient à la phase α (27.9 Å³) et γ (31.8 Å³). En DMFT, l'occupation $n_f = 1.0$ est cohérente avec celle de Rueff *et al* pour la phase γ mais elle varie faiblement entre les volumes d'équilibre 27.9 Å³ et 31.8 Å³. Les orbitales de types atomiques xyz , z^3 et $z(x^2 - y^2)$ sont respectivement reliées aux orbitales dues à la levée de dégénérescence du champ cristallin a_{2u} , t_{1u} et t_{2u} tandis que les autres orbitales atomiques se combinent entre elles pour obtenir les deux dernières t_{1u} et les deux dernières t_{2u} . La DMFT présente une distribution analogue aux calculs QMC, DFT-LDA et DFT-GGA qui est répartie sur toutes les orbitales de caractères f différents. On observe que nos valeurs d'occupation QMC de l'orbitale f_{xyz} sont plus larges que celles de la DMFT de l'orbitale a_{2u} . Par contre, les orbitales t_{1u} et t_{2u} obtenues par calcul DMFT ont des occupations analogues à celles de nos calculs QMC.

	$t_{2u}(\times 3)$	$t_{1u}(\times 3)$	$a_{2u}(\times 1)$
DMFT(α) (27.9 Å ³)	0.060	0.174	0.270
DMFT(γ) (31.8 Å ³)	0.124	0.150	0.182

TABLEAU 3.6 – Occupations des trois niveaux dégénérés des orbitales f obtenues par DMFT [6] à 9.1 et 9.5 Bohr et à 400K. La dégénérescence est entre parenthèse. Les valeurs reportées sont pour une seule composante.

3.8 Conclusion

Pour mettre en perspectives notre analyse structurale, on peut comparer nos valeurs QMC par rapport à celles obtenues avec d'autres méthodes numériques qui ont été discutées dans le chapitre 1. Ces valeurs sont présentées et comparées dans le tableau 3.7. On observe tout d'abord que les volumes d'équilibre sont assez bien décrits en QMC et en DFT-DMFT [95, 10] et à un niveau moins précis pour les modules de rigidités.

On remarque ensuite que c'est le volume relatif effondré ($\delta V(\%)$) qui est le plus dur à reproduire car il est très sensible à la nature de la transition (pour l'expérience, c'est clairement du premier ordre [2]) et de la précision de sa description théorique. Par exemple, la DFT-SIC [7] et la DFT-RPA [8] (les méthodes DFT corrigées) ont tendance à surestimer ce volume relatif alors que les méthodes comme l'approximation de Gutzwiller et la DMFT (les paramétrisations explicites du terme de Hubbard U) avec une répulsion de Hubbard de $U = 6$ eV produisent un croisement au lieu d'une transition du premier ordre, ce qui correspond à un δV inexistant. Le croisement dans le calcul LDA-GA[9] n'est observé que dans le cas où les interactions spin orbite sont prises en compte alors qu'on observe effectivement une transition du premier ordre en QMC sans couplage spin-orbite. L'idée derrière le croisement de la LDA-GA est que le cérium se trouve dans un régime critique à température nulle et qu'il existerait une transition à partir d'une certaine température critique non-nulle. Nos résultats QMC se situent entre les méthodes DFT corrigées et les paramétrisations explicites du terme de Hubbard U en étant en faveur d'une transition de première ordre à 0K avec δV , V_{\min} , et V_{\max} en accord avec les résultats expérimentaux.

	VMC	LRDMC	DFT-SIC[7]	DFT-RPA[8]	DFT-GA[9]	DFT+DMFT	exp
V_{eq}^{α} (Å ³)	27.4±0.1	28.4±0.2	24.7	22	27.5, 28.9	28.36 ($T = 100\text{K}$)[10]	28.52[30]
V_{eq}^{γ} (Å ³)	30.8±0.2	32.3±0.3	32.6	32	-, -	32.58 ($T = 273\text{K}$)[95]	34.35[22]
B^{α} (GPa)	48±1	50±3	48.4	137	49, 45	31 ($T = 100\text{K}$)[10]	35[51]
B^{γ} (GPa)	38±1	45±3	31.0	55	-, -	36 ($T = 273\text{K}$)[95]	21-24[52, 53]
δV (%)	11.7±0.6	13.7±1.1	28	37	-, croisement	croisement ($T \geq 300\text{K}$)[10]	15.1 ($T = 334\text{K}$)[2]
p_t (GPa)	-0.63±0.29	-0.45±0.53	-0.1	-0.74	-, -2.1	≈ -1 ($T = 300\text{K}$)[10]	0.7 ($T = 334\text{K}$)[2]
ΔU (meV)	13±1	12±3	≈ 1	45	-, croisement	croisement ($T \geq 300\text{K}$)[10]	25 ($T = 334\text{K}$)[2]

TABLEAU 3.7 – Résultats obtenus par des calculs VMC et LRDMC à 32 atomes avec PBC qui sont comparés avec l'expérience et d'autres méthodes *ab initio* (étudiées en détail dans le chapitre 1) telles que la DFT-SIC [7] et la DFT améliorée par l'approximation des phases aléatoires(DFT-RPA)[8]. On reporte aussi les calculs utilisant explicitement le terme de Hubbard ($U = 6$ eV) résolu par l'approximation de Gutzwiller [9] et par DMFT [10]. Pour la DFT-GA, nous montrons des résultats scalaires relativistes sans et avec couplage spin-orbite qui sont reportés respectivement dans la première et seconde sous-colonne. Par contre, tous les autres calculs ont été réalisés avec des interactions scalaires relativistes.

Dans notre analyse électronique, on a pu étudier les couplages électroniques qui ont un rôle lors de la transition. On a des orbitales $f(t_{1u})$ fortement hybridées avec les états p qui s'élargissent dans la phase γ .

Cela implique un recouvrement $t_{1u} - t_{1u}$ plus large entre les sites voisins et alors un caractère liant plus important des orbitales t_{1u} dans la phase γ , bien que dans la phase α c'est la couche a_{1g} (s) qui a le poids le plus fort. Dans une théorie d'orbitales moléculaires, une orbitale moléculaire liante de type s a un large recouvrement et une plus basse énergie que ceux qui sont dégénérées (ou presque dégénérées) pour des moments angulaires plus importants. Le poids des a_{1g} est le plus fort dans la phase α , ce qui nous informe sur l'existence d'une liaison chimique plus étroite (plus petite en longueur et en unité de volume).

L'effondrement du volume de la transition de phase est donc dû à une compétition importante entre les forces de liaison chimique interatomique et la répulsion coulombienne locale.

De plus, la répulsion électronique des électrons f est variable en fonction du volume, ce qui est une caractéristique indispensable dans l'élaboration d'un modèle électronique pour décrire la transition de phase.

C'est en prenant en comptes tous ces mécanismes qu'on peut avoir une théorie prédisant le comportement de la transition de phase $\gamma - \alpha$ à température nulle.

Electronic origin of the volume collapse in cerium

N. Devaux,¹ M. Casula,^{2,*} F. Decremps,¹ and S. Sorella^{3,†}

¹*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Université Pierre et Marie Curie, case 115, 4 place Jussieu, 75252, Paris cedex 05, France*

²*CNRS and Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Université Pierre et Marie Curie, case 115, 4 place Jussieu, 75252, Paris cedex 05, France*

³*International School for Advanced Studies (SISSA) Via Beirut 2,4 34014 Trieste, Italy and INFN Democritos National Simulation Center, Trieste, Italy*

(Received 4 August 2014; revised manuscript received 14 January 2015; published 2 February 2015)

The cerium α - γ phase transition is characterized by means of a many-body Jastrow-correlated wave function, which minimizes the variational energy of the first-principles scalar-relativistic Hamiltonian, and includes correlation effects in a nonperturbative way. Our variational ansatz accurately reproduces the structural properties of the two phases, and proves that even at temperature $T = 0$ K the system undergoes a first-order transition, with *ab initio* parameters which are seamlessly connected to the ones measured by experiment at finite T . We show that the transition is related to a complex rearrangement of the electronic structure, with a key role played by the p - f hybridization. The underlying mechanism unveiled by this work can hold in many Ce-bearing compounds, and more generally in other f -electron systems.

DOI: [10.1103/PhysRevB.91.081101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.081101)

PACS number(s): 71.15.-m, 02.70.Ss, 71.20.Eh, 71.27.+a

Understanding the anomalous behavior of cerium, the prototypical f -electron system, is one of the main challenges in condensed-matter physics. The $4f$ electrons are strongly localized and their on-site Coulomb repulsion is large compared to bandwidth. Among all lanthanides, cerium is particularly fascinating, due to the strong hybridization with the $6s6p5d$ bands, all present at the Fermi level. The origin of the cerium volume collapse along the isostructural α - γ transition has been a puzzle since its discovery in 1927 [1]. A microscopic comprehensive description of the transition is still lacking, because a direct comparison with the measured structural properties requires an accuracy below 10 meV. This challenges any *ab initio* method, particularly in a regime of strong correlation. Model calculations have been performed in the Mott [2], Kondo [3,4], and dynamical mean field theory (DMFT) [5–9] frameworks, with input parameters either chosen *ad hoc* or derived from first-principles density functional theory (DFT) and constrained random phase approximation calculations [10]. Fully first-principle electronic structure schemes, such as DFT [11] or GW [12], grasp some features of the α and γ phases, but the quantitative agreement with experiment is generally quite poor.

Experimentally, pure cerium undergoes the α - γ transition always at finite temperature T . Recently, very accurate x-ray-diffraction measurements undoubtedly confirmed the first-order $Fm\bar{3}m$ isostructural character of the transition [13]. The first-order line extrapolates to zero T at negative pressures. Nevertheless, the $T = 0$ K determination of its phase diagram is extremely important as it can shed light on the underlying electronic structure mechanism of the transition, and clarify some critical points still under debate. For instance, some experiments with cerium alloys seem to find a critical low- T end point on the α - γ phase boundary [14], where the effect of alloying is expected to provide a negative chemical pressure

on the cerium sites. However, it has also been proven that the end point of the critical line can be tuned down to zero T by changing the bulk modulus through alloying, thus opening the way of new low- T scenarios, like superconducting and non-Fermi-liquid fluctuations [15]. The presence of a low- T end point is obviously material dependent and it is therefore possible that cerium allows instead a genuine f -electron driven 0-K quantum phase transition in the negative pressure side of its phase diagram.

In this Rapid Communication, we present a detailed analysis of the electronic structure modification across the volume collapse, studied from first principles, by means of an explicitly correlated many-body wave function and accurate 0-K quantum Monte Carlo (QMC) techniques. Remarkably, we have been able to stabilize two distinct coexisting solutions, α and γ , with the full set of structural parameters across the transition seamlessly connected to the experimental values at finite T . We prove that the transition results from a subtle competition between local Coulomb repulsion and bandwidth, the latter determined mainly by the a_{1g} and t_{1u} atomic orbitals. The key role is played by the p - f hybridization, set by the octahedral crystal field, which allows the t_{1u} orbital to breathe between the two phases. In the γ phase, the chemical bond has weaker a_{1g} and stronger t_{1u} channels, due to more extended t_{1u} orbitals, if compared to the α phase at the same volume. This weakens the bond strength while it reduces the on-site Coulomb repulsion, resulting in a stabilization of the γ phase at larger volumes.

In our approach, the two phases are described by a paramagnetic Jastrow-correlated Slater determinant (JSD) wave function sampled by QMC techniques:

$$\Psi_{\text{JSD}}(\mathbf{R}_{\text{el}}) = \exp[-J(\mathbf{R}_{\text{el}})] \det[\phi_i(\mathbf{r}_j)], \quad (1)$$

where $1 \leq i, j \leq N$, $\mathbf{R}_{\text{el}} = \{\mathbf{r}_1 \dots, \mathbf{r}_N\}$ is the many-body N -electron configuration, and the determinant is factorized in two spin components \uparrow and \downarrow , since the molecular orbitals ϕ_i have a definite spin projection along z . Both J and ϕ are

* michele.casula@impmc.upmc.fr

† sorella@sissa.it

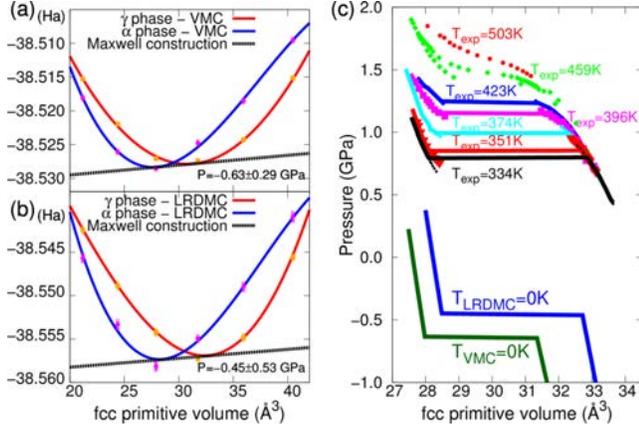


FIG. 1. (Color online) Panels (a) and (b): Equation of states of the α and γ phases obtained by VMC and LRDMC calculations, respectively. The black dashed straight line is the Maxwell construction with the corresponding calculated α - γ transition pressure. (c) Clapeyron diagram obtained at 0 K in quantum Monte Carlo, compared to the experimental phase diagram by Decremps *et al.* [13] at finite T . Remarkably, the upper and lower critical volumes are within the experimental range of the coexistence region.

analytic functions with parameters that minimize the energy of the scalar-relativistic first-principles Hamiltonian (see [16] for details). The full Coulomb electron-ion interaction is replaced by a scalar-relativistic Hartree-Fock energy consistent pseudopotential [17] with $5s^25p^66s^25d^14f^1$ atomic reference configuration, which includes semicore states.

The Jastrow factor takes into account strong local correlations as well as intersite correlations, and thoroughly modifies the DFT generated Slater determinant. We fully optimized the JSD wave function in a 32-atom cubic supercell with periodic boundary conditions, which yields structural parameters close to the thermodynamic limit (see the Supplemental Material in [16]). By determining the variational energy as a function of the unit-cell volume, we evaluated the equation of states at the variational Monte Carlo level (VMC), as reported in Fig. 1(a). The *fcc* equilibrium volume per atom V_{eq} of the α phase turns out to be 27.4 \AA^3 , in an agreement with the experimental value (28.82 \AA^3) [18] greatly better than local-density approximation (LDA) or generalized gradient approximation (GGA) DFT calculations. To further improve the electronic structure, we used the lattice regularized diffusion Monte Carlo (LRDMC) method [19,20]. In the LRDMC, the starting point is our best VMC wave function given by (1), that is projected to the ground state with the approximation of the fixed nodes, pinned to the ones of the VMC wave function to cope with the sign problem arising in the imaginary time projection. The LRDMC equation of states plotted in Fig. 1(b) yields an equilibrium volume of 28.4 \AA^3 , in very good agreement with experiment, while the bulk modulus B is overestimated (see Table I).

By starting from the optimal JSD wave function for the α phase, we performed VMC energy minimizations at much larger volumes ($>40 \text{ \AA}^3$), where we stabilized a second paramagnetic solution, lower in energy than the α phase. This second solution holds out even at smaller volumes, although at higher energies. Our computer simulations then reproduced what is

TABLE I. Structural and phase-transition parameters for α and γ phases obtained by VMC and LRDMC, compared with the experiment. The α - γ phase transition parameters are taken from Ref. [13] at $T = 334 \text{ K}$. A further detailed comparison with alternative *ab initio* methods is reported in the Supplemental Material [16].

	VMC ($T = 0 \text{ K}$)	LRDMC ($T = 0 \text{ K}$)	Expt.
$V_{\text{eq}}^{\alpha} (\text{\AA}^3)$	27.4 ± 0.1	28.4 ± 0.2	28.52 [18]
$V_{\text{eq}}^{\gamma} (\text{\AA}^3)$	30.8 ± 0.2	32.3 ± 0.3	34.35 [21]
$B^{\alpha} (\text{GPa})$	48 ± 1	50 ± 3	35 [22]
$B^{\gamma} (\text{GPa})$	38 ± 1	45 ± 3	21 – 24 [23,24]
$V_{\text{min}} (\text{\AA}^3)$	28.0 ± 0.2	28.5 ± 0.3	28.2 [13]
$V_{\text{max}} (\text{\AA}^3)$	31.3 ± 0.3	32.7 ± 0.4	32.8 [13]
$\delta V (\%)$	11.7 ± 0.6	13.8 ± 1.1	15.1 [13]
$p_t (\text{GPa})$	-0.63 ± 0.29	-0.45 ± 0.53	0.7 [13]
$\Delta U (\text{meV})$	13 ± 1	12 ± 3	25 [13]

seen in experiment, with a clear hysteresis between the two states as a function of volume [see Fig. 1(c)]. Further analysis, based on the Maxwell common tangent construction and on the geometry parameters, confirmed that this solution is fully compatible with the sought γ phase. Its LRDMC equilibrium volume is 32.3 \AA^3 (Table I), representing a volume collapse of about 13%; its bulk modulus is softened with respect to the α phase (as seen in experiments); the (negative) transition pressure p_t is compatible with the extrapolated transition line to the negative side of the experimental p - T diagram; and the lower V_{min} and upper V_{max} critical volumes are within the experimental range of phase coexistence [Fig. 1(c) and Table I].

Once the macroscopic parameters are determined, our theoretical approach is qualified to provide the microscopic physical origin of the volume collapse transition. By QMC methods it is actually possible to directly access spin and charge fluctuations, through the measure of the spin-spin and charge-charge correlation functions. Here, we define the charge and spin operators on a cerium site as $\hat{n}_i = \int_{V(\mathbf{R}_i)} d\mathbf{r} [\psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r})\psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r})\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})]$ and $\hat{\sigma}_i = 1/2 \int_{V(\mathbf{R}_i)} d\mathbf{r} [\psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r})\psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r})\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})]$, where the fermionic field $\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})$ [$\psi_{\sigma}(\mathbf{r})$] creates (annihilates) an electron of spin σ at the position \mathbf{r} , and the integral is done over a sphere of radius $R = 2.5 \text{ a.u.}$ around the nucleus \mathbf{R}_i . At the volume $V = 31.73 \text{ \AA}^3$, which falls into the experimental coexistence region, this integration radius gives $\langle \hat{n}_i \rangle \approx 9$ electrons per site in both phases, mainly coming from the $5s^25p^6$ semicore and the $4f$ states, which are the most localized among the valence electrons described by our pseudopotential. The on-site charge fluctuations $\langle \hat{n}_i \hat{n}_i \rangle - \langle \hat{n}_i \rangle \langle \hat{n}_i \rangle$ computed by VMC are $1.32(2)$ and $1.35(1)$ for the γ and α phase, respectively. Thus, there is no sizable difference between the two phases. LRDMC does not change this picture. Moreover, the Jastrow parameters which control the charge-charge correlations do not change significantly between the two phases, in accordance with the charge-charge correlation function results. Therefore, no suppression of double occupancies occurs in the γ phase, signaling that the Mott scenario of the α - γ transition should be definitely discarded. This is an important conclusion, considering that the Mott transition has been proposed as

a valid interpretation of the volume collapse until very recently [2,11,25].

In the spin sector $\langle \hat{\sigma}_i \rangle = 0$, because the α and γ wave functions do not break the spin symmetry, as both states are paramagnetic by construction. From the experimental point of view, the cerium *fcc* lattice undergoes the volume collapse between two paramagnetic states at finite temperature. However, the α and γ phases feature a very different magnetic susceptibility, the former being Pauli like, the latter of Curie-Weiss type. Early calculations based on the Kondo model [3] and later LDA + DMFT studies [5–8] explained this difference in terms of Kondo local moment formations in the γ phase, while the effective Kondo temperature of the DMFT impurity problem is much larger in the α phase, leaving it in the fully screened singlet state. Thus, the spin response characterizes the two paramagnetic phases at finite temperature. At 0 K the on-site spin-spin correlation functions $\langle \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_i \rangle - \langle \hat{\sigma}_i \rangle \langle \hat{\sigma}_i \rangle$ computed by VMC yield 0.5614(3) and 0.5861(4) for the γ and α phase, respectively. Moreover, the spin-spin correlations have a very short range. As in the charge sector, there is no significant difference between the two phases. This result can be understood in terms of Kondo physics. $T = 0$ K is lower than any finite Kondo temperature, so that both phases are in the fully screened regime [26].

The most striking difference between the α and γ solutions is in the electron density $\langle \hat{\rho}(x, y, z) \rangle$, computed always at the same volume $V = 31.73 \text{ \AA}^3$. The *xy* contour plot of $\rho_\alpha - \rho_\gamma$ is presented in Fig. 2(a) for $z = 0$, i.e., at the plane containing the central atom and four nearest neighbors. This shows positive (red) and negative (blue) lobes of atomic character. The Jastrow factor cannot explain this difference on its own, as we have seen that its variation between the two phases is weak. Instead, the difference should come from the Slater determinant $|\Psi^{\text{SD}}\rangle = \det[\phi]$, once it is combined and optimized together with the Jastrow factor in (1). This is indeed confirmed by $\rho_\alpha^{\text{SD}} - \rho_\gamma^{\text{SD}}$, where $\rho^{\text{SD}} = \langle \Psi^{\text{SD}} | \hat{\rho} | \Psi^{\text{SD}} \rangle$ with J dropped (set to 0) and Ψ^{SD} frozen, plotted in Fig. 2(b). The charge density difference carried by the Slater determinant shows a similar pattern than the full many-body JSD density. This is a strong signature that the main difference between the α and γ phases at 0 K comes from a *static* rearrangement of the electronic structure, driven by the *dynamic* electron correlation, which—in our approach—is coded in the Jastrow factor. It is worth pointing out here that both phases share almost the same radial charge density (up to a 0.5% difference) around the nuclei. The main variation is in its angular distribution, suggesting that the transition must be understood in terms of an electron rearrangement at the atomic level, which will consequently affect the chemical bond in the solid.

In order to analyze this hypothesis, we consider the density matrix $D^{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \psi_i^{\text{proj}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}')$ left projected over a single cerium atom. This is obtained by expanding the molecular orbitals $\psi_i(\mathbf{r})$ on an atomic basis set and considering in $\psi_i^{\text{proj}}(\mathbf{r})$ only the components referring to the chosen atom. We then determine the “best” atomic orbitals $\phi_i^{\text{ANO}}(\mathbf{r})$ representing the projected density matrix by $\sum_{i=1}^k \phi_i^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \psi_i^R(\mathbf{r}')$ in an optimally reduced space, namely in terms of only $k \ll N$ atomic natural orbitals (ANOs) centered on the reference atom and corresponding auxiliary molecular

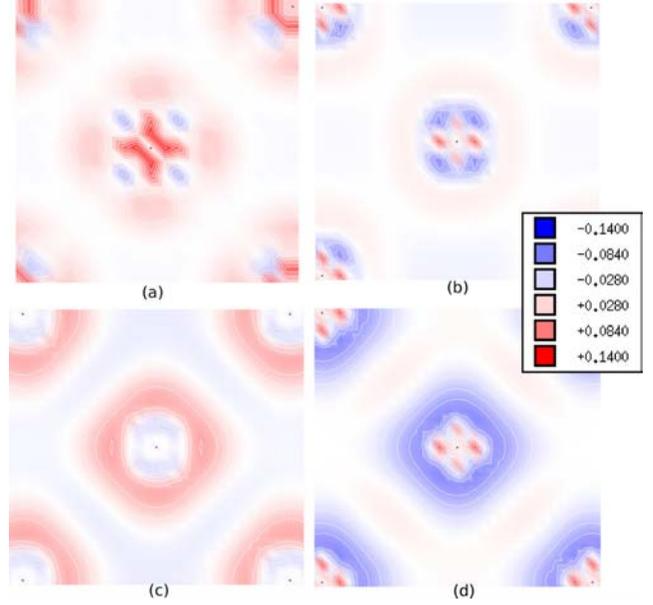


FIG. 2. (Color online) *xy* contour plot at $z = 0$ (plane containing the central atom). (a) JSD-VMC density difference $\rho_\alpha - \rho_\gamma$; (b) $\rho_\alpha^{\text{SD}} - \rho_\gamma^{\text{SD}}$ density difference coming from the determinantal part only of the JSD-VMC wave function. Panels (c) and (d) $\delta \rho_i^{\text{SD}} = \sum_j \{\rho_\alpha^{\text{SD}} - \rho_\gamma^{\text{SD}}\}_{ij}$, with $\{\rho^{\text{SD}}\}_{ij} = \langle P_i \Psi^{\text{SD}} | \hat{\rho} | P_j \Psi^{\text{SD}} \rangle$ the projected electron density, where $i = \{s + d, p + f(t_{1u}) + f(t_{2u})\}$ are the atomic orbital symmetries for the (c) and (d) panels, respectively. The density values are expressed in \AA^{-3} . The JSD-VMC density values are twice smaller than the color-coded scale printed in the key. The unit-cell volume is 31.73 \AA^3 . The locations of Ce atoms are indicated by gray dots. The nearest neighbors on the plane of the central atom are at the square corners.

orbitals $\psi_i^R(\mathbf{r}')$ spanning all the cell. This can be achieved by a standard Schmidt decomposition, through a minimization of the Euclidean distance between the truncated and the projected density matrix. The resulting eigenvalues λ_i^2 are such that $|D^{\text{proj}}|^2 \approx \sum_{i=1}^k \lambda_i^2$, and they are related to the ANOs occupation and their chemical reactivity (see Supplemental Material in [16]).

Any local atomic variation due to a change in the chemical bond or crystal field is detected by this approach, as it takes into account the embedding of the atom in its environment. In Fig. 3 we plot the ANOs λ_i^2 eigenvalues and their spread, for the same volume as in Fig. 2. The first six ANOs would be perfectly occupied in the case of noninteracting closed-shell pseudoatoms. In particular, the first four are the semicore states.

Two striking features are apparent. First, between the α and γ ANOs, there is the variation of the seventh atomic orbital weight. In the α phase the seventh ANO, of a_{1g} symmetry, has almost the same weight as the fifth and sixth ANOs, of e_g symmetry arising from $5d_{3z^2-r^2}$ and $5d_{x^2-y^2}$ orbitals, degenerate in the octahedral crystal field. As the isolated atomic ground state is in the 1G singlet $6s^2 5d^1 4f^1$ configuration (with the s shell full and inert), it is clear that the s -to- d atomic promotion is crucial to explain the chemical bond in the α phase, with the two e_g ($5d$) and the a_{1g} ($6s$) orbitals cooperating to set its strength. The cooperative action

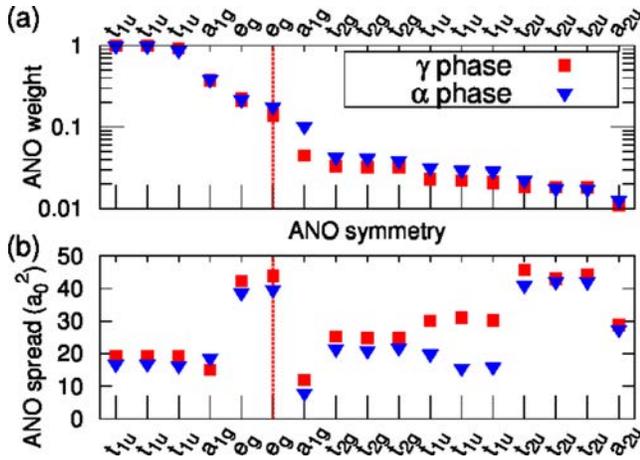


FIG. 3. (Color online) Left panel: First 17 ANO eigenvalues of the density matrix Schmidt decomposition for the α and γ phases at $V = 31.73 \text{ \AA}^3$. Their symmetry is reported in the x axis. The vertical red line represents the filling (6) of a noninteracting closed-shell pseudoatom in the octahedral field. The variation between the two phases is remarkable for the a_{1g} (atomic $6s$) seventh eigenvalue, which is more resonating with the ones below in the α phase. Right panel: natural orbital localization measured by the spread $\Omega = \langle \Psi | r^2 | \Psi \rangle - |\langle \Psi | r | \Psi \rangle|^2$. Note that the largest difference comes from the t_{1u} orbitals.

of s and d orbitals has been highlighted also in the formation of the Ce dimer [27,28].

On the other hand, in the γ phase, the a_{1g} ($6s$) ANO weight is almost an order of magnitude smaller. It means that the s character of the outer-shell region is weaker in γ than in α , as shown also by the density variation $\rho_\alpha^{\text{SD}} - \rho_\gamma^{\text{SD}}$ projected onto the s -atomic orbitals, plotted in Fig. 2(c).

In both α and γ phases, above the seventh a_{1g} ANO, there is a series of orbitals with small eigenvalues but competing each other in magnitude. The remaining atomic f electron shares a mixed character, with non-negligible a_{2u} , t_{2u} , and t_{1u} occupations.

The second important difference between α and γ is the localization of the three degenerate t_{1u} orbitals. The octahedral crystal field makes the t_{1u} orbitals strongly hybridized between

the p and f atomic symmetries. It turns out that the spread of the t_{1u} is twice larger in the γ phase, as reported in Fig. 3(b). This is consistent with Fig. 2(d), where the $p + f(t_{1u})$ projected density is spread over a wider range in the γ phase. The larger t_{1u} extension reduces the strong local Coulomb repulsion and increases the overlap with its neighbors and thus its bonding character.

To summarize, the sizable difference between the α and γ chemical bond character results from a reduction of the a_{1g} weight together with an increase of the t_{1u} overlap. The breathing of the t_{1u} orbitals takes place through the hybridization between the p and f states, coupled by the octahedral crystal field. The chemical bond in the γ phase is weaker (and so the equilibrium volume is larger) as the t_{1u} -based bond is less strong than the s - a_{1g} one. On the other hand, the system gains energy by reducing the on-site Coulomb repulsion through more extended t_{1u} orbitals.

In conclusion, the volume collapse transition can be understood at 0 K as a conventional first-order transition of electronic origin. The two phases are well described by the zero- T equation of state, while their relative stability is provided by tiny entropic effects [13]. The underlying mechanism of the volume collapse should survive by the addition of the spin-orbit coupling [29], not present in our calculations, as in cerium it is much weaker than the local Coulomb repulsion, although competing with the crystal-field splitting [30]. Our picture disproves the validity of the Mott model, and puts cerium in a quantum phase transition regime. Our detailed predictions on the interplay between valence and localized orbitals can be experimentally tested by x-ray electron spectroscopy at L edges, to probe the s and p states. The electronic phase transition mechanism detailed in this work can be applied to cerium alloys, and more generally to a wider class of f -electron systems.

We acknowledge useful discussions with S. Biermann, M. Fabrizio, and Ph. Sainctavit. We are indebted to M. Dolg for providing us with his scalar relativistic energy consistent tetravalent cerium pseudopotential. We thank L. Paulatto for helping us with the generation of cerium PAW pseudopotentials by using the quantum-espresso atomic `ld1` code. The computational resources used for this work have been provided by PRACE Grant No. 2012061116, and IDRIS/GENCI Grant No. 2014096493.

- [1] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **62**, 207 (1927).
- [2] B. Johansson, I. A. Abrikosov, M. Aldén, A. V. Ruban, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2335 (1995).
- [3] J. W. Allen and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1106 (1982).
- [4] J. W. Allen and L. Z. Liu, *Phys. Rev. B* **46**, 5047 (1992).
- [5] M. B. Zöfl, I. A. Nekrasov, T. Pruschke, V. I. Anisimov, and J. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 276403 (2001).
- [6] K. Held, A. K. McMahan, and R. T. Scalettar, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 276404 (2001).
- [7] K. Haule, V. Oudovenko, S. Y. Savrasov, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036401 (2005).
- [8] B. Amadon, S. Biermann, A. Georges, and F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 066402 (2006).
- [9] J. Bieder and B. Amadon, *Phys. Rev. B* **89**, 195132 (2014).
- [10] F. Nilsson, R. Sakuma, and F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. B* **88**, 125123 (2013).
- [11] M. Casadei, X. Ren, P. Rinke, A. Rubio, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 146402 (2012).
- [12] R. Sakuma, T. Miyake, and F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. B* **86**, 245126 (2012).
- [13] 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).

- [14] J. D. Thompson, Z. Fisk, J. M. Lawrence, J. L. Smith, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1081 (1983).
- [15] M. Dzero, M. R. Norman, I. Paul, C. Pepin, and J. Schmalian, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 185701 (2006).
- [16] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.91.081101> for correlated wave function and QMC methods, comparison with other computational schemes, finite-size scaling analysis, and calculation of optimal atomic natural orbitals, which includes Refs. [9, 11, 29, 31–44]. (Reference [31] is the first reference in the Supplemental Material not already in this Rapid Communication). Reference [44] is the last reference in the Supplemental Material not already in this Rapid Communication.)
- [17] M. Dolg (private communication).
- [18] D. C. Koskenmaki and K. Gschneidner, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North-Holland, Amsterdam, 1978).
- [19] M. Casula, C. Filippi, and S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 100201 (2005).
- [20] M. Casula, S. Moroni, S. Sorella, and C. Filippi, *J. Chem. Phys.* **132**, 154113 (2010).
- [21] B. J. Beaudry and P. E. Palmer, *J. Less-Common Met.* **34**, 225 (1974).
- [22] J. S. Olsen, L. Gerward, J. P. Dancausse, and E. Gering, *Physica B* **190**, 92 (1993).
- [23] K. A. J. Gschneidner, *Solid State Physics* (Academic Press, New York and London, 1964), Vol. 16, pp. 275–426.
- [24] J. Olsen, L. Gerward, U. Benedict, and J.-P. Itié, *Physica B+C* **133**, 129 (1985).
- [25] B. Johansson, A. V. Ruban, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 189601 (2009).
- [26] L. de Medici, A. Georges, G. Kotliar, and S. Biermann, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 066402 (2005).
- [27] X. Cao and M. Dolg, *Mol. Phys.* **101**, 1967 (2003).
- [28] B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* **112**, 11431 (2008).
- [29] N. Lanatà, Y.-X. Yao, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, J. Schmalian, K. Haule, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 196801 (2013).
- [30] M. E. Manley, R. J. McQueeney, B. Fultz, T. Swan-Wood, O. Delaire, E. A. Goremychkin, J. C. Cooley, W. L. Hults, J. C. Lashley, R. Osborn *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 014103 (2003).
- [31] M. Casula, C. Attaccalite, and S. Sorella, *J. Chem. Phys.* **121**, 7110 (2004).
- [32] S. Sorella, M. Casula, and D. Rocca, *J. Chem. Phys.* **127**, 014105 (2007).
- [33] F. Sterpone, L. Spanu, L. Ferraro, S. Sorella, and L. Guidoni, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1428 (2008).
- [34] S. Sorella, M. Casula, L. Spanu, and A. Dal Corso, *Phys. Rev. B* **83**, 075119 (2011).
- [35] M. Marchi, S. Azadi, and S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 086807 (2011).
- [36] M. Casula and S. Sorella, *Phys. Rev. B* **88**, 155125 (2013).
- [37] A. Svane, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1248 (1994).
- [38] Z. Szotek, W. M. Temmerman, and H. Winter, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1244 (1994).
- [39] B. Amadon, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 075604 (2012).
- [40] C. J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella, and R. G. Hennig, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 110201 (2007).
- [41] S. Sorella, TurboRVB, Quantum Monte Carlo software for electronic structure calculations, <http://people.sissa.it/sorella/web/index.html>.
- [42] S. Chiesa, D. M. Ceperley, R. M. Martin, and M. Holzmann, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 076404 (2006).
- [43] H. Kwee, S. Zhang, and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 126404 (2008).
- [44] M. Marchi, S. Azadi, M. Casula, and S. Sorella, *J. Chem. Phys.* **131**, 154116 (2009).

Supplemental material for the paper: Electronic Origin of the Volume Collapse in Cerium.

Nicolas Devaux,¹ Michele Casula,² Frédéric Decremps,¹ and Sandro Sorella³

¹ *Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Université Pierre et Marie Curie, case 115, 4 place Jussieu, 75252, Paris cedex 05, France*

² *CNRS and Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Université Pierre et Marie Curie, case 115, 4 place Jussieu, 75252, Paris cedex 05, France*

³ *International School for Advanced Studies (SISSA) Via Beirut 2,4 34014 Trieste, Italy and INFN Democritos National Simulation Center, Trieste, Italy*

CORRELATED WAVE FUNCTION AND QMC METHODS

We use the paramagnetic Jastrow correlated Slater determinant (JSD) as ansatz in all our calculations, with parameters determined to minimize the energy of the scalar-relativistic first-principles Hamiltonian. The full Coulomb electron-ion interaction is replaced by a scalar-relativistic Hartree-Fock energy consistent pseudopotential[1] with $5s^2 5p^6 6s^2 5d^1 4f^1$ atomic reference configuration, which includes the $5s^2 5p^6$ semi-core states.

The JSD wave function reads

$$\Psi_{\text{JSD}}(\mathbf{R}_{\text{el}}) = \exp[-J(\mathbf{R}_{\text{el}})] \det[\psi_i^{MO}(\mathbf{r}_i^\uparrow)] \det[\psi_i^{MO}(\mathbf{r}_i^\downarrow)], \quad (1)$$

where $1 \leq i, j \leq N/2$, and $\mathbf{R}_{\text{el}} = \{\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_{N/2}^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_{N/2}^\downarrow\}$ the many-body electron configuration, with N the total number of electrons. $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ are molecular orbitals each one occupied by opposite spin electrons. The orbitals $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ are expanded in a Gaussian single-particle basis set $\{\chi_j^{\text{det}}\}$, centered on the atomic nuclei, i.e.

$$\psi_i^{MO}(\mathbf{r}) = \sum_j \mu_{ij} \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

where the sum in the above Equation runs over both the basis set and nuclear center indices. The $\{\chi_i^{\text{det}}\}$ basis set is uncontracted (primitive) with size of $7s7p4d5f1g$. The μ_{ij} and the exponents of the primitive Gaussian basis set $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ are variational parameters. The first guess for ψ_i^{MO} is provided by density functional theory (DFT) calculations in the local density approximation (LDA), performed in the same basis set.

If the HOMO shells are degenerate, as in the case of a 32-atom fcc supercell with periodic boundary conditions, the symmetry is not broken thanks to the AGP extension of the JSD ansatz in Eq.(1). In the AGP case, the wave function reads

$$\Psi_{\text{JAGP}}(\mathbf{R}_{\text{el}}) = \exp[-J(\mathbf{R}_{\text{el}})] \det[\phi(\mathbf{r}_i^\uparrow, \mathbf{r}_i^\downarrow)]. \quad (3)$$

The function ϕ in Eq.(3) is written as:

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^M \lambda_i \psi_i^{MO}(\mathbf{r}) \psi_i^{MO}(\mathbf{r}'). \quad (4)$$

If $M = N/2$, the expansion of Eq.(4) is equivalent to the single Slater determinant in Eq.(1), which factorizes into up and down components. However, in the case of degenerate shells, M can be larger to include the degenerate orbitals, with all the HOMO λ_i taken equal and tiny. One can prove that Ψ_{JAGP} becomes then a linear combination of SDs, each containing one degenerate orbital. In this way, the shell degeneracy is correctly taken into account, and the symmetry of the supercell is not broken.

This variational ansatz has been proved very accurate in a large variety of ab-initio systems, molecules[2–4] and solids[5–7].

The Jastrow factor J reads

$$J(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^{N_{\text{nuclei}}} \sum_{j=1}^N g_i^{\text{1-body}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (5)$$

where $g_i^{\text{1-body}}$ is the electron-nucleus term, while g includes electron-electron correlations. The one-body part is developed on Gaussian orbitals χ_l^i (with l basis set index, and i nuclear index), and it depends on the i -th nucleus as follows

$$g_i^{\text{1-body}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) = (2Z^{\text{Ce}})^{3/4} u\left((2Z^{\text{Ce}})^{1/4} |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|\right) + \sum_l G_l^i \chi_l^i(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}), \quad (6)$$

where $u(r) = (1 + e^{-\alpha r})/2\alpha$ is taken to fulfill the electron-nucleus cusp conditions with $Z^{\text{Ce}} = 12$ the pseudoatomic number. The Gaussian basis set is built out of $2s2p2d1f/[1s1p1d1f]$ contracted χ_l^i orbitals. Both α , G_l^i , the Gaussian exponents, and the linear coefficients of the contractions are variational parameters to be optimized. The electron-electron part g of the Jastrow factor is defined as

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -u^{\sigma, \sigma'}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \sum_{ijlm} C_{lm}^{ij} \chi_l^i(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \chi_m^j(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}') + \sum_{ijlm} S_{lm}^{ij} \sigma \sigma' \chi_l^i(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \chi_m^j(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}'), \quad (7)$$

where σ (σ') is the spin $= \pm 1/2$ of the electron at \mathbf{r} (\mathbf{r}'), and the homogeneous part $u^{\sigma, \sigma}(r) = (1 - e^{-\beta r})/4\beta$ and $u^{\sigma, -\sigma}(r) = (1 - e^{-\beta r})/2\beta$ fulfill the electron-electron cusp conditions for the like- and unlike-spin particles, respectively. The electron-electron Jastrow factor in Eq.(7) contains both charge-charge (C_{lm}^{ij}) and spin-spin (S_{lm}^{ij}) correlations. The Gaussian basis sets χ_l^i are the same as the ones in the one-body part. β and the symmetric matrices C_{lm}^{ij} and S_{lm}^{ij} are variational parameters. The basis set parameters (Gaussian exponents and the linear coefficients) are optimized together with the one-body part (Eq.(6), and with the ones of the Slater determinant (Eq.(2)). The total number of parameters in Ψ_{JSD} for the 32-Ce PBC cubic cluster is about 10000, fully optimized by means of the stochastic reconfiguration algorithm in Ref. 8.

In order to treat the periodic system in a finite supercell, both the Jastrow Gaussian basis set $\{\chi_l^i\}$ and the one $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ of the function ϕ are made of periodic Gaussian functions, as described in Ref. 5. Both DFT and quantum Monte Carlo (QMC) calculations have been carried out using the TURBORVB package[9].

COMPARISON WITH OTHER COMPUTATIONAL SCHEMES

In order to put our work into perspective, it is useful to make a comparison with the results obtained by other computational schemes. The most successful ab-initio calculations of the α -to- γ phase transition are presented in Tab. I. From the Table, it is apparent that one of the hardest quantities to reproduce is the relative volume collapse ($\delta V(\%)$), as it is very sensitive to the nature of the transition (from experiments, it is clearly first order[10]) and to the accuracy of its theoretical description. While DFT (SIC[11] or RPA[12]) corrected calculations tend to overestimate it, DFT derived Hamiltonians supplemented by an explicit Hubbard repulsion (with $U = 6$ eV) and solved by DMFT at finite T[13] or by the Gutzwiller approximation at 0K[14], yield a crossover instead of a first order transition (and so, a vanishing δV). All calculations are performed with a scalar-relativistic electron-ion potential, except for a set of DFT-GA calculations reported in the Table, which have also been carried out with the spin-orbit coupling (SOC). The SOC provides the theoretical picture of a critical line ending at very small T, while always giving a crossover behavior at 0K[14]. Our QMC results lie in between the DFT-corrected schemes and the explicit Hubbard U parametrizations, by supporting a first-order transition even at 0K with δV , V_{\min} , and V_{\max} within the experimental range.

	VMC	LRDMC	DFT-SIC[11]	DFT-RPA[12]	DFT-GA[14]	DFT+DMFT	exp
V_{eq}^{α} (\AA^3)	27.4 \pm 0.1	28.4 \pm 0.2	24.7	22	27.5, 28.9	28.36 ($T = 100\text{K}$)[13]	28.52[15]
V_{eq}^{γ} (\AA^3)	30.8 \pm 0.2	32.3 \pm 0.3	32.6	32	-, -	32.58 ($T = 273\text{K}$)[16]	34.35[17]
B^{α} (GPa)	48 \pm 1	50 \pm 3	48.4	137	49, 45	31 ($T = 100\text{K}$)[13]	35[18]
B^{γ} (GPa)	38 \pm 1	45 \pm 3	31.0	55	-, -	36 ($T = 273\text{K}$)[16]	21-24[19, 20]
$\delta V(\%)$	11.7 \pm 0.6	13.7 \pm 1.1	28	37	-, crossover	crossover ($T \geq 300\text{K}$)[13]	15.1 ($T = 334\text{K}$)[10]
p_t (GPa)	-0.63 \pm 0.29	-0.45 \pm 0.53	-0.1	-0.74	-, -2.1	\approx -1 ($T = 300\text{K}$)[13]	0.7 ($T = 334\text{K}$)[10]
ΔU (meV)	13 \pm 1	12 \pm 3	\approx 1	45	-, crossover	crossover ($T \geq 300\text{K}$)[13]	25 ($T = 334\text{K}$)[10]

TABLE I: VMC and LRDMC 32-atom supercell results, compared to experiment and ab-initio methods, such as self-interaction corrected (SIC) DFT[11] (see also Ref. 21), and DFT supplemented by random phase approximation (DFT-RPA)[12]. We report also recent calculations with explicit Hubbard repulsion ($U = 6$ eV), solved in the Gutzwiller approximation (DFT-GA)[14] and DMFT[13] schemes. For DFT-GA, we show results for both scalar relativistic and spin-orbit coupling interactions, reported in the first and second sub-columns, respectively. Otherwise, all calculations are performed with scalar relativistic interactions.

FINITE-SIZE SCALING ANALYSIS

All calculations presented in the paper have been done for a supercell of 32 atoms with periodic boundary conditions (PBC). In order to check how the PBC 32-atom supercell is close to the thermodynamic limit, a finite size scaling analysis has been performed by extrapolating the QMC data in both α and γ phases by using the method proposed in Ref. 22. With respect to other finite size correction methods, such as the KZK one[23], it has the advantage of being based on the charge structure factor to correct for the interaction contributions to the energy. As the structure factor is an intrinsic property of the many-body system, and it can be computed at the Monte Carlo level on the variational wave function, it does not rely on DFT-based external corrections, which can be affected by the error of the functional. On the other hand, the one-body part of the kinetic contribution to the total energy is still corrected at the DFT-LDA level.

The extrapolated values are reported in Tab. II for the equilibrium volume per atom V_{eq} and the bulk modulus B . The 32-cerium PBC cluster is large enough to get converged equilibrium volumes within 0.2 \AA^3 for the α phase, while slightly larger errors are found in the γ phase. The bulk modulus grows further in the thermodynamic limit, confirming the tendency for a larger curvature of the QMC equation of states if it is compared to experiment. To highlight the accuracy reached by the present results, we recall the reader that V_{eq}^{α} turns out to be 23.56 and 26.80 \AA^3 in LDA and GGA DFT calculations, respectively.

The phase transition parameters obtained by finite size extrapolation confirm the results obtained in the 32-Ce supercell, namely the softening of the bulk modulus in going from the α to the γ phase, the negative transition pressure, the V_{\min} and V_{\max} within the experimental range of phase coexistence. The energy difference ΔU is larger in the extrapolated results than in the 32-Ce supercell, as the γ curve is slightly pushed up with respect to the α equation of states (EOS). However, the hierarchy between the α and γ EOS is preserved. The finite size scaling shows that the 32-Ce supercell is large enough to probe the physics of the α -to- γ phase transition.

	VMC (T=0K)	LRDMC (T=0K)	exp
V_{eq}^{α} (\AA^3)	27.8 ± 0.1	28.2 ± 0.1	28.52[15]
V_{eq}^{γ} (\AA^3)	29.5 ± 0.1	30.6 ± 0.2	34.35[17]
B^{α} (GPa)	75 ± 1	73 ± 3	35[18]
B^{γ} (GPa)	50 ± 1	55 ± 1	21-24[19, 20]
V_{min} (\AA^3)	28.6 ± 0.2	28.9 ± 0.2	28.2[10]
V_{max} (\AA^3)	30.9 ± 0.3	31.9 ± 0.3	32.8[10]
δV (%)	7.8 ± 0.4	9.9 ± 0.7	15.1 [10]
p_t (GPa)	-2.16 ± 0.41	-1.98 ± 0.55	0.7[10]
ΔU (meV)	31 ± 1	37 ± 2	25[10]

TABLE II: Structural and phase transition parameters for α and γ phases obtained by VMC and LRDMC after finite size extrapolation, compared to the experiment. The α - γ phase transition parameters are taken from Ref. 10 at $T = 334\text{K}$.

CALCULATION OF OPTIMAL ATOMIC NATURAL ORBITALS

In this Section we show how to compute the atomic natural orbitals (ANOs) $\phi_i^{\text{ANO}}(\mathbf{r})$ mentioned in the paper. As explained in the first Section of these Supplemental Materials, the QMC molecular orbitals $\psi_i^{\text{MO}}(\mathbf{r})$ are optimized in a finite localized basis, where each element $\chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r})$ is defined around a given atomic position \mathbf{R}_i (see Eq.(2)). For the sake of simplicity we consider that all functions described in this Section are real, as it is not difficult to generalize this derivation to the complex case.

The primitive atomic basis $\chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r})$ is not constrained by any orthogonalization condition, namely the overlap matrix

$$s_{ij} = \langle \chi_i^{\text{det}} | \chi_j^{\text{det}} \rangle \quad (8)$$

is an arbitrary strictly positive definite matrix. Nevertheless the coefficients μ_{ij} are determined, during the QMC energy optimization procedure, in a way that the molecular orbitals remain orthonormal[24]:

$$\langle \psi_i^{\text{MO}} | \psi_j^{\text{MO}} \rangle = \delta_{ij}, \quad (9)$$

namely, $\mu s \mu^\dagger = I$. We define the N -electron left-projected density matrix on a single cerium atom in a lattice position \mathbf{R} by:

$$D_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{i|\mathbf{R}_i=\mathbf{R}} \sum_j \mu_{ki} \mu_{kj} \chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r}) \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}') \quad (10)$$

To shorthand the notation, Eq.(10) can be also written in terms of a matrix λ :

$$D_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{ij} \lambda_{ij} \chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r}) \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}'), \quad (11)$$

where $\lambda_{ij} = [\mu^\dagger \mu]_{ij}$ if the orbital $\chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r})$ is such that $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}$, while $\lambda_{ij} = 0$ if $\mathbf{R}_i \neq \mathbf{R}$, whereas the column index j runs all over the atomic basis.

The projected density matrix in Eq.(10) carries information on the intra-atomic electronic structure affected by inter-atomic interactions between the site \mathbf{R} and its environment. The inter-atomic interactions are explicitly kept by the left-partial projection of the full density matrix. We found this embedding scheme particularly effective to determine the best ANOs spanning an optimally truncated Hilbert space.

We represent the projected density matrix of Eq.(10) in a truncated space spanned by p terms only, as:

$$\bar{D}_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{k=1}^p \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \bar{\psi}_k(\mathbf{r}'). \quad (12)$$

In order to find the best ANOs, we minimize the Euclidean distance $d = |D_{\text{proj}} - \bar{D}_{\text{proj}}|$ between the original and the truncated density matrices, defined in $\mathcal{R}^3 \times \mathcal{R}^3$ in such a way that:

$$d^2 = |D_{\text{proj}}|^2 - 2 \sum_k \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' D_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \bar{\psi}_k(\mathbf{r}') + \sum_k \int d\mathbf{r} \bar{\psi}_k^2(\mathbf{r}), \quad (13)$$

where $|D_{\text{proj}}|^2 = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' D_{\text{proj}}^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, and we assumed that the optimal atomic orbitals are orthonormal. This assumption is without loss of generality, as - whatever is the solution for the minimum - we can always orthogonalize the corresponding optimal orbitals ϕ_i^{ANO} and get a solution written in the same form as in Eq.(12). We can then take the variation over all possible unconstrained functions $\bar{\psi}(\mathbf{r})$ and show that $\frac{\delta d^2}{\delta \psi_k(\mathbf{r})} = 0$ implies:

$$\bar{\psi}_k(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' D_{\text{proj}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}'). \quad (14)$$

Replacing Eq.(14) into (13) yields:

$$d^2 = |D_{\text{proj}}|^2 - \sum_k \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}'), \quad (15)$$

where the kernel Γ is a symmetric function given by:

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}'' D_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') D_{\text{proj}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''). \quad (16)$$

Thus, in order to minimize d^2 one needs to maximize the quadratic form involving Γ , with the constraint that the orbitals $\phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r})$ are orthonormal.

From Eq.(16) it follows that the kernel function can be expressed in terms of the atomic basis $\{\chi_i^{\text{det}}\}$ restricted around a given cerium at the selected position $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}$. By consequence, also the optimal ANOs can be expanded on the same local basis:

$$\phi_i^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) = \sum_{j|\mathbf{R}_j=\mathbf{R}} \bar{\mu}_{ij} \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}), \quad (17)$$

and are actually the eigenvectors of the kernel function Γ with maximum eigenvalues $\lambda_i^2 \geq 0$. These eigenvalues must be positive because Eq.(16) defines a positive definite symmetric kernel. In the non orthogonal finite basis $\{\chi_j^{\text{det}}\}$, this turns into the generalized eigenvalue Equation:

$$[(\lambda s \lambda^\dagger) s]_{ij} \bar{\mu}_{kj} = \lambda_i^2 \bar{\mu}_{ki}, \quad (18)$$

where the matrix λ has been defined through Eq.(11). Eq.(18) can be immediately solved by standard linear algebra packages, by considering that the overlap matrix s is positive definite. After diagonalization the eigenvector coefficients satisfy the orthogonality requirement $\bar{\mu} s \bar{\mu}^\dagger = I$, that we have previously assumed. Moreover, the truncation error, i.e. the residual distance, is $d^2 = |D_{\text{proj}}|^2 - \sum_{i=1}^p \lambda_i^2$.

Because the $\{\phi_i^{\text{ANO}}\}$ basis set is optimal in the sense that we defined in this Section, it has the advantage of not only being the best compromise between size and accuracy, but also carrying the physical information on the most representative atomic states for a site embedded and interacting with its own environment.

-
- [1] M. Dolg, private communication (2013).
 - [2] M. Casula, C. Attaccalite, and S. Sorella, *J. Chem. Phys.* **121**, 7110 (2004).
 - [3] S. Sorella, M. Casula, and D. Rocca, *J. Chem. Phys.* **127**, 014105 (2007).
 - [4] F. Sterpone, L. Spanu, L. Ferraro, S. Sorella, and L. Guidoni, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1428 (2008).
 - [5] S. Sorella, M. Casula, L. Spanu, and A. Dal Corso, *Phys. Rev. B* **83**, 075119 (2011).
 - [6] M. Marchi, S. Azadi, and S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 086807 (2011).
 - [7] M. Casula and S. Sorella, *Phys. Rev. B* **88**, 155125 (2013).
 - [8] C. J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella, and R. G. Hennig, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 110201 (2007).
 - [9] S. Sorella, *Turborvb* (2010), URL <http://turborvb.qe-forge.org/>.
 - [10] 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).
 - [11] A. Svane, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1248 (1994), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.1248>.
 - [12] 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>.
 - [13] J. Bieder and B. Amadon, *Phys. Rev. B* **89**, 195132 (2014), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.195132>.

- [14] N. Lanatà, Y.-X. Yao, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, J. Schmalian, K. Haule, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 196801 (2013), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.196801>.
- [15] D. C. Koskenmaki and K. Gschneidner, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North-Holland, Amsterdam, 1978).
- [16] B. Amadon, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 075604 (2012), URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=7/a=075604>.
- [17] B. J. Beaudry and P. E. P.E. Palmer, *Journal of the Less Common Metals* **34**, 225 (1974), ISSN 0022-5088, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022508874901635>.
- [18] J. S. Olsen, L. Gerward, J. P. Dancausse, and E. Gering, *Physica B* **190**, 92 (1993).
- [19] K. A. J. Gschneidner (Academic Press, 1964), vol. 16 of *Solid State Physics*, pp. 275 – 426, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708605184>.
- [20] J. Olsen, L. Gerward, U. Benedict, and J.-P. Itié, *Physica B+C* **133**, 129 (1985), ISSN 0378-4363, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436385904061>.
- [21] 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>.
- [22] S. Chiesa, D. M. Ceperley, R. M. Martin, and M. Holzmann, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 076404 (2006).
- [23] Hendra Kwee, Shiwei Zhang, and Henry Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 126404 (2008), ISSN 0031-9007.
- [24] M. Marchi, S. Azadi, M. Casula, and S. Sorella, *The Journal of Chemical Physics* **131**, 154116 (2009), URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/131/15/10.1063/1.3249966>.

Density matrix embedding scheme for optimal atomic basis set construction in correlated calculations

S. Sorella,^{1,*} N. Devaux,² M. Dagrada,² G. Mazzola,^{3,†} and M. Casula^{4,‡}

¹*International School for Advanced Studies (SISSA) Via Beirut 2,4 34014 Trieste, Italy and INFN Democritos National Simulation Center, Trieste, Italy*

²*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Université Pierre et Marie Curie, case 115, 4 place Jussieu, 75252, Paris cedex 05, France*

³*Theoretische Physik, ETH Zurich, 8093 Zurich, Switzerland*

⁴*CNRS and Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Université Pierre et Marie Curie, case 115, 4 place Jussieu, 75252, Paris cedex 05, France*

(Dated: June 30, 2015)

We introduce an efficient method to construct optimal basis sets for use in electronic structure calculations. The method is based on an embedding scheme in which a reference atom is singled out from its environment, while the entire system (atom and environment) is described by a Slater determinant or its antisymmetrized geminal power (AGP) extension. The embedding procedure described here allows for the systematic and consistent contraction of the primitive basis set into atomic natural orbitals (ANOs), with a dramatic reduction of the number of variational parameters necessary to represent the many-body wave function, for a chosen target accuracy. Within the variational Monte Carlo method, the Slater or AGP part is determined by a variational minimization of the energy of the whole system in presence of a flexible and accurate Jastrow factor, representing most of the dynamical electronic correlation. The resulting ANO basis set opens the way for a fully controlled optimization of many-body wave functions in electronic structure calculation of bulk materials, namely containing a large number of electrons and atoms. We present applications on the water molecule, the volume collapse transition in cerium, and the high-pressure liquid hydrogen. This ANOs generation method should be particularly effective also for other correlated schemes, such as GW, where to a reduction of the atomic basis set corresponds a dramatic improvement of the computational time required for the evaluation of physical properties.

PACS numbers: 71.15.Ap, 31.15.A-, 02.70.Ss, 71.23.An

I. INTRODUCTION

In computational physics the optimization of the basis set has been, just from the very beginning, a crucial ingredient for defining feasible algorithms that can provide meaningful and converged physical and chemical properties in electronic calculations. Within the Hartree-Fock theory of atoms, for instance, it was an impressive discovery that a few Slater type orbitals per angular momentum l and principal quantum number n , are sufficient to describe the minimum energy Slater-Determinant with a subchemical accuracy (0.1 Kcal/mol).¹ In this way a very demanding functional minimization turns into a self-consistent procedure where the main ingredient is the diagonalization of a finite matrix with the very small dimension of the so-called Slater atomic basis (STO).

In DFT calculations with periodic boundary conditions, plane-wave basis sets are mostly used since the advantage of their systematic size convergence outweighs disadvantages such as the need of a pseudized smooth core region or the loss of a chemical intuitive picture. On the other hand, large-scale coarse-graining or $O(N)$ algorithms typically require localized basis sets. Attempts to improve the basis-set completeness of localized basis are often based on trial and error strategies², that rapidly increase the basis-set sizes and the associated computational costs.

In quantum chemistry calculations, based instead on Gaussian atomic orbitals (GTO), the contraction procedure was introduced to expand a single STO on many gaussian orbitals in order to represent the right exponential decay at large electron-nucleus distances, with small gaussian exponents, and at the same time the cusp behavior at short distances, that in turn can be quite accurately reproduced with very large exponents. In this case the reduction of the atomic basis is not particularly important since, for the most common techniques, such as coupled cluster (CC), Møeller-Plesset (MP) perturbation theory, complete active space calculations in its variants (self-consistent field (CASSCF), configuration interaction (CI), and multi-reference CI (MRCI)), the dimension of the Hilbert space is determined by the active space, namely a chosen set of molecular orbitals (MOs) around the highest occupied MO (HOMO) and the lowest unoccupied MO (LUMO). This is the reason why the introduction of more general hybrid orbitals (mixing several angular momenta) has not been extensively exploited so far in these approaches. Recently however, there is a certain number of techniques, such as GW, random phase approximation (RPA), linear scaling DFT methods and ab-initio wave function approaches based on stochastic methods³⁻⁹ that strongly benefit from a more compact definition of the atomic basis set.

In particular in variational Monte Carlo (VMC), our task is to define a consistent many-body wave func-

tion, namely a correlated ansatz providing the minimum possible energy expectation value of the non relativistic Hamiltonian with long-range Coulomb forces and within the Born-Oppenheimer (BO) approximation. Generally speaking, a correlated ansatz is made of a mean-field Slater determinant multiplied by a Jastrow factor which takes into account the correlation between electrons. At present, most of the quantum Monte Carlo (QMC) packages make use of a simplified strategy, and, at least for large systems, the Slater determinant is not consistently optimized in presence of the Jastrow factor, but is taken from a much simpler and cheaper DFT calculation. This strategy seems to work well in several cases, but it is difficult to understand its general applicability, for instance in strongly correlated materials, where DFT is often unreliable. Moreover, it is well known that a consistent variational wave function, with both the Jastrow and the determinantal parts simultaneously optimized within a given basis set, provides much better correlation functions (dipole, polarizations, atomic forces, etc.)¹⁰, even when the energy expectation value is not particularly accurate. This is for instance the case for small basis calculations, when the total energy may be quite above its complete basis set (CBS) limit, and nevertheless very good physical and chemical properties can be obtained because the limitation of the basis leads only to a poor description of the chemically inert core electrons¹¹.

In order to allow the simultaneous energy optimization of the Jastrow and the determinantal parts, it is extremely important to reduce the atomic basis size M_A because, as we will see in the following, the number of variational parameters necessary to define a consistent variational wave function scales as M_A^2 .

In quantum mechanics the idea to reduce the dimension of the basis describing a part of a system (A) interacting with an environment (B) dates back to the concept of entanglement¹². Much later a very successful numerical application of this concept was the celebrated density matrix renormalization group (DMRG) algorithm¹³. In this approach one represents A (B) with a set of M_A (M_B) orthogonal states labeled by the index i (j) and write down the wave function of the universe $U = A \cup B$ as:

$$|U\rangle = \sum_{i=1, j=1}^{M_A, M_B} \psi_{ij} |i \otimes j\rangle \quad (1)$$

It is very simple to show¹³ that the optimal way to describe the universe by using only few $p \ll M_A$ states of the system *embedded in the universe* is obtained by using the p eigenvectors corresponding to the largest eigenvalues of the density matrix:

$$D_{i'i'} = \sum_j \psi_{ij}^* \psi_{i'j} \quad (2)$$

This method is essentially equivalent to the Schmidt decomposition of the rectangular matrix ψ_{ij} . It is

extremely simple and general. Nevertheless it has been applied successfully also in very recent embedding schemes¹⁴.

In this work we introduce a method, based on a density matrix embedding of the determinantal part, which allows for a systematic reduction of the dimension of the atomic basis, by yielding atomic natural orbitals (ANOs) in an automatic and almost black-box procedure. This method is an extension of the previously described concept of embedding to a case where the atomic orbitals used to describe the system and the environment are not restricted to be an orthonormal basis set. The ANOs derived in this way represent an orthonormal basis set, and are defined as generalized hybrid orbitals, namely contractions of non-orthogonal atomic orbitals, optimally chosen to minimize the basis set extension at a given target accuracy. We show that the method presented here is superior to the “standard” ANOs generation (which leads to the so-called “maximum-occupancy” orbitals¹⁵), thanks to the efficiency of the present embedding scheme, well established in DMRG calculations.

The paper is organized as follows. In Sec. II we describe the density matrix embedding and the way to find the optimal ANOs, Sec. III shows how the scheme works in practice through selected applications (the water molecule in Sec. III A, the α -to- γ transition in solid cerium in Sec. III B, and the liquid hydrogen at high pressure in Sec. III C). Finally Sec. IV is devoted to the concluding remarks.

II. ATOMIC NATURAL ORBITALS GENERATION

A. Wave function form

We use the paramagnetic Jastrow correlated Slater determinant (JSD) as ansatz in our solid state calculations, with parameters determined to minimize the energy of the scalar-relativistic first-principles Hamiltonian. Unless otherwise specified, the full Coulomb electron-ion interaction is replaced by a scalar-relativistic Hartree-Fock energy consistent pseudopotential of the Burkatzki, Filippi, and Dolg (BFD) type^{16,17}.

The JSD wave function reads

$$\Psi_{\text{JSD}}(\mathbf{R}_{\text{el}}) = \exp[-J(\mathbf{R}_{\text{el}})] \det[\psi_i^{MO}(\mathbf{r}_j^\uparrow)] \det[\psi_i^{MO}(\mathbf{r}_j^\downarrow)], \quad (3)$$

where $1 \leq i, j \leq N/2$, and $\mathbf{R}_{\text{el}} = \{\mathbf{r}_1^\uparrow, \dots, \mathbf{r}_{N/2}^\uparrow, \mathbf{r}_1^\downarrow, \dots, \mathbf{r}_{N/2}^\downarrow\}$ the many-body electron configuration, with N the total number of electrons. $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ are orthonormal molecular orbitals (MOs) each one occupied by opposite spin electrons. The orbitals $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ are expanded in a Gaussian single-particle basis set $\{\chi_j^{\text{det}}\}$, centered on the atomic nuclei, i.e.

$$\psi_i^{MO}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{M_A \times N_{\text{atoms}}} \mu_{ij} \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}), \quad (4)$$

where the sum in the above Equation runs over both the basis set (M_A) and nuclear center indices (N_{atoms}). The $\{\chi_i^{\text{det}}\}$ basis set is uncontracted (primitive) with a system dependent size M_A . The μ_{ij} and the exponents of the primitive Gaussian basis set $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ are variational parameters. The first guess for ψ_i^{MO} is provided by density functional theory (DFT) calculations in the local density approximation (LDA), performed in the same basis set.

To go beyond the JSD ansatz in Eq.(3), we use its JAGP extension in molecular applications or in solid state calculations where the Fermi level in the supercell is degenerate. In the JAGP case, the wave function reads

$$\Psi_{\text{JAGP}}(\mathbf{R}_{\text{el}}) = \exp[-J(\mathbf{R}_{\text{el}})] \det[\phi(\mathbf{r}_i^\uparrow, \mathbf{r}_j^\downarrow)]. \quad (5)$$

The geminal function ϕ in Eq.(5) is written as:

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^M \lambda_i^{\text{AGP}} \psi_i^{MO}(\mathbf{r}) \psi_i^{MO}(\mathbf{r}'). \quad (6)$$

If $M = N/2$, the expansion of Eq.(6) is equivalent to the single Slater determinant in Eq.(3), which factorizes into up and down components. However, to better describe static correlations in molecular calculations, M can be larger to include orbitals above the HOMO level. In the case of solid state calculations with degenerate shells at the Fermi level, M can be larger to comprise all degenerate orbitals, with all the HOMO λ_i^{AGP} taken equal and tiny. One can prove that the AGP part of Ψ_{JAGP} becomes then a linear combination of SDs, each containing one degenerate orbital¹⁸. In this way, the shell degeneracy is correctly taken into account, and the symmetry of the supercell is not broken.

This variational ansatz has been proved very accurate in a large variety of *ab initio* systems, molecules^{19–21} and solids^{22–24}. The Jastrow factor J is the one expanded over Gaussian basis set orbitals, first introduced in Ref. 19 and further developed in references therein. It is not detailed here, as it is not the main focus of the present paper. Both DFT and quantum Monte Carlo (QMC) calculations have been carried out using the TURBORVB package²⁵.

B. Embedding scheme

The QMC molecular orbitals $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ are optimized in a finite localized basis, where each element $\chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r})$ is defined around a given atomic position \mathbf{R}_i (see Eq.(4)). $\chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r})$ can be in turn expanded in terms of simple STO or GTO orbitals, and we are going to determine the optimal contraction in the following, starting from an uncontracted large basis expansion when each $\chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r})$ contains only a single GTO or STO atomic orbital. For the sake of simplicity we consider that all functions described in this Section are real, as it is not difficult to generalize this derivation to the complex case.

For a JSD wave function, we consider the pairing geminal function used in the more general AGP form, left projected over a single atom:

$$U_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \psi_i^{\text{proj}}(\mathbf{r}) \psi_i^{MO}(\mathbf{r}'), \quad (7)$$

where we assumed $\{\lambda_i^{\text{AGP}} = 1\}_{i=1, N/2}$ and $\{\lambda_i^{\text{AGP}} = 0\}_{i > N/2}$. This term plays the role of the state corresponding to the system (selected atom) plus the environment (all atoms) in Eq.(1), where now the indices labelling the system A and the environment B are replaced by positions \mathbf{r} and \mathbf{r}' , respectively. As we have seen, the geminal function can describe also a single Slater determinant, and it is a much more convenient representation, since it is invariant for all unitary transformations of the molecular orbitals:

$$\begin{aligned} \psi_i^{\text{proj}} &\rightarrow \sum_j U_{i,j} \psi_j^{\text{proj}} \\ \psi_i^{MO} &\rightarrow \sum_j U_{i,j} \psi_j^{MO}, \end{aligned}$$

allowing therefore to define a meaningful metric in the space of Slater determinants, much simpler -defined in the space of $\mathcal{R}^3 \times \mathcal{R}^3$ pairing functions- than the many-body distance correctly defined in the \mathcal{R}^{3N} Hilbert space. We just remark here, without deriving it, that optimizing the conventional \mathcal{R}^{3N} distance is indeed possible but with a much more involved and computationally demanding nonlinear iterative algorithm.

In the embedding method the reduction of the basis set is obtained by expanding the molecular orbitals $\psi_i^{MO}(\mathbf{r})$ on an atomic basis set and considering in $\psi_i^{\text{proj}}(\mathbf{r})$ only the components referring to the chosen atom. We then determine the “best” atomic orbitals $\phi_i^{\text{ANO}}(\mathbf{r})$ representing the left projected geminal function $\sum_{i=1}^p \phi_i^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}')$ in an optimally reduced space, namely in terms of only $p \ll M_A$ atomic natural orbitals (ANOs) centered on the reference atom and corresponding auxiliary molecular orbitals $\bar{\psi}_i(\mathbf{r}')$ spanning all the cell. This can be achieved by a standard Schmidt decomposition, through a minimization of the Euclidean distance between the truncated and the projected geminal function. This minimization will be shown to be equivalent to diagonalize the density matrix kernel, defined, in analogy with Eq.(2), as:

$$D_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \bar{\mathbf{r}}) = \int d\mathbf{r}' U_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U_{\text{proj}}(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{r}') \quad (8)$$

The corresponding eigenvalues w_i may be related to the ANOs occupation and their chemical reactivity.

In the following we are going to explain this procedure in more details. The primitive atomic basis $\chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r})$ is not constrained by any orthogonalization condition, namely the overlap matrix

$$s_{ij} = \langle \chi_i^{\text{det}} | \chi_j^{\text{det}} \rangle \quad (9)$$

is an arbitrary strictly positive definite matrix. Nevertheless the coefficients μ_{ij} can be determined in a way that the molecular orbitals remain orthonormal^{26,27}:

$$\langle \psi_i^{MO} | \psi_j^{MO} \rangle = \delta_{ij}, \quad (10)$$

namely, $\mu s \mu^\dagger = I$. We rewrite the term in Eq.(7) by expanding it in the chosen atomic basis:

$$U_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{i|\mathbf{R}_i=\mathbf{R}} \sum_j \mu_{ki} \mu_{kj} \chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r}) \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}') \quad (11)$$

To shorthand the notation, Eq.(11) can be also written in terms of a matrix λ :

$$U_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{ij} \lambda_{ij} \chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r}) \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}'), \quad (12)$$

where $\lambda_{ij} = [\mu^\dagger \mu]_{ij}$ if the orbital $\chi_i^{\text{det}}(\mathbf{r})$ is such that $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}$, while $\lambda_{ij} = 0$ if $\mathbf{R}_i \neq \mathbf{R}$, whereas the column index j runs all over the atomic basis.

The term defined in Eq.(11) carries information on the intra-atomic electronic structure affected by inter-atomic interactions between the site \mathbf{R} and its environment. The inter-atomic interactions are explicitly kept by the left-partial projection of the full density matrix. We found this embedding scheme particularly effective to determine the best ANOs spanning an optimally truncated Hilbert space.

We employ the Schmidt decomposition of Eq.(11) in a truncated space spanned by p terms only, as:

$$\bar{U}_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{k=1}^p \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \bar{\psi}_k(\mathbf{r}'). \quad (13)$$

In order to find the best ANOs, we minimize the Euclidean distance $d = |U_{\text{proj}} - \bar{U}_{\text{proj}}|$ between the original and the truncated geminal functions. These functions are defined in $\mathcal{R}^3 \times \mathcal{R}^3$ in such a way that:

$$d^2 = |U_{\text{proj}}|^2 - 2 \sum_k \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' U_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \bar{\psi}_k(\mathbf{r}') + \sum_k \int d\mathbf{r} \bar{\psi}_k^2(\mathbf{r}), \quad (14)$$

where $|U_{\text{proj}}|^2 = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' U_{\text{proj}}^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, and we assumed that the optimal atomic orbitals are orthonormal. This assumption is without loss of generality, because - whatever is the solution for the minimum - we can always orthogonalize the corresponding optimal orbitals ϕ_i^{ANO} and get a solution written in the same form as in Eq.(13). We can then take the variation over all possible unconstrained functions $\bar{\psi}(\mathbf{r})$ and show that the steady condition $\frac{\delta d^2}{\delta \bar{\psi}_k(\mathbf{r})} = 0$ implies:

$$\bar{\psi}_k(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' U_{\text{proj}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}'). \quad (15)$$

Replacing Eq.(15) into (14) yields:

$$d^2 = |U_{\text{proj}}|^2 - \sum_k \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' D_{\text{proj}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r}'), \quad (16)$$

where D_{proj} is the density matrix we have defined in Eq.(8). Thus, in order to minimize d^2 one needs to maximize the quadratic form involving D_{proj} , with the constraint that the orbitals $\phi_k^{\text{ANO}}(\mathbf{r})$ are orthonormal. Therefore by the minimum/maximum property of symmetric operators (the positive definite density matrix), it is clear that d^2 is minimized just when the optimal ANO orbitals coincide with the p eigenvectors of the density matrix with maximum eigenvalues w_i . Indeed, all the eigenvalues w_i must be positive, and the corresponding eigenvectors are obviously an orthonormal set of states, consistently with the assumption.

From Eq.(8) it follows that the density matrix kernel D_{proj} can be expressed in terms of the atomic basis $\{\chi_i^{\text{det}}\}$ restricted around a given atom at the selected position $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}$. By consequence, also the optimal ANOs can be expanded on the same local basis:

$$\phi_i^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) = \sum_{j|\mathbf{R}_j=\mathbf{R}} \bar{\mu}_{ij} \chi_j^{\text{det}}(\mathbf{r}). \quad (17)$$

In the non orthogonal finite basis $\{\chi_j^{\text{det}}\}$, this turns into the generalized eigenvalue Equation:

$$[(\lambda s \lambda^\dagger) s]_{ij} \bar{\mu}_{kj} = w_i \bar{\mu}_{ki}, \quad (18)$$

where the rectangular matrix λ has been defined through Eq.(12). Eq.(18) can be immediately solved by standard linear algebra packages⁵⁶, by considering that the overlap matrix s is symmetric and positive definite. After diagonalization the eigenvector coefficients satisfy the orthogonality requirement $\bar{\mu} s \bar{\mu}^\dagger = I$, that we have previously assumed. Moreover, the truncation error, i.e. the residual distance, is $d^2 = |U_{\text{proj}}|^2 - \sum_{i=1}^p w_i$.

After the determination of the optimal basis $\{\phi_i^{\text{ANO}}\}$ one can rewrite the same Slater determinant in Eq.(6), within a target accuracy, by expressing all the molecular orbitals in terms of the ANO basis and with a dramatic reduction of the basis dimension and the number of variational parameter needed to represent the determinantal part of the wave function.

Because the $\{\phi_i^{\text{ANO}}\}$ basis set is optimal in the sense defined in this Section, it has the advantage of not only being the best compromise between size and accuracy, but also carrying the physical information on the most representative atomic states for a site embedded and interacting with its environment.

Moreover, it is straightforward to extend the embedding scheme to a determinantal part not necessarily restricted to a Slater form. Indeed, as the best ANOs are obtained by a distance minimization in the $\mathcal{R}^3 \times \mathcal{R}^3$ space, this can be applied not only to the projected density matrix based on the Slater U_{proj} of Eq.(11), where the sum over the MOs runs up to $N/2$, but also to a

more generalized form with an arbitrary number of MOs $M > N/2$, and with free parameters λ_i^{AGP} . This would correspond to the AGP form in Eq.(6), as explained in Sec. II A. Therefore, via this scheme one can find the optimal basis set for both Slater and AGP types of determinants.

As a final methodological remark, we notice that according to Eq.(17) the best ANOs are hybrid orbitals, as they are expanded over the full set of atomic angular momenta. Thus, they can take care of non trivial chemical hybridizations and, for instance, the crystal field effect in solids is also automatically taken into account.

In Sec. III A we will compare the ANOs generated by the above scheme with the ones generated in the “standard” way, as eigenstates of the *local atomic density matrix* (both left and right projected on a given site), i.e. the “maximum-occupancy” orbitals¹⁵. We remark here that the use of “density matrix” term may generate some confusion. The density matrix in ANO chemical notations is a two-point correlation function, that in the non-interacting limit, when the wave function is a single Slater determinant, coincides with our unrestricted expression for U in Eq.(7), namely obtained with $\psi_i^{\text{proj}} = \psi_i^{\text{MO}}$. On the other hand, when the word “density matrix” is used within embedding techniques, it is more appropriate to think about density matrix as the square of U , as we have obtained in Eq.(8). In the following we call therefore ANOs to indicate also the eigenstates of the density matrix defined within the proposed embedding scheme.

We show that our embedding yields ANOs that, when used as a new basis set, provide much better performances in reducing the size of the atomic basis, compared to the standard ANOs discussed above.

III. SELECTED APPLICATIONS

In this section we illustrate the relevance of our embedding scheme by showing three examples: the determination of the best ANO basis set in water (Sec. III A), cerium (Sec. III B), and hydrogen (Sec. III C). In the first case, the natural orbitals determined by the density matrix embedding method significantly reduce the number of wave function parameters and so its computational burden. In the second case, the ANO basis set carries the physical information on the atomic structure of a cerium site embedded in the crystal environment, and allows a physical interpretation of the electronic change underlying the α -to- γ volume collapse. In the last example, the ANO basis is shown to be the best compromise between accuracy and efficiency in the determination of the phase diagram of liquid hydrogen at high pressure by means of QMC-based molecular dynamics (MD) calculations, which require both accurate and cheap wave functions.

A. Water molecule

A proper description of the water molecule is essential to reproduce the structural and electronic properties of larger water cluster, liquid water and ice, because in large systems containing several molecules there is a strong interplay between the intramolecular and intermolecular degrees of freedom, due to the large water dipole moment and the strong directionality of the H bond. For this reason, the water molecule has been the subject of many theoretical works^{28–32}, aiming at finding the quantum chemistry method which has the best balance between accuracy and computational cost.

In this regard, QMC methods are promising, thanks to their favorable scaling with the system size. Here we report our pseudopotential and all-electron calculations³³ on the water molecule with different wave function types and basis sets, in order to show that the speed-up offered by the ANOs basis set is relevant, and can open the way to more systematic studies on larger water systems.

The BFD pseudopotential³⁵ has been used for oxygen, while the two hydrogens have been treated all-electron. We have also performed full all-electron calculations, for both oxygen and hydrogen. The primitive Gaussian basis set for oxygen is $(5s, 5p, 2d)$ and $(6s, 6p, 2d)$ in pseudopotential and all-electron calculations, respectively. For hydrogen, the primitive basis set is $(4s, 2p)$. The Jastrow functional form has been kept fixed and developed on a primitive Gaussian basis set of $(3s, 2p, 1d)$ and $(2s, 1p)$ for oxygen and hydrogen, respectively. Note that this GTO set has been recently claimed to be one of the most accurate in an extensive QMC study of single molecule water properties³⁶, which used the same Jastrow ansatz as ours. For the antisymmetric part we tested two main wave function forms, the single Slater determinant (obtained by using a geminal with rank $N/2$), and the AGP function. At variance with Eq.(6), for the water molecule we chose to develop the AGP geminal directly on the primitive GTOs (and not on MOs) to have a greater flexibility, such that:

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{a,b=1}^{M_A \times N_{\text{atoms}}} \lambda^{a,b} \chi_a^{\text{det}}(\mathbf{r}) \chi_b^{\text{det}}(\mathbf{r}'). \quad (19)$$

The difference in energy between the JSD and the JAGP wave functions, reported in Tab. I, shows the size of static correlations in the system, which amounts to 5-6 mH. Moreover, the AGP ansatz provides a better description of the nodal surface, because lattice regularized diffusion Monte Carlo (LRDMC) calculations^{37?} give a fixed-node energy which is 2.5 mHa lower than the one obtained by using the JSD trial wave function³³. The JAGP wave function leads also to better geometrical properties³³. Its relaxed geometry is closer to the experiment than the JSD one, in both the OH distance and the HOH angle.

To analyze how the AGP correlations develop in the water molecule, we diagonalize the geminal of Eq.(19) in order to recast it in its MOs representation of Eq.(6).

TABLE I: VMC energies of the water molecule and number of variational parameters in the QMC wave functions. The geometry is the experimental one in the pseudopotential calculations, while is the QMC relaxed one in all-electron calculations. See Ref. 33 for more details. The total number of parameters (last column) and the wave function quality vary depending on the contraction level of the ANOs used in the determinantal part. The Jastrow functional form has been kept fixed in all set of calculations. This gives a number of 195 and 418 Jastrow parameters for the pseudopotential and all-electron calculations, respectively. The other parameters are in the determinant, coming from both $\lambda^{a,b}$ (third to last column) and the basis set, i.e., χ_a^{det} for the primitive GTO and ϕ_a^{ANO} for the ANOs (second to last column).

Wave function ansatz	VMC energies			number of parameters		
	Energy E_x (Ha)	Variance (Ha ²)	$E_x - E_{\text{JSD}}$ (mHa)	$\lambda^{a,b}$	$ \chi_a^{\text{det}}, \phi_a^{\text{ANO}} $	total
pseudopotential calculations						
JSD: primitive GTOs	-17.24821(7)	0.2655(6)	0.0	682	18	895 ^a
JAGP: (4O,1H) ANOs	-17.25013(8)	0.2635(12)	-1.91(11)	21	158	374
JAGP: (4O,5H) ANOs	-17.25183(6)	0.2510(6)	-3.62(10)	105	238	538
JAGP: (8O,2H) ANOs	-17.25267(7)	0.2426(18)	-4.46(10)	78	298	571
JAGP: (8O,5H) ANOs	-17.25302(6)	0.2412(34)	-4.89(10)	171	358	724
JAGP: primitive GTOs	-17.25389(6)	0.2296(5)	-5.68(10)	682	18	895
all-electron calculations						
JSD: primitive GTOs	-76.40025(8)	1.412(3)	0.0	1383	19	1820 ^a
JAGP: (9O,2H) ANOs	-76.40504(9)	1.399(6)	-4.79(12)	91	361	870
JAGP: primitive GTOs	-76.40660(7)	1.374(3)	-6.35(11)	1383	19	1820

^aHere the number of parameters is the same as the one in the JAGP wave function since in the JSD ansatz we rewrite the corresponding geminal (of rank $N/2$) on the uncontracted basis in order to optimize the MO's, as explained by Marchi et al.³⁴

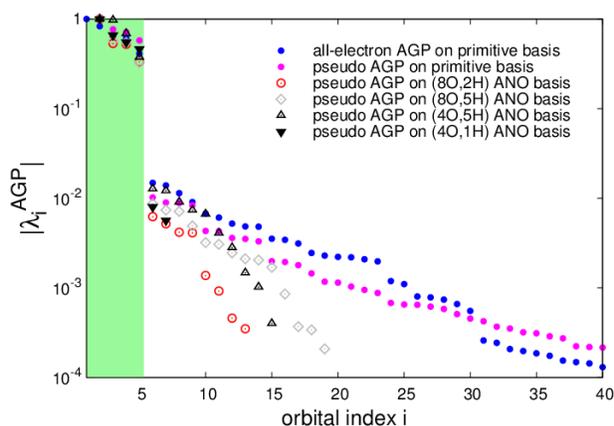


FIG. 1: Semilog plot of the modulus of the AGP eigenvalues versus the MO index for different basis sets and calculations. The orbital indexes include always the oxygen 1s electrons, replaced in the pseudopotential calculations. The green area represents the exactly occupied molecular orbitals in the single Slater determinant representation, with $\lambda_i = 1$ for $i \in \{1, \dots, \text{HOMO}\}$ and $\lambda_i = 0$ for $i \geq \text{LUMO}$. In the AGP, also the orbitals above the HOMO are occupied, with a weight $|\lambda_i^{\text{AGP}}|$ which jumps at the HOMO-LUMO level. The AGP developed on the ANO basis set correctly reproduces the HOMO-LUMO jump and spans the same relevant region in the AGP eigenvalues spectrum.

Indeed, the diagonalization of ϕ in the space spanned by the basis set χ_a^{det} yields the MOs as eigenvectors and λ_i^{AGP} as eigenvalues, whose absolute values are plotted in Fig. 1.

Fig. 1 shows that indeed the orbitals above the HOMO have a sizable weight, with a distribution which falls abruptly to zero only after the 40-th orbital (not reported

in the Figure). This reflects the multi determinant character of the water molecule, taken into account by the AGP ansatz.

We turn now the attention on how to reduce the AGP basis set in an effective way. So far, both the JSD and JAGP wave functions have been developed on the uncontracted primitive basis in order to exploit at most its flexibility. Thus, the total number of variational parameters is 895 in pseudopotential calculations (see the last column of Tab. I), quite large for a single molecule, particularly if one would like to tackle the study of larger water clusters by means of QMC techniques. The most important limitation of this approach is that the number of variational parameters corresponding to the matrix elements $\lambda^{a,b}$ increases as the square of the atomic basis size. Therefore this should be reduced at minimum in order to make this approach feasible for a large number of molecules.

To this purpose, we would like to find the optimal contracted basis set. We start from our best JAGP wave function previously optimized, we take its Jastrow factor off, and we are left with its geminal part of Eq.(19). From there, we follow the recipe explained in Sec. II, and we generate a new set of ANOs, upon which we develop a new geminal:

$$\tilde{\phi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{a,b=1}^{p \times N_{\text{atom}}} \tilde{\lambda}^{a,b} \phi_a^{\text{ANO}}(\mathbf{r}) \phi_b^{\text{ANO}}(\mathbf{r}'), \quad (20)$$

where the $\tilde{\lambda}^{a,b}$ are given by overlap maximization of the latter $\tilde{\phi}$ with the original ϕ in the $\mathcal{R}^3 \times \mathcal{R}^3$ space. Thanks to the ANO expansion, the overlap is supposed to be good even for small ANO basis set size p . We found that, at fixed p , the normalized overlap $\langle \phi | \tilde{\phi} \rangle^2 / (\langle \phi | \phi \rangle \langle \tilde{\phi} | \tilde{\phi} \rangle)$ is systematically larger when one uses the ANOs obtained as in Sec. IIB than the “standard” ANOs ob-

tained by diagonalization of the atomic (left *and* right projected) U_{proj} matrix (these ANOs are also called “maximum-occupancy” hybrids in literature, see for instance Ref. 15). The overlap between the geminal function ϕ developed in the primitive basis and the one ($\tilde{\phi}$) written in the ANOs basis sets is reported in Tab. II. The starting ϕ is the optimal one for the JAGP energy of the water molecule in the primitive basis. Our embedding scheme systematically gives ANOs which yield a better overlap between ϕ and $\tilde{\phi}$, at a fixed ANO size, if compared with the overlaps obtained with the “standard” embedding scheme.

ANO basis set	“standard” ANOs overlap (%)	“embedded” ANOs overlap (%)
(4O,1H)	98.675	99.729
(4O,5H)	98.967	99.978
(8O,2H)	98.881	99.923
(8O,5H)	99.552	99.985

TABLE II: Overlap $\langle \tilde{\phi} | \phi \rangle^2 / (\langle \phi | \phi \rangle \langle \tilde{\phi} | \tilde{\phi} \rangle)$ between the geminal ϕ of the fully optimized JAGP wave function in the primitive basis set and the best $\tilde{\phi}$ developed on the ANO basis set reported in the first column (with $\tilde{\lambda}^{a,b}$ which maximize the $\mathcal{R}^3 \times \mathcal{R}^3$ overlap). Given the basis set size, the ANOs are determined in the “standard” way (second column, see text for definition) and by the embedding scheme described in Sec. II B (third column). The embedding scheme presented here systematically gives better overlaps.

From Eq.(20), it is apparent that the reduction of variational parameters with respect to the expression in Eq.(19) is a factor p^2/M_A^2 , which can be extremely relevant if $p \ll M_A$. In the following, we are going to study the VMC energy convergence of the JAGP wave function expanded in ANOs as a function of p , by comparing it with its rigorous lowest energy limit provided by the uncontracted JAGP reference previously computed. We recall that once the ANOs expanded AGP is obtained, its parameters are further optimized in the presence of the Jastrow factor by QMC energy minimization, in order to find the best variational wave function within the JAGP ansatz in the ANO basis set.

The energy results are reported in Tab. I. For the pseudopotential calculations, the smallest basis set which includes the 1s for H and the 2s and 2p orbitals for O, thus taking into account the 2s2p near degeneracy at the atomic O level, is the (4O,1H) ANO set ($p = 4$ for oxygen, $p = 1$ for hydrogen). It gives the poorest energy and variance among the ANO basis sets considered, though being lower than the JSD ansatz. The best energy is obtained with the largest ANO basis tried here, namely the (8O,5H) set. It recovers a large fraction of static correlations and its energy is less than 1mHa above the uncontracted JAGP one. However, the price to pay is that the parameter reduction is weak, the total number of parameters being close to the one of the full JAGP expansion (see last column of Tab. I). Indeed, while the number of $\tilde{\lambda}^{a,b}$ is still significantly lower than the one for the

primitive basis set (total $p = 18$, while total $M_A = 24$), nevertheless the parameters in the contracted ANO orbitals grow too much. The best compromise between efficiency, i.e. total number of variational parameters, and accuracy, i.e. variational energy, is provided by the (8O,2H) basis, as it yields a significant gain in energy with a small/moderate number of parameters. This advantage will be remarkable for large number of atoms, as the number of variational parameters corresponding to the ANO orbitals grows only *linearly* with the number of atoms; on the other hand the number of parameters corresponding to $\tilde{\lambda}^{a,b}$, grows instead quadratically, but it remains still affordable since it is dramatically reduced by this approach (see Tab. I).

The same behavior has been confirmed in all-electron calculations, reported in the lower panel of Tab. I, where the 1s electrons are explicitly kept in the oxygen atom. The corresponding ANO basis set has been extended to 9O ANO orbitals, performing in the same way as in the case of pseudopotential calculations in the 8O ANO basis set. Even in this case, the gain in the number of variational parameters is important, without a significant deterioration of the wave function with respect to the JAGP in primitive basis.

Finally, we study how the AGP spectrum changes with the contracted ANO basis sets. Fig. 1 shows that, after a complete wave function optimization, the natural orbital eigenvalues magnitude of the ANO AGP covers the $10^{-2} - 10^{-4}$ range of the primitive AGP, except for the shortest (4O,1H) basis, which clearly spans a too small Hilbert space. Moreover, we checked that the JAGP expanded on the optimal (8O,2H) basis gives the same fixed node LRDMC energy as the full JAGP, signaling that the nodal surface is properly described even by the (8O,2H) ANO contraction. The gain in efficiency of the ANO basis set is expected to be larger and larger as the system size increases, as the quadratic growth of the $\tilde{\lambda}^{a,b}$ with the number of atoms depends strongly on the atomic basis size.

B. Solid cerium

The α -to- γ phase transition in cerium, also known as volume collapse, is one of the most challenging phase transitions in Nature, as it is driven by the f-electron correlation, very hard to treat by any many-body method. Cerium peculiar features, like its isostructural volume jump between two *fcc* structures, are not completely explained yet, and there is a strong debate whether the α -to- γ transition would still be present at 0 temperature³⁸⁻⁴² and negative pressures (in the actual material the transition occurs only at finite T ⁴³), or there is a lower critical point of the first-order transition line with $T_{\text{min}} > 0$ ⁴⁴. The question is not just academic, as the presence of a 0 T first-order transition implies a purely electronic mechanism underlying the volume collapse, while temperature effects are certainly due also

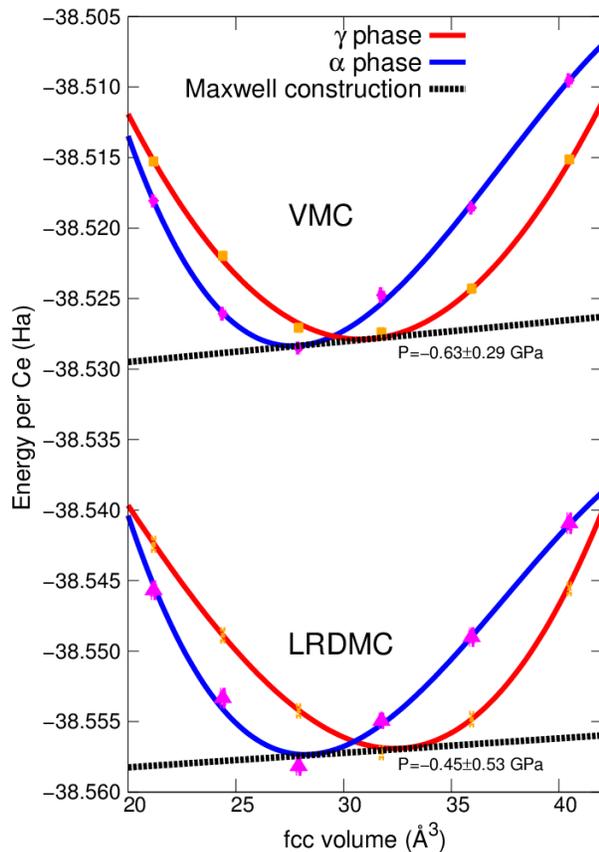


FIG. 2: Equation of state of the α (blue line) and γ (red line) phases of elemental cerium computed by VMC and LRDMC. In the y-axis we report energies per atom of the pseudo Hamiltonian. Also the common tangent construction is plotted (dashed black line), where the transition pressure is derived from. The experimental transition pressure extrapolated to $0 T$ is ≈ -1 GPa.

to electronic entropy contributions which are known to be important in f-electron systems^{45,46}. Very recently⁴⁷, accurate QMC calculations show that a first-order transition still exists even at $0K$. This is reported in Fig. 2, where the equation of state $E = E(V)$ is plotted for both variational Monte Carlo (VMC) and lattice regularized diffusion Monte Carlo (LRDMC) calculations.

As explained in Ref. 47, the two solutions found at fixed unit cell volumes, in a range compatible with the α and γ phases, mainly differ for their Slater determinants, which are fully optimized at the VMC level in the presence of the Jastrow factor by energy minimization. From Fig. 2, it is apparent that the LRDMC further lowers the variational energy of the state, although without changing the physical picture of the transition. Indeed, the transition pressure and the critical volumes are in agreement with the experimental ones already at the VMC level. Interestingly enough, the nodal structure of the two phases, set by the Slater determinant, is certainly

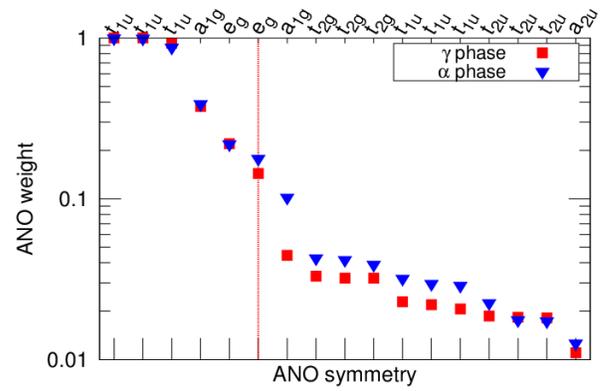


FIG. 3: Weights w_i of the first 17 most relevant ANOs, computed by following the embedding scheme detailed in Sec. II B. They are derived from the Slater determinants of the two wave functions describing the α (blue triangles) and γ (red squares) phases, respectively, at the unit cell volume of 31.7 \AA^3 (fcc lattice space of $9.5 a_0$). The vertical red line indicates the “closed-shell” occupation of the 12 electrons in the pseudopotential in the case of largely separated weakly interacting atoms.

different, as the fixed node approximation is the only constraint in the LRDMC calculations which prevents one phase to be projected to the other.

In order to understand what is the electronic mechanism of the volume collapse, an analysis of the Slater part of the JSD wave function is thus necessary, as it bears information related to the electronic structure change between the two phases. With this aim, the embedding scheme proposed in the present paper is extremely useful, as the derived ANOs, their weights (Fig. 3) and their spread (Fig. 4) reveal the effect of the crystal field and the hybridization on the underlying electronic structure. The ANO in this case are naturally hybrid, as the crystal field mixes the atomic components. Thanks to the atomic orbital resolution of each ANO, it has been possible to assign to each one its correct spatial symmetry, compatible with the fcc crystal point group, which is reported in Figs. 3 and 4.

A feature which is clear from Fig. 3 is the tight competition between many different atomic states, the s-based a_{1g} , the d-based e_g and t_{2g} , and the f-based t_{1u} , t_{2u} , and a_{2u} orbitals. From band structure calculations, it is known that they all have weight at the Fermi level, and they are very close in energy. From our embedding analysis, they all contribute to the total wave function with quite similar weights w_i . This makes cerium a puzzling system, as its physics is dictated not only by the strong correlation affecting the f-orbitals but also by their complex interplay with more delocalized s , p , and d states. Only the first 4 ANO orbitals (3 t_{1u} and 1 a_{1g}) have weight close to 1, as they are almost perfectly occupied by the $5s^2 5p^6$ semi-core electrons included in the HF en-

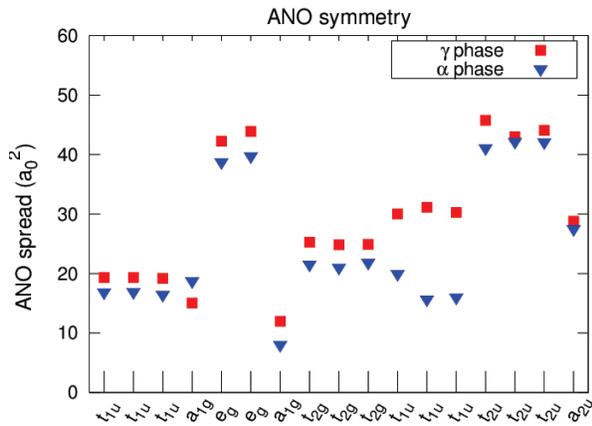


FIG. 4: Spread ($\langle\phi|r^2|\phi\rangle - |\langle\phi|\mathbf{r}|\phi\rangle|^2$) of the same ANO basis as in Fig. 3, for both the α (blue triangles) and γ (red squares) phase.

ergy consistent pseudopotential¹⁷, which are chemically inert. The other 4 electrons in the pseudopotential go into the valence, and occupy the higher energy ANOs according to an atomic participation rate which is related to the ANOs w_i . Fig. 3 shows that a main change between the α and γ phase is related to the weight of the a_{1g} (mainly $6s$) orbital, which reflects a different atomic occupation and thus a different nature of the chemical bond between neighboring atoms.

Another difference is apparent from Fig. 4, where we plot the ANOs spread. The most significant spread variation affects the t_{1u} orbitals, which are built upon a linear combination of p and f atomic symmetries, allowed by the crystal field. The t_{1u} , t_{2u} , and a_{2u} ANO orbitals are the most correlated, as they are made of f atomic orbitals. A change in the t_{1u} spread is a strong indication that the correlation level in the two phases is very different.

This is substantiated by the calculation of the local Hubbard repulsion $U_{\text{bare}}^k = \langle\phi_k^{\text{ANO}}\phi_k^{\text{ANO}}|\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}|\phi_k^{\text{ANO}}\phi_k^{\text{ANO}}\rangle$, computed by using the ANO orbitals as local atomic states, and plotted in Fig. 5. In accordance to the spreads in Fig. 4, the main change in U affects the t_{1u} atomic states, with the α phase which has a larger U (at the fixed volume) than the γ phase. This is rather counter-intuitive, as the α phase is known to be less “correlated” than the γ one, as revealed for instance by a taller quasiparticle peak in photoemission spectroscopy at the Fermi level. However, these experimental signatures are obtained at different volumes, with the α phase in its collapsed configuration (15% volume less than the γ) and so with an U -over-bandwidth ratio which is larger in the γ phase. In our analysis, the two phases can be studied at the same volume, where two steady solutions are found. This possibility allows one to unveil an important effect due to the strong f -correlation: the γ phase gains

energy with respect to the α phase, by reducing the local Coulomb repulsion in the t_{1u} channel, in the large-volume region where the correlation is stronger for both phases. This is thanks to the breathing of the t_{1u} orbitals, strongly hybridized with the p states, and broader in the γ phase. At its turn, this implies a larger $t_{1u} - t_{1u}$ overlap between neighboring sites, and so a stronger bonding character of the t_{1u} orbitals in the γ phase, whereas in the α phase it is the a_{1g} (s) channel which has a stronger weight, as we have already seen. According to molecular orbital theory, an s -based bonding molecular orbital has a larger overlap and lower energy than the ones based on degenerate (or almost degenerate) higher atomic angular momenta. Therefore, the stronger a_{1g} weight in the α phase is compatible with a tighter chemical bond, and so a smaller bond length and unit cell volume.

To conclude, with our embedding analysis, we showed how on-site intraorbital repulsions in the f - t_{1u} manifold accompanied by hybridization effects between the f atomic orbitals with more delocalized s and p states are responsible for the stability of the γ phase at large volumes, while the α phase is more stable at smaller volume with shorter (10 – 15% difference) lattice parameters. The volume collapse transition results therefore from a tight competition between interatomic chemical bond strength and local Coulomb repulsion.

C. Liquid hydrogen at high pressure

In this Section we present recent results on liquid hydrogen at high pressure¹¹, showing the advantage of the basis set reduction in this case. We consider a molecular dynamics (MD) simulation within the BO approximation, where at each step several thousands of parameters of a JSD variational wave function have to be optimized. The use of the ANO basis set, 1 ANO in the $2s$ GTO case, and 3 ANOs in the $3s1p$ case, allows for a systematic reduction of the number of variational parameters by a factor four as compared with the full uncontracted basis, without a sizable loss of accuracy (within 1mHa/atom), as seen also in the case of the water molecule (Sec. III A). The reduction of the basis is achieved at the beginning of the simulation, in order to start with the best possible variational wave function compatible with the small basis set chosen. The JSD wave function is composed of a Slater determinant, whose molecular orbitals are expanded in the chosen basis and that can be obtained by a DFT calculation or by a full optimization of the energy in presence of a Jastrow factor, as described in Sec. II A. A DFT calculation is first performed in the primitive basis for typical configurations at different densities and fixed hydrogen positions. After that, the contraction, namely the determination of the initial optimal ANOs, is performed with the algorithm described in Sec. II B. Finally, the full optimization of the JSD is performed and the best JSD compatible with the ANO basis set is obtained

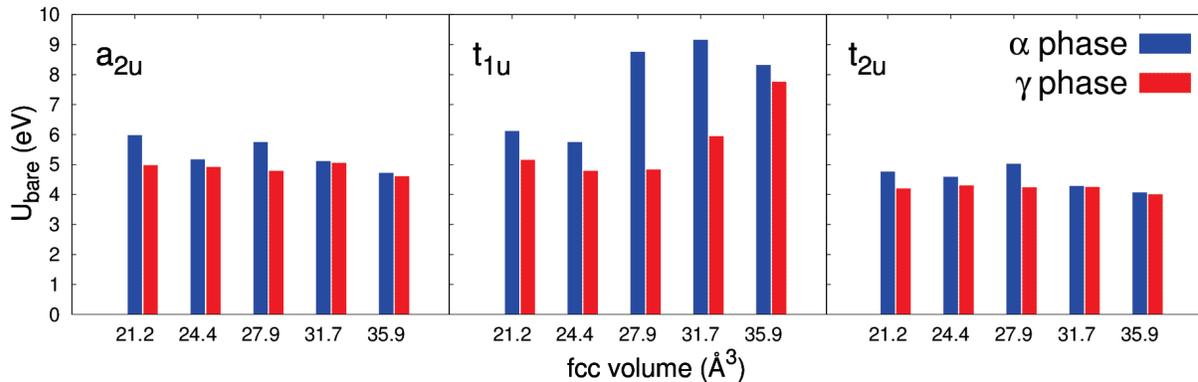


FIG. 5: Local Coulomb repulsion $U_{\text{bare}}^k = \langle \phi_k^{\text{ANO}} \phi_k^{\text{ANO}} | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \phi_k^{\text{ANO}} \phi_k^{\text{ANO}} \rangle$ computed on the ANO basis set of a_{2u} , t_{1u} , and t_{2u} symmetries, containing the f-orbital components, for the α and γ phases at different volumes (corresponding to the points in Fig. 2).

by means of state-of-the-art optimization techniques^{20,48}. Thanks to the contraction, the number of parameters to be optimized becomes affordable. Moreover the optimization is particularly fast and reliable due to the very good initial guess obtained in this way. That makes the search for the global minimum (or at least a very good one) much simpler, being the complexity of the energy landscape reduced. For these reasons in the largest primitive basis ($6s5p1d$)¹⁶ the statistical optimization of the molecular orbitals is not implemented, because not possible or at least very difficult, and only the Jastrow factor is optimized. In this case however, based on smaller system calculations, we do not expect meaningful improvement in the energy by full optimization, as the determinant obtained in a large basis is essentially optimal within DFT and the LDA approximation. The results are summarized in Tab. III and compared with the ones obtained with other techniques, among which LRDMC and Repetition Quantum Monte Carlo (RQMC), namely different methods to obtain the lowest variational energy compatible with the nodal surface of a given variational ansatz. LRDMC and RQMC values are obtained with standard extrapolations with the mesh size or time step, respectively, as only in this limit they coincide if the same wave function ansatz is used in both methods.

	$r_s = 1.44$	$r_s = 1.24$
VMC - JSD - $2s/1\text{ANO}$	-0.54750(1)	-0.5141(1)
VMC - JSD - $3s1p/3\text{ANOs}$	-0.55391(1)	-0.52246(1)
VMC - JSD - $6s5p1d$ primitive	-0.5542(1)	-0.5230(1)
LRDMC - JSD - $2s/1\text{ANO}$	-0.55239(1)	-
LRDMC - JSD - $3s1p/3\text{ANOs}$	-0.55678(1)	-0.52535(1)
VMC - JSD+B	-0.55605(2)	-0.52564(2)
RQMC - JSD+B	-0.5572(1)	-0.52638(3)

TABLE III: Total energies per atom (in Hartree) obtained for fixed ionic configurations at different r_s with different methods: VMC, LRDMC or RQMC; with different basis sets as described in the text.

As it is clear from Tab. III, by using ANOs a small basis is enough to obtain almost converged results well below 1mHa/atom, if we take as a reference the result of the largest primitive basis mentioned above. The best energies for the two densities (defined by r_s , such that $\frac{4}{3}\pi r_s^3 a_0^3$ is the volume per particle, a_0 being the Bohr radius) reported here are obtained with the JSD+backflow (JSD+B) ansatz, which is used in the coupled electron Monte Carlo (CEIMC) calculations⁴⁹. Here both the determinant (SD) and the Jastrow (J) are obtained with a different approach and with a different basis set. Moreover the determinantal part SD contains also backflow correlations that are supposed to improve substantially the nodal surface of a simple Slater determinant. Nevertheless it is quite clear that also the present variational approach also in a small basis and restricted to a single determinant can provide reasonably accurate energies. Moreover the LRDMC applied to such guiding functions is very close (within $\lesssim 1$ mHa/atom) to the best RQMC results⁵⁰, implying that the $3s1p/3\text{ANOs}$ basis provides an almost optimal nodal surface.

After these successful optimizations of the basis set we can perform MD simulations because the number of variational parameters is feasible, as at each iteration of MD we can optimize the wave function with few steps (about 6) and compute at the final iteration the atomic forces with a reasonable computational effort. The interested reader can find more details of the MD used in our previous works^{11,51,52}, as this is outside the scope of the present work.

The results are displayed in Figs. 6 and 7 for the same two densities as in Tab. III, and two temperatures, 600 and 1700 K. By increasing the statistical accuracy, namely by increasing L , the number of statistical samples used for each MD step, the two basis considered ($2s/1\text{ANO}$ and $3s1p/3\text{ANOs}$) extrapolate to two different energies, the difference being more than ≈ 3 mHa/atom. The extrapolation is linear, suggesting that

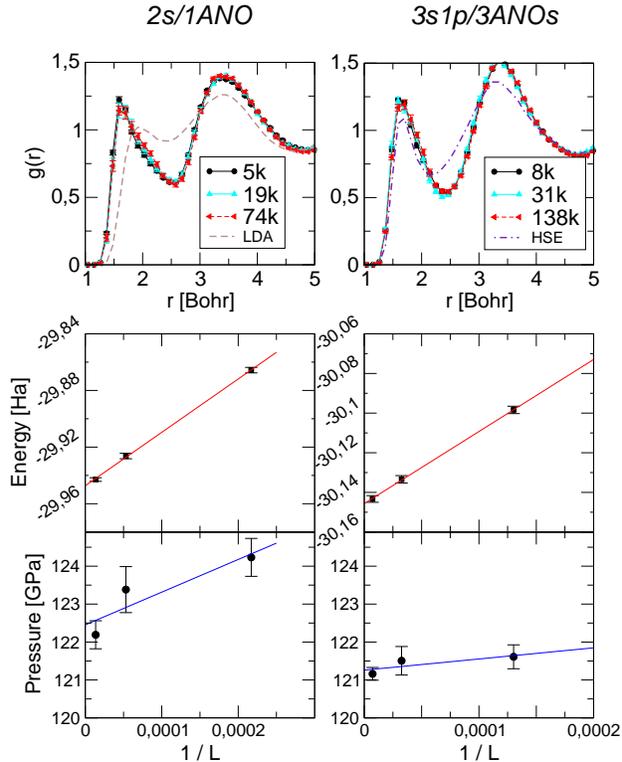


FIG. 6: Accuracy of the wave function: tests at density $r_s=1.44$ and $T=600$ K. The left panels refer to the $2s/1ANO$ basis set, while the right panels refer to the much more accurate $3s1p/3ANOs$. *Top panels:* Radial distribution function $g(r)$ obtained for different L (VMC sample size per MD iteration). We also plot the DFT predictions for LDA and HSE xc functionals. All the calculations are performed for 54 atoms at the Γ point. *Middle panels:* Total energy (extensive) as a function of $1/L$. *Bottom panels:* Pressure versus $1/L$. This quantity is rather insensitive to the statistics per iteration and the basis set.

the bias due to the finite statistical error is systematically improvable. Despite the sizable discrepancy in the $1/L \rightarrow 0$ extrapolated internal energies (see middle panels of Figs. 6 and 7), it is remarkable that the use of the small basis set does not lead to any significant bias in correlation functions such as pressure (accurate within few GPa) and radial distribution functions that can be almost superposed to the large basis set calculation, within statistical errors.

This test represents therefore a meaningful example where it is shown that, by consistently optimizing a wave function in a small basis set, within a fully correlated approach, the most important correlation functions, or in other words energy differences or derivatives, are satisfactorily taken into account, opening the way for realistic large scale calculations of correlated materials.

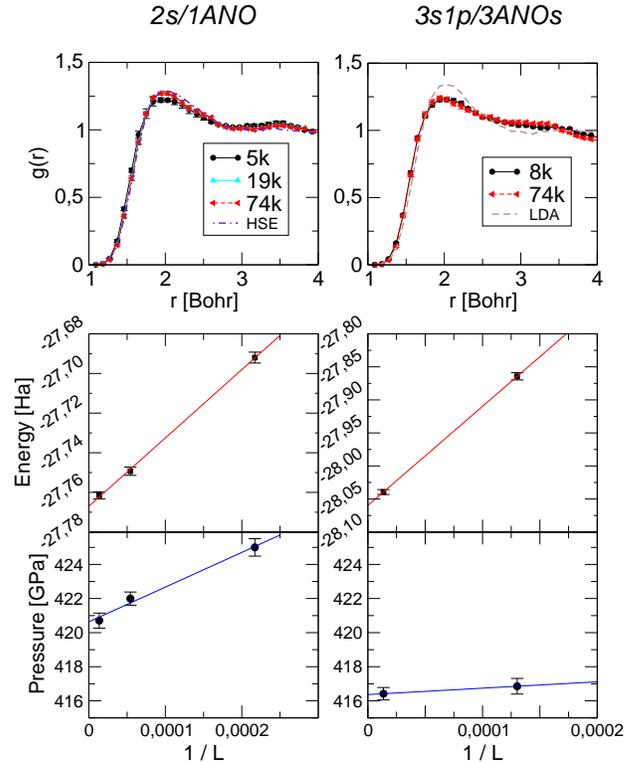


FIG. 7: Accuracy of the wave function: tests at density $r_s=1.24$ and $T=1700$ K. The left panels refer to the $2s/1ANO$ basis set, while the right panels refer to the much more accurate $3s1p/3ANOs$. *Top panels:* Radial distribution function $g(r)$ obtained for different L . We also plot the DFT predictions for LDA and HSE xc functional. All the calculations are performed for 54 atoms at the Γ point. *Middle panels:* Total energy (extensive) as a function of $1/L$. The two basis extrapolate to two different energies, the difference being of ≈ 5 mHa/atom. Also in this case the extrapolation is linear. *Bottom panels:* Pressure versus $1/L$. This quantity is rather insensitive to L and the basis.

IV. CONCLUSIONS

In this work we have introduced a novel approach for a systematic and automatic reduction of the basis set in wave function based approaches based on localized atomic orbitals. The method is built upon a density matrix embedding scheme, constructed by partially projecting the Slater density matrix or the AGP geminal on a given atomic site. The advantage of this embedding procedure is mainly because, within our formulation, the optimal atomic natural orbitals (ANOs), which diagonalize the partially projected density matrix, are obtained by a solution of a linear problem that has a unique, computationally feasible (scaling as the cube of the dimension of the basis), and automatic solution. The embedding devised here is also shown to be superior to the standard (“maximum-occupancy”) atomic density matrix embedding. In the VMC framework, the method has been found

very useful for the reduction of the number of variational parameters, which is otherwise prohibitive for an accurate statistical optimization, as we have seen for the water molecule and the liquid hydrogen at high pressure. The compactness of the ANO basis set also leads to remarkable physical insights in understanding the chemical bonds in molecules and solids, as is the case of cerium, presented in this work. The well known volume collapse occurring in this material is explained within this formulation as a first-order transition of electronic character, where the hybrid ANOs involving f orbitals hybridized with p states change their localization character at the transition, being broader in the γ than in the α phase, contrary to the common wisdom.

We finally comment that the present technique, is not only practical to generate a more compact basis set for the Slater determinant used in HF, DFT⁵³ and QMC calculations, but should be useful also in other many-body approaches, as for instance in methods like GW and RPA, where a computationally very expensive summation over unoccupied molecular orbitals is involved. The dimension of this space can be highly reduced by using the ANOs basis that we have defined because the size of the unoccupied molecular orbitals is obviously proportional

to the one of the atomic basis. The use of a localized basis is well known to produce much more performing algorithms^{54,55}, and the scheme we have introduced can be easily extended to these cases and further improve the efficiency of present algorithms.

Last but not least, the ANO basis set derived by the density matrix embedding scheme described in this paper can be useful to generate accurate low-energy Hamiltonians from mean-field or many-body *ab initio* calculations.

Acknowledgments

One of us (S.S.) acknowledges support by MIUR-Cofin 2010. The computational resources used for this work have been partially provided by the PRACE grant number 2012061116, and IDRIS/GENCI grant number 2014096493. Part of this research has used computational resources of the K computer provided by the RIKEN Advanced Institute for Computational Science through the HPCI System Research Projects (hp120174 and hp140092).

* sorella@sissa.it

† gmazzola@phys.ethz.ch

‡ michele.casula@impmc.upmc.fr

- ¹ E. Clementi, IBM, Journal of Research and Development **9**, 2 (1965).
- ² V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, X. Ren, K. Reuter, and M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **180**, 2175 (2009).
- ³ G. H. Booth, A. Grüneis, G. Kresse, and A. Alavi, Nature **493**, 365 (2013).
- ⁴ S. Zhang and H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. **90**, 136401 (2003).
- ⁵ W. Purwanto, S. Zhang, and H. Krakauer, J. Chem. Theory Comput. **9**, 4825 (2013).
- ⁶ J. Toulouse and C. J. Umrigar, J. Chem. Phys. **128**, 174101 (2008).
- ⁷ M. Casula, S. Moroni, S. Sorella, and C. Filippi, J. of Chem. Phys. **132**, 154113 (2010).
- ⁸ P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, B. J. Alder, and W. A. Lester, J. Chem. Phys. **77**, 5593 (1982).
- ⁹ J. M. McMahon, M. A. Morales, C. Pierleoni, and D. M. Ceperley, Reviews of Modern Physics **84**, 1607 (2012).
- ¹⁰ E. Coccia, O. Chernomor, M. Barborini, S. Sorella, and L. Guidoni, Journal of Chemical Theory and Computation **8**, 1952 (2012).
- ¹¹ Guglielmo Mazzola and Sandro Sorella, Phys. Rev. Lett. **114**, 105701 (2015).
- ¹² John Von Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik* (Springer, Berlin, 1932).
- ¹³ Steven R. White, Phys. Rev. Lett. **69**, 2863 (1992).
- ¹⁴ G. Knizia and K.-L. Chan, Phys. Rev. Lett. **109**, 186404 (2012).
- ¹⁵ J. P. Foster and F. Weinhold, Journal of the American Chemical Society **102**, 7211 (1980).
- ¹⁶ M. Burkatzki, C. Filippi, and M. Dolg, Jour. Chem. Phys. **126**, 234105 (2007).
- ¹⁷ M. Dolg, private communication (2013).
- ¹⁸ M. Casula and S. Sorella, J. Chem. Phys. **119**, 6500 (2003).
- ¹⁹ M. Casula, C. Attaccalite, and S. Sorella, J. Chem. Phys. **121**, 7110 (2004).
- ²⁰ S. Sorella, M. Casula, and D. Rocca, J. Chem. Phys. **127**, 014105 (2007).
- ²¹ F. Sterpone, L. Spanu, L. Ferraro, S. Sorella, and L. Guidoni, J. Chem. Theory Comput. **4**, 1428 (2008).
- ²² S. Sorella, M. Casula, L. Spanu, and A. Dal Corso, Phys. Rev. B **83**, 075119 (2011).
- ²³ M. Marchi, S. Azadi, and S. Sorella, Phys. Rev. Lett. **107**, 086807 (2011).
- ²⁴ M. Casula and S. Sorella, Phys. Rev. B **88**, 155125 (2013).
- ²⁵ S. Sorella, *Turborvb* (2010), URL <http://turborvb.qe-forge.org/>.
- ²⁶ M. Marchi, S. Azadi, and S. Sorella, J. Chem. Phys. **131**, 154116 (2009).
- ²⁷ N. Dupuy, S. Bouaouli, F. Mauri, S. Sorella, and M. Casula, submitted to the Journal of Chemical Physics.
- ²⁸ A. Lüchow and R. F. Fink, J. Chem. Phys. **113**, 8457 (2000), URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/113/19/10.1063/1.1318748>.
- ²⁹ D. Feller, C. M. Boyle, and E. R. Davidson, J. Chem. Phys. **86**, 3424 (1987), URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/86/6/10.1063/1.451999>.
- ³⁰ N. A. Benedek, I. K. Snook, M. D. Towler, and R. J. Needs, The Journal of Chemical Physics **125**, 104302 (2006), URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/125/10/10.1063/1.2338032>.
- ³¹ F. Sterpone, L. Spanu, L. Ferraro, S. Sorella, and

- L. Guidoni, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1428 (2008), <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ct800121e>, URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ct800121e>.
- ³² M. J. Gillan, F. R. Manby, M. D. Towler, and D. Alfé, *J. Chem. Phys.* **136**, 244105 (2012), URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/136/24/10.1063/1.4730035>.
- ³³ M. Dagrada, M. Casula, A. M. Saitta, S. Sorella, and F. Mauri, *Journal of Chemical Theory and Computation* **10**, 1980 (2014).
- ³⁴ M. Marchi, S. Azadi, M. Casula, and S. Sorella, *J. Chem. Phys.* **131**, 154116 (2009), URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/131/15/10.1063/1.3249966>.
- ³⁵ M. Burkatzki, C. Filippi, and M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **126**, 234105 (2007), URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/126/23/10.1063/1.2741534>.
- ³⁶ A. Zen, Y. Luo, S. Sorella, and L. Guidoni, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 4332 (2013), <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ct400382m>, URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ct400382m>.
- ³⁷ M. Casula, C. Filippi, and S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 100201 (2005).
M. Casula, S. Moroni, S. Sorella, and C. Filippi, *J. Chem. Phys.* **132**, 154113 (2010), URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/132/15/10.1063/1.3380831>.
- ³⁸ A. Svane, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1248 (1994), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.1248>.
- ³⁹ 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>.
- ⁴⁰ N. Lanatà, Y.-X. Yao, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, J. Schmalian, K. Haule, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 196801 (2013), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.196801>.
- ⁴¹ M.-F. Tian, H.-F. Song, H.-F. Liu, C. Wang, Z. Fang, and X. Dai, *Phys. Rev. B* **91**, 125148 (2015), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.125148>.
- ⁴² B. Amadon and A. Gerossier, *Phys. Rev. B* **91**, 161103 (2015), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.161103>.
- ⁴³ 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).
- ⁴⁴ J. W. Allen and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1106 (1982), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.1106>.
- ⁴⁵ 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>.
- ⁴⁶ 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>.
- ⁴⁷ N. Devaux, M. Casula, F. Decremps, and Sandro Sorella, *Phys. Rev. B* **91**, 08110(R) (2015).
- ⁴⁸ C. J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella, and R. G. Hennig, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 110201 (2006).
- ⁴⁹ M. A. Morales, C. Pierleoni, E. Schwegler, and D. M. Ceperley, *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America* **107**, 12799 (2010).
- ⁵⁰ S. Baroni and S. Moroni, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4745 (1999), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.4745>.
- ⁵¹ Y. Luo, A. Zen, and S. Sorella, *The Journal of Chemical Physics* **141**, 194112 (2014), URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/141/19/10.1063/1.4901430>.
- ⁵² G. Mazzola, S. Yunoki, and S. Sorella, *Nature Communications* **5**, 3487 (2014), URL <http://www.nature.com/ncomms/2014/140319/ncomms4487/full/ncomms4487.html>.
- ⁵³ J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2745 (2002), URL <http://icmab.cat/leem/siesta/>.
- ⁵⁴ A. Marini, C. Hogan, M. Grüning, and D. Varsano, *Comp. Phys. Comm.* **180**, 1392 (2009), URL <http://www.yambo-code.org>.
- ⁵⁵ P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (19pp) (2009), URL <http://www.quantum-espresso.org>.
- ⁵⁷ This linear problem corresponds to a generalized eigensystem equation of the type $ABx = \lambda x$ with $A = \lambda s \lambda^\dagger$ a symmetric matrix and $B = s$ a symmetric and positive definite one, x and λ being the eigenvector and the corresponding eigenvalue, respectively.

Conclusion générale et perspectives

L'origine de l'effondrement du volume lors de la transition isostructurale γ - α oppose actuellement deux théories contraires. D'un côté, on a le modèle de transition de Mott qui prédit la délocalisation de l'électron f et d'un autre côté, on a le modèle de l'effondrement du volume Kondo qui met en avant l'hybridation des électrons de conduction spd par rapport à un électron f qui reste localisé. La détermination du diagramme à $T = 0$ K avec les méthodes Monte Carlo quantique (QMC) a permis d'éclaircir les mécanismes électroniques sous-jacents à la transition. La description de la transition obtenue par QMC nous donne une image beaucoup plus complexe, où tous les degrés de liberté $spdf$ doivent être simultanément pris en compte.

Dans notre étude de la phase α du cérium, on montre que les méthodes Monte Carlo quantique (QMC) permettent de simuler des volumes d'équilibres très proches (27.4 \AA^3 (VMC) et 28.4 \AA^3 (LRDMC)) de celui expérimental (28.52 \AA^3). Par contre, avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on obtient 23.56 \AA^3 pour un calcul avec la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale (LDA) et 26.80 \AA^3 dans l'approximation des gradients généralisés (GGA), très éloignés de la valeur expérimentale.

L'incapacité de la DFT à décrire la phase α au niveau de la structure cristalline et électronique est démontrée une nouvelle fois dans le chapitre 2. On observe en particulier que le spectre de photoémission de la phase α est en désaccord avec la densité d'états calculée avec la LDA. Par contre, les méthodes QMC sont assez robustes pour décrire la phase α en partant du déterminant de Slater généré initialement par un calcul LDA qui est ensuite modifié lors de l'optimisation de la fonction d'onde à N corps (JSD). De surcroît, l'utilisation des méthodes QMC nous a permis de découvrir une

nouvelle solution plus basse en énergie dans le processus d'optimisation de la fonction d'onde lorsque qu'on fait varier le volume d'équilibre de la fonction d'onde JSD. Nous avons démontré ici qu'il s'agit de la phase γ , observée expérimentalement, car son volume d'équilibre et les paramètres thermodynamique caractérisant la transition phase concordent avec l'expérience. La possibilité de trouver une autre phase lors de l'optimisation rend alors possible l'étude d'une transition de phase qui ne change pas de structure cristalline au sein d'un même cadre théorique.

Dans nos calculs QMC, on trouve une transition du premier ordre, ce qui écarte évidemment l'existence d'un point critique inférieur et d'un régime critique de second ordre à température nulle. Au niveau des valeurs structurales, les méthodes Monte Carlo quantique proposent pour la première fois, une valeur pour le volume relatif effondré qui est en accord avec celle obtenue expérimentalement à température finie.

En étudiant les interactions de type charge-charge du facteur de Jastrow, on n'observe aucun signe d'une localisation de charge. Ce résultat écarte clairement de notre étude le modèle de transition de Mott à température nulle. Par ailleurs, la transition du premier ordre observée par Monte Carlo quantique n'est pas non plus en accord avec l'hypothèse d'un effondrement du type Kondo. Les phase α et γ à $T = 0$ K se trouvent toutes les deux dans un régime écranté avec la formation d'un état singulet pour n'importe quelle température Kondo. Par conséquent aucun changement électronique ne devrait avoir lieu entre les deux phases d'après ce modèle. En se penchant sur les interactions de type spin-spin du facteur de Jastrow, on n'aperçoit aucune différence notable entre les deux phases, on reste bien dans un régime paramagnétique avec des corrélations de type singulet (à caractère antiferromagnétique à courte portée).

Dans l'étude électronique de la transition de phase, on a réduit la base atomique afin d'avoir une image plus claire dans une base optimale en utilisant une méthode de plongement (au sens mathématique) qui permet d'extraire la description physique d'un site du cérium dans l'environnement cristallin.

Dans la phase α , un poids plus important dans l'orbitale ANO à caractère s est observé, ce qui implique une liaison chimique plus forte et un plus petit volume d'équilibre. Dans la phase γ , on a par contre des orbitales ANO de types t_{1u} qui s'étalent en réduisant leur répulsion atomique locale d'une façon assez significative à larges volumes, dans la zone où U/W devient dominant sur les orbitales liantes interatomiques.

Lors de ce travail, quelques éléments de réponse sur l'origine électronique

sont obtenus pour la première fois par simulations numériques qui conduit la transition de phase $\gamma - \alpha$ à température nulle afin de résoudre l'énigme qui en découle. Pour aller au-delà, il faudrait prendre en compte le couplage spin orbite mais cela ne devrait pas changer sensiblement la description physique qui a été extraite des calculs QMC (sans couplage spin orbite). En effet, le changement de la répulsion du terme de Hubbard local est ici bien plus important (jusqu'à ~ 4 eV) que celle de la levée de dégénérescence du couplage spin orbite (~ 0.2 eV tirée du décalage observé dans le spectre de photoémission [3]).

Une autre caractéristique mise en évidence par notre étude est la variation du terme de Hubbard local en fonction du volume, ce qui pourrait être considéré comme une amélioration dans de futures approches utilisant ce terme.

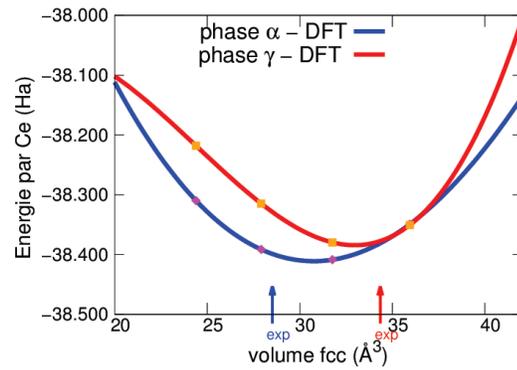
On confirme une des observations de la DMFT sur les occupations des électrons f qui sont étalées sur tous les moments angulaires, ce qu'on retrouve dans les calculs QMC. Ceci contredit la polarisation observée en DFT+U ($n_f \sim 1$) sur l'orbitale ayant un caractère angulaire de type xyz .

Il est possible de réutiliser la base restreinte ANO déterminée par la méthode de plongement dans un calcul DFT. En effet, la DFT donnera un état qui sera contraint par cette base minimale. Afin de tester cette hypothèse, nous avons effectué un calcul DFT avec la base ANO réduite (la figure 3.17). L'écart entre les deux solutions est d'un ordre de grandeur supérieur à celui obtenu en QMC, mais le terme de Hubbard (dans le cadre d'un calcul DFT+U) pourrait peut-être rapprocher ces deux équations d'état afin de retrouver les valeurs QMC. Bien évidemment, la différence entre les deux courbes vient du fait que les bases restreintes pour les deux phases ne sont pas les mêmes.

Le calcul DFT avec une base réduite n'est pas anodin, car si on arrive à retrouver le même comportement que celui observé par QMC, on pourrait réutiliser cette base dans un calcul de type dynamique moléculaire ou un calcul de phonon qui sont en général très lourdes en temps de calcul dans le cas d'une étude QMC.

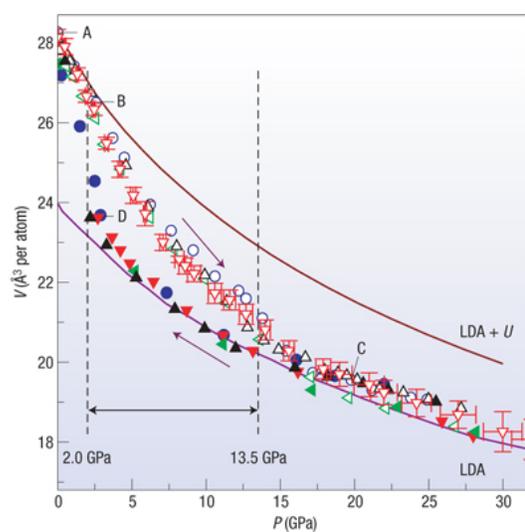
Par ailleurs, cela ouvrirait la voie vers des calculs numériques sur des alliages à base de cérium tels que les verres métalliques ($\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ [5], $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ [96] ou $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ [97, 98]). Dans ces composés, on retrouve en effet une transition analogue à celle isostructurale du cérium mais polyamorphe de type LDA ("low density amorphous") vers HDA ("high density amorphous") (figure 3.18). L'étude numérique de ces composés permettrait d'ap-

FIGURE 3.17 – Équations d'état de calculs DFT sur une supercellule de 32 atomes avec les conditions périodiques aux limites selon deux bases réduites correspondantes à la phase α et γ



porter des éléments de réponse sur la physique des verres métalliques voire d'une manière optimiste sur la physique des verres en général. En effet, ces composés possèdent un domaine surfondu très large qui permet donc une étude très approfondie de l'état vitreux.

FIGURE 3.18 – Données de volumes spécifiques en fonction de la pression du composé $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ [5]. 4 différents symboles pour 4 différents échantillons étudiés par XRD *in situ*. Les symboles ouverts sont pour la compression et les symboles fermés pour la décompression. Les équations d'état montrées sur la figure ont été réalisées pour la ligne du haut par LDA+U et la ligne du bas par LDA.



Annexe A

Paramètres de calculs

A.1 Paramètres du pseudopotentiel à énergie ajustée

Dans les méthodes Monte Carlo quantique, on a choisi un pseudopotentiel à énergie ajustée qui a été généré par Dolg [89] où les paramètres utilisés (tableau A.1) ont été obtenus par voie privée.

l	k	A_k^l	a_k^l
0	1	-1.00426974329200	9.44835096789400
0	2	112.535816203796	4.66172034262600
0	3	4.39305525507700	1.46031892576700
0	4	$9.095230492000001 \times 10^{-3}$	0.387112315923000
1	1	-1.67159387672500	8.98429910983900
1	2	49.7114576703520	3.46739763341400
1	3	5.73874098607900	1.55758943954800
1	4	$7.476476622100001 \times 10^{-2}$	0.278371735719000
2	1	-1.87523119423400	9.66590003435200
2	2	49.3086104935420	4.79100751128500
2	3	4.78328382372200	0.866597057639000
2	4	-0.155630437821000	0.281409459302000
loc	1	-2.96287165236100	8.95591185922100
loc	2	-17.0577026823910	3.46604878321700
loc	3	-5.68012198097500	1.85929367474400
loc	4	0.217655604060000	0.312647507054000

TABLEAU A.1 – Paramètres en unité atomique du pseudopotential à énergie ajustée du cérium en prenant en compte les effets scalaires relativistes. Dans nos calculs, on a utilisé $n_k^l = 2$ partout. Voir la section 3.3 pour la définition des paramètres.

A.2 Paramètres des bases Monte Carlo quantique

La base gaussienne primitive du déterminant de Slater des calculs Monte Carlo quantique est de la forme $7s7p4d5f1g$ où les exposants obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps sont présentés en fonction de leur caractère orbitalaire dont s (tableau A.2), p (tableau A.3), d (tableau A.4), f (tableau A.5) et g (tableau A.6).

α	γ
$9.447016896255990 \times 10^{-2}$	$9.116776826897351 \times 10^{-2}$
0.161874023909355	0.154113650360765
0.230216922693718	0.226327990442601
0.624091091148814	0.706880466112427
0.681433668596034	0.721727006045284
3.08781148746051	3.18039101336395
3.62486747330907	3.51769297333236

TABLEAU A.2 – Exposants des orbitales s de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ du déterminant de Slater obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps.

α	γ
$9.388607051631280 \times 10^{-2}$	$8.668672324988280 \times 10^{-2}$
0.171326305392451	0.148468297430271
0.260223015709018	0.212123924353271
0.337995982439881	0.271101855063129
0.784173782603321	0.787668407703712
3.41213829781704	3.49048500487617
3.67582623298641	3.67765253959776

TABLEAU A.3 – Exposants des orbitales p de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ du déterminant de Slater obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps.

α	γ
$7.373182919384030 \times 10^{-2}$	$6.525257976976701 \times 10^{-2}$
0.414318194743628	0.417584984135880
1.16166651899758	1.16271848063637
4.52936569109985	4.62077593515666

TABLEAU A.4 – Exposants des orbitales d de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ du déterminant de Slater obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps.

α	γ
$7.697355755523680 \times 10^{-2}$	$7.007887306164820 \times 10^{-2}$
0.528931924611953	0.550164334359954
1.48501881609309	1.53801303761166
3.54136902492665	3.63703477510129
7.94410019112544	8.14296675259307

TABLEAU A.5 – Exposants des orbitales f de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ du déterminant de Slater obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps.

α	γ
$8.293721994143460 \times 10^{-2}$	$7.941016830275120 \times 10^{-2}$

TABLEAU A.6 – Exposants des orbitales g de la base gaussienne primitive $\{\chi_j^{\text{det}}\}$ du déterminant de Slater obtenus à la fin de l'optimisation de la fonction d'onde (JSD) à N corps.

Bibliographie

- [1] P. W. Bridgman. *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, 62 :207, 1927.
- [2] 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.
- [3] E. Weschke, C. Laubschat, T. Simmons, M. Domke, O. Strebel, and G. Kaindl. Surface and bulk electronic structure of ce metal studied by high-resolution resonant photoemission. *Phys. Rev. B*, 44 :8304–8307, Oct 1991.
- [4] E. Wuilloud, H. R. Moser, W. D. Schneider, and Y. Baer. Electronic structure of gamma-alpha ce. *Phys. Rev. B*, 28 :7354–7357, Dec 1983.
- [5] HW Sheng. Polyamorphism in a metallic glass. *Nature Materials*, 6 :192, 2007.
- [6] Jordan Bieder. *Étude théorique de la transition de phase gamma-alpha du cérium : prise en compte des fortes corrélations en DFT+DMFT*. PhD thesis, Université Paris XI, 2013.
- [7] A. Svane. Electronic structure of cerium in the self-interaction corrected local spin density approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :1248–1251, Feb 1994.
- [8] Marco Casadei, Xinguo Ren, Patrick Rinke, Angel Rubio, and Matthias Scheffler. Density-functional theory for f-electron systems : The α - γ phase transition in cerium. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :146402, Oct 2012.
- [9] Nicola Lanatà, Yong-Xin Yao, Cai-Zhuang Wang, Kai-Ming Ho, Jörg Schmalian, Kristjan Haule, and Gabriel Kotliar. γ - α . *Phys. Rev. Lett.*, 111 :196801, Nov 2013.
- [10] J. Bieder and B. Amadon. Thermodynamics of the alpha-gamma transition in cerium from first principles. *Phys. Rev. B*, 89 :195132, May 2014.

- [11] Alexander V Nikolaev and Anatolij V Tsvyashchenko. The puzzle of gamma to alpha and other phase transitions in cerium. *Physics-Uspekhi*, 55(7) :657, 2012.
- [12] Johansson B. The alpha-gamma transition in cerium is a mott transition. *Philosophical Magazine*, 30(3) :469–482, 1974.
- [13] Volume collapse in the kondo lattice. *Physics Letters A*, 90(4) :210 – 212, 1982.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136(B864), 1964.
- [15] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.*, 140(A1133), 1965.
- [16] K. Held, A. K. McMahan, and R. T. Scalettar. Cerium volume collapse : Results from the merger of dynamical mean-field theory and local density approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :276404, Dec 2001.
- [17] K. Haule and T. Birol. *Phys. Rev. Lett.*, page 1501.06936, 2015.
- [18] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal. Quantum monte carlo simulations of solids. *Rev. Mod. Phys.*, 73 :33–83, Jan 2001.
- [19] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70 :1039–1263, Oct 1998.
- [20] John D. Morgan and Werner Kutzelnigg. Hund’s rules, the alternating rule, and symmetry holes. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(10) :2425–2434, 1993.
- [21] A.K. McMahan, C. Huscroft, R.T. Scalettar, and E.L. Pollock. Volume-collapse transitions in the rare earth metals. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 5(2-3) :131–162, 1998.
- [22] B. J. Beaudry and P. E. P.E. Palmer. The lattice parameters of la, ce, pr, nd, sm, eu and yb. *Journal of the Less Common Metals*, 34(2) :225 – 231, 1974.
- [23] Schuch A. F. and Sturdivant J. H. *J. Chem. Phys.*, 18 :145, 1950.
- [24] Tang T. Y. Lawson A. W. *Phys. Rev.*, 76 :301, 1949.
- [25] E. G. Ponyatovskii. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 120(5) :1021, 1958.
- [26] R.I. Beecroft and C.A. Swenson. On the existence of a critical point for the phase transition in cerium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(3–4) :234 – 239, 1960.
- [27] A. R. Kutsar. *Structure of Phases, Phase Transformations, and Phase Diagrams of Metallic Systems*. Nauka, Moscow, 1974.

- [28] A. Jayaraman. *Phys. Rev.*, 137 :A179, 1965.
- [29] Briant L. Davis and Leason H. Adams. X-ray diffraction evidence for a critical end point for cerium I and cerium {II}. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25(4) :379 – 388, 1964.
- [30] D. C. Koskenmaki and K.A Gschneidner. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland, Amsterdam, 1978.
- [31] G. Eliashberg and H. Capellmann. On the nature of the gamma-alpha transition in cerium. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 67(2) :125–132, 1998.
- [32] A. V. Nikolaev and K. H. Michel. Intrasite 4f-5d electronic correlations in the quadrupolar model of the gamma-alpha phase transition in ce. *Phys. Rev. B*, 66 :054103, Aug 2002.
- [33] J. M. Lawrence, M. C. Croft, and R. D. Parks. Critical behavior at a valence instability. *Phys. Rev. Lett.*, 35 :289–292, Aug 1975.
- [34] M. C. Croft and R. D. Parks. *Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena*. Plenum, New York, 1977.
- [35] Linus Pauling. Atomic radii and interatomic distances in metals. *Journal of the American Chemical Society*, 69(3) :542–553, 1947.
- [36] A. W. Lawson and Ting-Yuan Tang. Concerning the high pressure allotropic modification of cerium. *Phys. Rev.*, 76 :301–302, Jul 1949.
- [37] B. Coqblin and A. Blandin. Stabilité des moments magnétiques localisés dans les métaux. *Advances in Physics*, 17(67) :281–366, 1968.
- [38] Ricardo Ramirez and L. M. Falicov. Theory of the alpha-gamma phase transition in metallic cerium. *Phys. Rev. B*, 3 :2425–2430, Apr 1971.
- [39] D.R. Gustafson and A.R. Mackintosh. Positron annihilation in rare-earth metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25(4) :389 – 394, 1964.
- [40] U. Kornstädt, R. Lässer, and B. Lengeler. Investigation of the gamma-alpha phase transition in cerium by Compton scattering. *Phys. Rev. B*, 21 :1898–1901, Mar 1980.
- [41] A. P. Murani, Z. A. Bowden, A. D. Taylor, R. Osborn, and W. G. Marshall. Evidence for localized 4 f states in alpha ce. *Phys. Rev. B*, 48 :13981–13984, Nov 1993.
- [42] Mott N. *Metal-Insulator Transitions*. Taylor and Francis Ltd., 1974.

- [43] J. W. Allen and Richard M. Martin. Kondo volume collapse and the gamma-alpha transition in cerium. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :1106–1110, Oct 1982.
- [44] Jun Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32(1) :37–49, 1964.
- [45] Kenneth G. Wilson. The renormalization group : Critical phenomena and the kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47 :773–840, Oct 1975.
- [46] J.-P. Rueff, J.-P. Itié, M. Taguchi, C. F. Hague, J.-M. Mariot, R. Delaunay, J.-P. Kappler, and N. Jaouen. Probing the gamma-alpha transition in bulk ce under pressure : A direct investigation by resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :237403, Jun 2006.
- [47] M. J. Lipp, D. Jackson, H. Cynn, C. Aracne, W. J. Evans, and A. K. McMahan. Thermal signatures of the kondo volume collapse in cerium. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :165703, Oct 2008.
- [48] B. Johansson, A. V. Ruban, and I. A. Abrikosov. Comment on “thermal signatures of the kondo volume collapse in cerium”. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :189601, May 2009.
- [49] B. Johansson, I. A. Abrikosov, M. Aldén, A. V. Ruban, and H. L. Skriver. Calculated phase diagram for the gamma-alpha transition in ce. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :2335–2338, Mar 1995.
- [50] L. de’ Medici, A. Georges, G. Kotliar, and S. Biermann. Mott transition and kondo screening in *f*-electron metals. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :066402, Aug 2005.
- [51] J. Staun Olsen, L. Gerward, J. P. Dancausse, and E. Gering. *Physica B*, 190 :92, 1993.
- [52] Karl A. Jr. Gschneidner. Physical properties and interrelationships of metallic and semimetallic elements. volume 16 of *Solid State Physics*, pages 275 – 426. Academic Press, 1964.
- [53] J.S. Olsen, L. Gerward, U. Benedict, and J.-P. Itié. The crystal structure and the equation of state of cerium metal in the pressure range 0–46 gpa. *Physica B+C*, 133(2–3) :129 – 137, 1985.
- [54] Bernard Amadon and Alexis Gerossier. Comparative analysis of models for the alpha-gamma phase transition in cerium : A dft+dmft study using wannier orbitals. *Phys. Rev. B*, 91 :161103, Apr 2015.

- [55] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [56] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 :89–110, 1 1928.
- [57] V. Fock. Bemerkung zur quantelung des harmonischen oszillators im magnetfeld. *Zeitschrift für Physik*, 47(5-6) :446–448, 1928.
- [58] J. P. Perdew and K. Schmidt. *Density functional theory and its application to materials*. NY :AIP, Melville, 2001.
- [59] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566–569, Aug 1980.
- [60] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23 :5048–5079, May 1981.
- [61] M. R. Dreizler and E. K. U. Gross. *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Berlin : Springer, 1990.
- [62] O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist. Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems. *Phys. Rev. B*, 20 :3136–3164, Oct 1979.
- [63] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, Oct 1996.
- [64] Vladimir I Anisimov, F Aryasetiawan, and A I Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the lda + u method. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(4) :767, 1997.
- [65] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky. Density-functional theory and nio photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 48 :16929–16934, Dec 1993.
- [66] Loig Vaugier. *Electronic Structure of Correlated Materials From First Principles : Hubbard interaction and Hund’s exchange*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2011.
- [67] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson. Density-functional calculation of effective coulomb interactions in metals. *Phys. Rev. B*, 43 :7570–7574, Apr 1991.

- [68] Matteo Cococcioni and Stefano de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the Lda+u method. *Phys. Rev. B*, 71 :035105, Jan 2005.
- [69] Takashi Miyake and F. Aryasetiawan. Screened coulomb interaction in the maximally localized wannier basis. *Phys. Rev. B*, 77 :085122, Feb 2008.
- [70] P. E. Blochl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, Dec 1994.
- [71] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39) :395502 (19pp), 2009.
- [72] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52 :R5467–R5470, Aug 1995.
- [73] B. Amadon, F. Jollet, and M. Torrent. gamma and beta cerium : Lda+u calculations of ground-state parameters. *Phys. Rev. B*, 77 :155104, Apr 2008.
- [74] W. L. Roth. Magnetic structures of mno, feo, coo, and nio. *Phys. Rev.*, 110 :1333–1341, Jun 1958.
- [75] J.S. Smart. *Effective Field Theories of Magnetism*. Studies in physics and chemistry, 216. Saunders, 1966.
- [76] N. Metropolis and S. Ulam. *Journal of the statistical association*, 44(335), 1949.
- [77] W. L. McMillan. *Phys. Rev.*, 138(A442), 1965.
- [78] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. *J. Chem. Phys.*, 21(1087), 1953.
- [79] R. J. Jastrow. *Phys. Rev.*, 98(1479), 1955.

-
- [80] T. Kato. *Commun. Pure Appl. Math.*, 10(151), 1957.
- [81] R. T. Pack and W. B. Brown. *J. Chem. Phys.*, 45(556), 1966.
- [82] C. J. Umrigar, Julien Toulouse, Claudia Filippi, S. Sorella, and R. G. Hennig. Alleviation of the fermion-sign problem by optimization of many-body wave functions. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :110201, Mar 2007.
- [83] Sandro Sorella. Wave function optimization in the variational monte carlo method. *Phys. Rev. B*, 71 :241103, Jun 2005.
- [84] Peter J. Reynolds, David M. Ceperley, Berni J. Alder, and William A. Lester. Fixed node. *The Journal of Chemical Physics*, 77(11) :5593–5603, 1982.
- [85] Karlin S. and H. M. Taylor. *A Second Course in Stochastic Processes*. Academic, New York, 1981.
- [86] Michele Casula, Claudia Filippi, and Sandro Sorella. Diffusion monte carlo method with lattice regularization. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :100201, Sep 2005.
- [87] Michele Casula. Beyond the locality approximation in the standard diffusion monte carlo method. *Phys. Rev. B*, 74 :161102, Oct 2006.
- [88] Michele Casula, Saverio Moroni, Sandro Sorella, and Claudia Filippi. Size-consistent variational approaches to nonlocal pseudopotentials : Standard and lattice regularized diffusion monte carlo methods revisited. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15) :-, 2010.
- [89] Dolg M., Stoll H., and Preuss H. Energy adjusted abinitio pseudopotentials for the rare earth elements. *The Journal of Chemical Physics*, 90(3) :1730–1734, 1989.
- [90] Hendra Kwee, Shiwei Zhang, and Henry Krakauer. Finite-size correction in many-body electronic structure calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :126404, Mar 2008.
- [91] Simone Chiesa, David M. Ceperley, Richard M. Martin, and Markus Holzmann. Finite-size error in many-body simulations with long-range interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :076404, Aug 2006.
- [92] S. Sorella. Turborvb, march 2010.
- [93] Steven R. White. Density matrix formulation for quantum renormalization groups. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :2863–2866, Nov 1992.
- [94] John Von Neumann. *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*. Springer, Berlin, 1932.

- [95] B Amadon. A self-consistent dft-dmft scheme in the projector augmented wave method : applications to cerium, $\text{ce}_{20}\text{3}$ and $\text{pu}_{20}\text{3}$ with the hubbard i solver and comparison to dft-u. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(7) :075604, 2012.
- [96] Qiao-shi Zeng, Yang Ding, Wendy L. Mao, Wenge Yang, Stas. V. Sino-geikin, Jinfu Shu, Ho-kwang Mao, and J. Z. Jiang. Origin of pressure-induced polyamorphism in $\text{ce}_{75}\text{al}_{25}$ metallic glass. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :105702, Mar 2010.
- [97] L. Belhadi, F. Decremps, S. Pascarelli, L. Cormier, Y. Le Godec, S. Gorsse, F. Baudelet, C. Marini, and G. Garbarino. Polyamorphism in cerium based bulk metallic glasses : Electronic and structural properties under pressure and temperature by x-ray absorption techniques. *Applied Physics Letters*, 103(11) :–, 2013.
- [98] B. Zhang, D. Q. Zhao, M. X. Pan, W. H. Wang, and A. L. Greer. Amorphous metallic plastic. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :205502, May 2005.