



HAL
open science

Études des interactions électroniques effectives dans les solides fortement corrélés

Robinson Outerovitch

► **To cite this version:**

Robinson Outerovitch. Études des interactions électroniques effectives dans les solides fortement corrélés. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASP156 . tel-03954056

HAL Id: tel-03954056

<https://theses.hal.science/tel-03954056>

Submitted on 24 Jan 2023

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.

Études des interactions électroniques
effectives dans les solides fortement
corrélés

Study of Effective Electronic Interactions in Strongly
Correlated Solids

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 564, Physique en Île-de-France (PIF)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique, Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée au Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes (Université Paris-Saclay, CEA), sous la direction de Bernard Amadon, directeur de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 16 décembre 2022, par

Robinson Outerovitch

Composition du jury

Fabien Bruneval

Directeur de recherche CEA, Université Paris-Saclay, CEA, Service de Recherches de Métallurgie Physique

Président

Xavier Gonze

Professeur, MCN-MODL, Université catholique de Louvain

Rapporteur & Examineur

Sébastien Lebègue

Directeur de recherche CNRS, Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques (LPCT), Université de Lorraine et CNRS, UMR 7036

Rapporteur & Examineur

Eva Pavarini

Professor, Institute for Advanced Simulation, Forschungszentrum Jülich

Examinatrice

Bernard Amadon

Directeur de recherche CEA, Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, Université Paris-Saclay, CEA

Directeur de thèse

Table des matières

Table des matières	3
Introduction Générale	5
I Théorie	7
1 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité	9
1.1 Équation de Schrödinger pour un système d'électrons en interaction . . .	9
1.2 Formulation de la DFT	12
1.3 Approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation	15
1.4 Résolution des équations de Kohn et Sham par cycle auto-cohérent . . .	16
2 Mise en œuvre de la DFT	19
2.1 Rappels de physique du solide	19
2.2 Base de représentation et pseudo-potentiels	21
3 Corrélations électroniques en DFT : la méthode DFT+U	27
3.1 Introduction aux fortes corrélations	28
3.2 Principe de la méthode DFT+ U	29
3.3 Implémentation de la DFT+ U en PAW	32
4 Évaluation de l'interaction effective : la méthode cRPA	37
4.1 Méthodes du calcul de U	38
4.2 Écrantage des interactions électroniques	40
4.3 Principe de la méthode cRPA	41
4.4 Mise en œuvre de la cRPA	46
4.5 Extension de la cRPA à plusieurs orbitales corrélées	49
4.6 Implémentation de la cRPA dans ABINIT	51
II Calculs	55
5 Calculs d'interactions effectives : tests et application	57
5.1 Système à bandes séparées : NiO	58
5.2 Système à bandes intriquées : α -Ce	60
5.3 Application aux oxydes d'actinides	62

6 Effets des interactions effectives U_{pp} sur UO_2 et TiO_2	67
6.1 Calculs de cRPA	68
6.2 Étude de la densité d'états	70
6.3 Étude du volume d'équilibre	76
Conclusion	85
Bibliographie	89
A Résultats complets pour les calculs cRPA	97
A.1 NiO	97
A.2 Cérium	98
B Formulation de la DFT+U en utilisant des fonctions de Wannier	101
B.1 Définitions	101
B.2 Occupation	102
B.3 Potentiel	102
B.4 $n_{i,j}^{\text{ato}}$ en fonction de $n_{i,j}^{\text{wan}}$	106
B.5 Calcul des forces en DFT+ U	107
C Approximation du shell folding	109
D Implémentation de la cRPA dans ABINIT	111
D.1 Calcul des fonctions de Wannier	111
D.2 Calcul de la polarisabilité	113
D.3 Calcul de la matrice d'interaction U	114
D.4 Spécificités de l'implémentation	114

Introduction

Afin de rendre possible le calcul des propriétés des systèmes composés de nombreux électrons, Hohenberg et Kohn ont reformulé l'équation de Schrödinger, en écrivant les différentes quantités comme des fonctionnelles de la densité électronique. Cette réécriture ainsi que la séparation de la fonction d'onde totale du système par Kohn et Sham a ouvert la voie au domaine des calculs *ab initio* en physique du solide.

Cependant bien que ces deux transformations soient exactes, la séparation de la fonction d'onde du système à N électrons en N fonctions d'onde mono-électroniques fait apparaître le terme d'énergie d'échange et corrélation qui n'est pas connu exactement. On utilise alors les approximations de la LDA (*Local Density Approximation*) ou de la GGA (*Generalized Gradient Approximation*) pour approcher ce terme. Pour la majorité des systèmes, ces approximations permettent de décrire précisément et à un faible coût de calcul la structure électronique. Pour d'autres systèmes en revanche, la forte localisation des électrons près du noyau induit une forte corrélation qui n'est pas bien prise en compte en LDA et en GGA.

L'une des solutions pour traiter ces corrélations est de considérer des interactions effectives pour les électrons présentant les plus fortes corrélations et d'ignorer les autres. Les méthodes de la DFT+ U et de la DFT+DMFT proposent de décrire exactement les corrélations entre ces électrons par l'utilisation de la théorie du champ moyen. Une estimation des interactions effectives est alors nécessaire.

Par exemple, la cRPA (*constrained Random Phase Approximation*) est utilisée pour calculer une interaction partiellement écrantée. En choisissant bien l'écrantage retiré, on peut faire correspondre l'interaction partiellement écrantée à l'interaction effective utilisée en DFT+ U ou en DFT+DMFT. En combinant la DFT+ U et la cRPA, on dispose d'une approche sans paramètres permettant de décrire les interactions électroniques entre électrons corrélés. Pour aller au-delà, il serait possible de prendre en compte les interactions non-locales et les effets dynamiques. Toutefois, la description exacte du système requièrerait la prise en compte de toutes les interactions entre toutes les orbitales et tous les sites. Dans cet esprit cette thèse vise à étudier l'effet d'autres interactions que les interactions entre électrons d ou f dans des oxydes et des métaux corrélés. Nous avons donc travaillé à la fois sur une extension des calculs de cRPA permettant de prendre en compte plusieurs orbitales corrélées par système, et sur les effets de ces interactions effectives.

Le manuscrit est divisé en deux parties : la première partie contient quatre chapitres décrivant les différentes méthodes utilisées pour ce travail, la seconde partie contient deux chapitres présentant des études utilisant ces méthodes.

Dans le chapitre 1 nous écrivons les équations de la DFT et nous présentons la méthode utilisée pour les résoudre. Le chapitre 2 est dédié aux spécificités de la DFT

pour la physique des solides. Le chapitre 3 présente l'origine des fortes corrélations ainsi que la méthode de la DFT+ U que nous utilisons pour les traiter. Le chapitre 4 est consacré à la description des méthodes permettant d'estimer les interactions effectives et en particulier à la présentation de la méthode de la cRPA.

Le chapitre 5 contient des résultats de cRPA, utilisant l'implémentation développée durant la thèse, sur différents systèmes (NiO, Ce et différents oxydes d'actinides) visant à tester notre implémentation et à la comparer aux résultats de la littérature. Enfin le chapitre 6 présente une étude des effets des corrélations électroniques entre électrons O_p dans UO_2 et TiO_2 en DFT+ U .

Première partie

Théorie

Chapitre 1

La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

Sommaire

1.1 Équation de Schrödinger pour un système d'électrons en interaction	9
1.1.1 Formulation générale de l'équation de Schrödinger	9
1.1.2 Expression du Hamiltonien d'un système de particules en interaction	10
1.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	11
1.2 Formulation de la DFT	12
1.2.1 Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn	13
1.2.2 Les équations de Kohn et Sham	13
1.3 Approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation	15
1.3.1 L'approximation de la densité locale	15
1.3.2 L'approximation du gradient généralisé	16
1.3.3 Les fonctionnelles hybrides	16
1.4 Résolution des équations de Kohn et Sham par cycle auto-cohérent	16

Ce chapitre introduit quelques concepts fondamentaux de la mécanique quantique qui seront plus tard utilisés dans le manuscrit, ainsi que la théorie qui sert de cadre à tout ce travail, la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.1 Équation de Schrödinger pour un système d'électrons en interaction

1.1.1 Formulation générale de l'équation de Schrödinger

En mécanique quantique, la fonction d'onde est l'objet mathématique qui représente l'état quantique d'un système. Cette fonction d'onde dépend en général d'un vecteur position \mathbf{r} décrivant toutes les particules du système et du temps t . Elle se note $\Psi(\mathbf{r}, t)$.

Son évolution temporelle est décrite par l'équation aux dérivées partielles dite équation de Schrödinger introduite en 1926 par le scientifique éponyme [1]. Dans sa forme classique, c'est-à-dire non relativiste et dépendante du temps, l'équation de Schrödinger s'écrit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

avec

- i l'unité imaginaire ($i^2 = -1$),
- \hbar la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$),
- $\Psi(\mathbf{r}, t)$ la fonction d'onde du système, dépendante du temps et de la position¹,
- $\hat{\mathcal{H}}$ le Hamiltonien du système.

Afin de trouver les états stationnaires du système, on peut séparer la fonction d'onde en une partie spatiale et une partie temporelle $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})f(t)$. On peut utiliser cette formulation pour écrire une équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

ou bien en utilisant la notation de Dirac qui s'affranchit de l'espace de représentation

$$\hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (1.3)$$

Cette équation se résume donc à un simple problème aux valeurs propres. Étant donné un Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$, il faut déterminer les valeurs propres (E) et les vecteurs propres ($|\Psi\rangle$) de ce Hamiltonien.

1.1.2 Expression du Hamiltonien d'un système de particules en interaction

Afin de résoudre le problème aux valeurs propres de l'équation de Schrödinger 1.3, il est nécessaire de construire un Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ qui décrit le système. Ce concept, issu de la mécanique classique, est simplement un terme qui fait la somme de l'énergie cinétique (notée T) et de l'énergie potentielle d'un système (notée V). Dans le cas très général d'un système de N particules en interaction, on a donc

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \hat{V}(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

avec

- \hat{p}_i l'opérateur impulsion pour la particule i , équivalent à une quantité de mouvement en mécanique classique,
- m_i la masse de la particule i ,
- $\hat{V}(\mathbf{r})$ l'opérateur potentiel du système.

Dans la suite, nous allons traiter des systèmes constitués d'atomes. On peut donc réécrire le Hamiltonien à N particules, en séparant les particules en 2 catégories, les noyaux et les électrons.

1. Ici, \mathbf{r} regroupe la position de toutes les particules du système, il est donc de dimension trois fois le nombre de particules

Le système est donc constitué de N_e électrons et de N_n noyaux. Les électrons étant identiques, ils ont une masse m_e et une charge électrique e , et chacun leur propre vecteur position, notés \mathbf{r}_i avec $i \in [1, N_e]$. Chaque noyau a un vecteur position \mathbf{R}_I , une masse M_I et un numéro atomique Z_I ² avec $I \in [1, N_n]$.

On peut donc écrire le Hamiltonien de ce système comme

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hat{p}_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J=1, I \neq J}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{-Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (1.5)$$

On identifie dans cette expression différents termes :

- l'énergie cinétique des électrons,
- l'énergie cinétique des noyaux,
- le potentiel d'interaction coulombien entre électrons,
- le potentiel d'interaction coulombien entre noyaux,
- le potentiel d'interaction coulombien entre électrons et noyaux.

1.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Afin de simplifier cette expression du Hamiltonien, Born et Oppenheimer ont proposé en 1927 [2] une approximation basée sur la différence de masse entre électrons et noyaux. En effet un noyau est constitué de nucléons, allant de 1 nucléon pour l'atome d'hydrogène à presque 300 pour les atomes les plus lourds. Chaque nucléon étant environ 2000 fois plus lourd qu'un électron, la différence de masse est très importante.

Cette différence de masse permet d'admettre l'approximation selon laquelle les électrons suivent adiabatiquement le mouvement des noyaux. On peut reformuler cela en disant que du point de vue électronique, les noyaux sont immobiles et que du point de vue des noyaux, les électrons s'adaptent instantanément aux changements de positions.

Cette approximation permet de séparer le Hamiltonien en une partie électronique et une partie nucléaire. Cela implique que la fonction d'onde du système sera elle aussi séparée en une partie électronique et une partie nucléaire.

On peut réécrire le Hamiltonien 1.5 en ne gardant que les termes qui font intervenir les électrons

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{-Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (1.6)$$

Dans la suite on utilisera ce Hamiltonien, écrit avec des unités réduites ($m_e = 1$, $\hbar = 1$ et $e = 1$) et en renommant certains termes. Les longueurs sont donc exprimées en Bohr et les énergies en Hartree. Le Hamiltonien final s'écrit

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}_{\hat{T}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)}_{\hat{V}_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{\text{ee}}}, \quad (1.7)$$

2. La charge électrique d'un noyau I est donc égale à eZ_I

avec

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) = \sum_{I=1}^{N_n} \frac{-Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (1.8)$$

Le problème se résume donc à la résolution de l'équation 1.3 ayant pour Hamiltonien l'expression 1.7.

1.2 Formulation de la DFT

Bien que l'expression du Hamiltonien 1.7 soit connue, la résolution de l'équation de Schrödinger est un problème numériquement complexe. En effet l'équation de Schrödinger n'a pas de solutions analytiques en dehors de cas bien particuliers, il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes numériques.

Le coût de calcul des méthodes numériques classiques augmente exponentiellement avec la dimensionalité du problème. Dans notre cas, nous avons besoin de 3 coordonnées d'espace pour décrire la position de chaque particule. La fonction d'onde est de dimension $3N$, et la complexité est de l'ordre de A^{3N} .

En dehors des systèmes modèles, nous avons donc à faire à un système de très grande dimensionnalité, qu'il n'est pas possible de traiter avec des méthodes de résolution numérique classiques.

L'une des méthodes utilisées, aussi bien pour des solides que pour des molécules est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, souvent abrégée en DFT (pour *Density Functional Theory*). Dans cette partie, nous allons décrire cette méthode en détail puisqu'elle constitue la base de ce travail.

Afin d'écrire les équations fondamentales de la DFT, il est utile de rappeler quelques grandeurs et notations que nous utiliserons.

L'opérateur densité électronique s'écrit

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (1.9)$$

Le nombre de charges étant conservé, l'intégration de la densité sur tout l'espace est

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e. \quad (1.10)$$

La notation de Dirac nous permet d'écrire facilement la valeur de l'observable associée à un opérateur, par exemple l'énergie totale d'un système dans l'état $|\Psi\rangle$ est l'observable associée à l'opérateur Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$

$$E = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle. \quad (1.11)$$

Il en est de même pour l'observable densité au point \mathbf{r} et dans l'état $|\Psi\rangle$

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \int |\Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N. \quad (1.12)$$

1.2.1 Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le constat de départ est que la densité d'un système dans l'état fondamental est uniquement dépendante du potentiel extérieur $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. En effet, si l'on connaît ce potentiel, il est possible (en théorie) de résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer la fonction d'onde $|\Psi\rangle$, et donc de calculer la densité électronique (équation 1.12).

L'idée de Hohenberg et Kohn [3] est de démontrer que l'inverse est aussi vrai, à savoir qu'à une densité électronique donnée, ne correspond qu'un seul potentiel extérieur (à une constante près). Ils démontrent donc à l'aide d'un raisonnement par l'absurde que le potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique, et que leur relation devient bi-univoque.

Si $n(\mathbf{r})$ permet de déterminer $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, alors il permet aussi de déterminer le Hamiltonien du système $\hat{\mathcal{H}}$, et en définitive la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ ainsi que l'ensemble des observables du système, notamment l'énergie.

On peut écrire que

$$E[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})], \quad (1.13)$$

où $E[n(\mathbf{r})]$ désigne la fonctionnelle d'énergie totale du système, $V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})]$ la fonctionnelle due au potentiel externe et $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$ la fonctionnelle dite universelle de Hohenberg et Kohn. $V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})]$ est exprimé à partir du potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$

$$V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.14)$$

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$ est elle-même constitué de deux termes,

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})] \quad (1.15)$$

$T[n(\mathbf{r})]$ étant la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})]$ la fonctionnelle d'interaction électronique.

Hohenberg et Kohn ont ensuite appliqué le principe variationnel à la fonctionnelle d'énergie totale afin de lier l'énergie de l'état fondamental et la densité de l'état fondamental. Ceci permet d'écrire que pour un potentiel externe donné, l'énergie de l'état fondamental du système est l'énergie qui minimise la fonctionnelle, et que la densité associée à cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

On peut donc trouver l'état fondamental à l'aide d'une minimisation de la fonctionnelle d'énergie. On note

$$E[n_0(\mathbf{r})] = \min_{n(\mathbf{r})} E[n(\mathbf{r})]. \quad (1.16)$$

Cette minimisation est faite sous la contrainte du nombre d'électrons total, exprimée dans la relation 1.10.

1.2.2 Les équations de Kohn et Sham

Les relations écrites par Hohenberg et Kohn permettent d'exprimer exactement l'énergie du système ainsi que les fonctions d'onde, simplement en fonction de la densité électronique. Cependant le calcul numérique de ces quantités demande de connaître les

termes d'énergie cinétique et d'interaction électronique dont la complexité augmente de manière exponentielle avec le nombre de particules.

Afin de pallier ce problème et d'offrir une méthode de résolution, Kohn et Sham [4] ont réécrit ces quantités afin de regrouper toutes les approximations en un seul terme.

L'idée principale est de transformer une équation pour N électrons en N équations à un seul électron.

Afin d'écrire ces équations, il convient d'abord de séparer la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn en deux termes,

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})], \quad (1.17)$$

où le premier terme est le terme d'interaction coulombienne classique, aussi appelé énergie de Hartree et noté $E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})]$ et le deuxième terme contient l'énergie cinétique et la partie échange-corrélation de l'interaction électronique.

On peut donc exprimer $G[n(\mathbf{r})]$ comme,

$$G[n(\mathbf{r})] \equiv T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})], \quad (1.18)$$

avec $T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})]$ l'énergie cinétique d'un système d'électrons non-interagissants de densité $n(\mathbf{r})$ et $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ l'énergie d'échange et corrélation, qui contient toutes les énergies non prises en compte dans notre système.

On peut d'ailleurs exprimer $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ à l'aide des deux expressions de $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$, 1.15 et 1.17

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \underbrace{V_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})] - E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})]} + \underbrace{T[n(\mathbf{r})] - T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})]}. \quad (1.19)$$

On voit ici que $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ contient la différence entre l'énergie réelle d'interaction entre électrons et l'énergie de Hartree et la différence entre l'énergie cinétique réelle et l'énergie cinétique d'un système non-interagissant.

On peut enfin écrire l'énergie totale du système en utilisant toutes les notations introduites

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (1.20)$$

Afin d'exprimer le terme $T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})]$, on introduit des fonctions d'onde à une particule, notées ψ_n avec $n \in [1, N]$. On peut donc calculer le terme d'énergie cinétique comme

$$T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] = - \sum_i^N \langle \psi_i | \frac{\nabla^2}{2} | \psi_i \rangle. \quad (1.21)$$

De même la densité totale de ce système sera

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2. \quad (1.22)$$

On peut aussi exprimer les termes de l'équation 1.20 comme des potentiels, à l'aide du principe variationnel. On a

$$v_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (1.23)$$

et

$$v_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (1.24)$$

Ceci permet enfin d'écrire un ensemble d'équations à une particule, appelées équations de Kohn et Sham

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + v_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + v_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] \right) |\psi_n\rangle = \varepsilon_n |\psi_n\rangle, \quad (1.25)$$

ce qui permet d'introduire $\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}$ tel que

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}} |\psi_n\rangle = \varepsilon_n |\psi_n\rangle. \quad (1.26)$$

Le système comportant N particules, il y a N équations de Kohn et Sham.

Bien que cette équation de Schrödinger ne contienne que des particules non-interagissantes, la construction de $v_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ permet de s'assurer que ce problème est exactement identique à celui posé par l'équation 1.3 ayant pour Hamiltonien 1.5.

Dans ces équations, tous les termes sont connus et calculables, à l'exception de $v_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$.

1.3 Approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation

La fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ a donc besoin d'une approximation pour permettre la résolution des équations de Kohn et Sham. Il existe énormément d'approximations différentes pour ce terme, la bibliothèque `Libxc` [5] en compte à elle seule plus de 400. Nous nous limiterons ici à celles que nous avons utilisées, à savoir l'approximation de la densité locale ou LDA (*Local Density Approximation*) et l'approximation du gradient généralisé ou GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Nous présenterons aussi très brièvement le principe de fonctionnelle hybride, puisque nous l'avons utilisé pour tester certains de nos calculs.

1.3.1 L'approximation de la densité locale

L'approximation la plus simple pour l'énergie d'échange et corrélation a été proposée dès l'introduction de ce terme par Kohn et Sham [4]. Elle se formule ainsi

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{homo.}}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (1.27)$$

où $\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{homo.}}[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule dans un gaz d'électrons homogène de densité $n(\mathbf{r})$. On approxime donc localement la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogène.

La LDA a ensuite été étendue en permettant de prendre en compte le spin des électrons [6, 7], on obtient donc la LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Celle-ci se formule simplement

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{homo.}}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (1.28)$$

en considérant que $\varepsilon_{xc}^{\text{homo.}}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})]$ dépend maintenant de la densité de chaque spin, et donc que $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$.

Dans les deux cas, les termes $\varepsilon_{xc}^{\text{homo.}}$ ont été calculés dès le début des années 1980 par Ceperley et Adler [8] grâce à des méthodes de Monte-Carlo quantiques.

1.3.2 L'approximation du gradient généralisé

Dans certains systèmes la LDA ne permet pas de bien décrire les variations rapides de la densité électronique. Afin de pallier ce problème, il a été proposé [9, 10] de rajouter le gradient de la densité dans le terme $\varepsilon_{xc}^{\text{homo.}}$. On peut donc écrire

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) d\mathbf{r}. \quad (1.29)$$

À partir de cette formulation, il existe plusieurs manières de choisir le terme $f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow})$.

La plus répandue et celle que nous utiliserons est la formulation PBE [11] (pour Perdew, Burke et Ernzerhof).

1.3.3 Les fonctionnelles hybrides

L'idée des fonctionnelles hybrides est de traiter la partie non-locale des corrélations. En effet en LDA comme en GGA, les termes ne dépendent que d'un point de l'espace \mathbf{r} et donc ignorent totalement les interactions qui pourraient être non-locales.

Pour cela, les fonctionnelles hybrides se basent sur la méthode de Hartree-Fock, qui permet de calculer exactement le terme d'échange. Elles portent le nom d'hybrides, car on prend en général une partie de l'échange Hartree-Fock, auquel on rajoute une partie de l'échange calculé en GGA et l'énergie de corrélation de la GGA.

L'énergie totale d'échange et corrélation pour la fonctionnelle HSE est

$$E_{xc}^{\text{HSE}} = \alpha E_x^{\text{HF, SR}}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{\text{PBE, SR}}(\omega) + E_x^{\text{PBE, LR}}(\omega) + E_c^{\text{PBE}}. \quad (1.30)$$

Cette fonctionnelle sépare les termes d'échanges à longue (LR) et à courte portée (SR), en utilisant un paramètre empirique ω . Elle nécessite aussi l'utilisation du paramètre α pour contrôler les proportions Hartree-Fock et PBE. Dans notre cas nous avons utilisé la paramétrisation HSE06 ($\alpha = 0.25$, $\omega = 0.2$) [12, 13].

1.4 Résolution des équations de Kohn et Sham par cycle auto-cohérent

Nous avons explicité tous les termes présents dans les équations de Kohn et Sham 1.25. La méthode de résolution de ces équations s'inspire de la méthode de Hartree-Fock et est basée sur l'idée d'auto-cohérence. La figure 1.1 résume le cycle auto-cohérent.

En effet à partir d'une densité initiale, il est possible de calculer tous les termes présents dans le Hamiltonien, le terme d'énergie cinétique de Kohn et Sham (équation 1.21), le terme de potentiel de Hartree (équation 1.24) et enfin le terme d'échange et corrélation en fonction du choix de l'approximation. Une fois que le Hamiltonien est construit, il est possible de le diagonaliser afin d'en calculer ses vecteurs propres (qui sont les fonctions d'onde $|\psi_i\rangle$) et les valeurs propres (qui sont les énergies ε_i). L'équation 1.22 permet ensuite de calculer la densité à partir des fonctions d'onde.

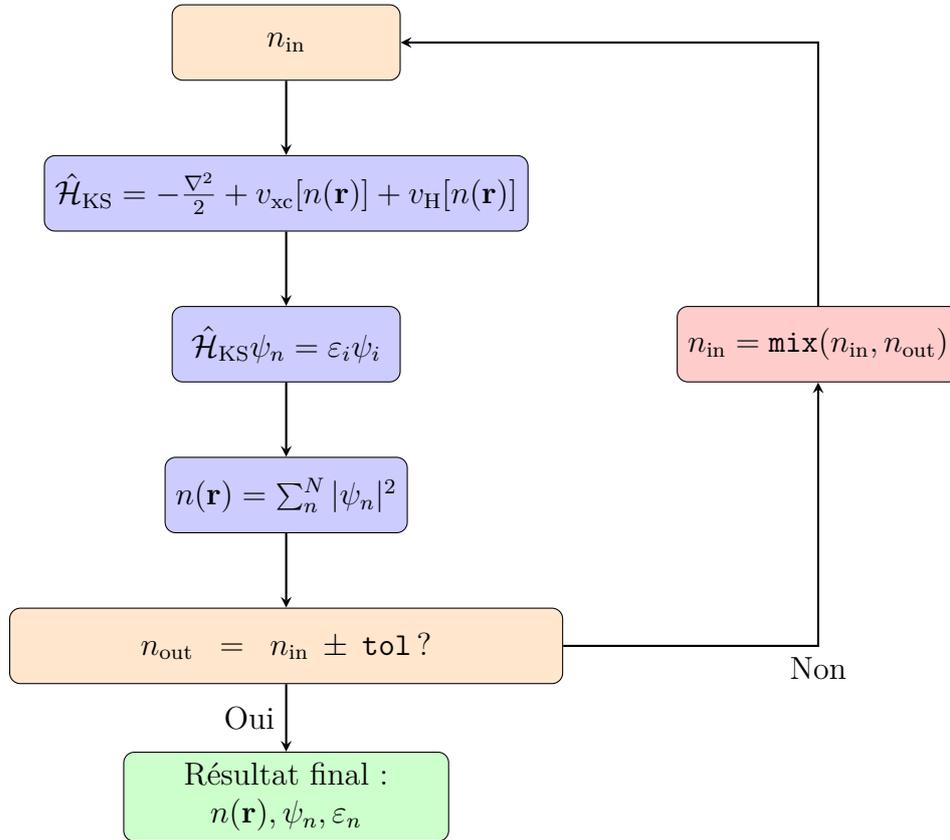


FIGURE 1.1 – Schéma du cycle de calcul auto-cohérent utilisé pour résoudre les équations de Kohn et Sham. On utilise ici une tolérance sur l'auto-cohérence de `tol` et une fonction de mélange des densités quelconque appelée `mix`

Nous avons donc calculé une densité, que l'on peut comparer à la densité initialement choisie³. Si celle-ci est différente, on peut directement prendre la densité de sortie comme entrée d'un nouveau cycle de calcul. Dans les faits, pour des raisons de stabilité, la nouvelle densité d'entrée peut prendre différentes formes, faisant intervenir des densités issues des itérations précédentes.

Si la densité de sortie est similaire à la densité d'entrée (à une tolérance près), alors le calcul est auto-cohérent, puisqu'un nouveau cycle ne modifierait pas les résultats.

3. En pratique, le critère de convergence peut être sur la densité, les énergies voire les fonctions d'onde ou le Hamiltonien

Chapitre 2

Mise en œuvre de la DFT

Sommaire

2.1	Rappels de physique du solide	19
2.1.1	Réseau réel, réseau réciproque	19
2.1.2	Fonctions d'onde périodiques	20
2.1.3	Structure de bandes	20
2.2	Base de représentation et pseudo-potentiels	21
2.2.1	Base d'ondes planes	22
2.2.2	Pseudo-potentiel	22
2.2.3	Base d'orbitales atomiques	23
2.2.4	Base PAW	24

Nous avons introduit les principes sur lesquels se reposent les calculs *ab initio*. Cette formulation du problème est applicable à un grand nombre de cas, puisqu'en dehors du fait que le système soit composé de noyaux et d'électrons, on ne présume pas de la structure du problème. Cette versatilité implique qu'un grand nombre d'implémentations de la DFT existe, chacune ayant des caractéristiques spécifiques. Nous nous concentrons ici sur l'utilisation de la DFT dans le cadre de la résolution de problèmes en physique du solide.

2.1 Rappels de physique du solide

2.1.1 Réseau réel, réseau réciproque

La physique du solide a pour objet d'étude les propriétés de la matière dans l'état condensé. En particulier, nous nous intéressons dans notre cas aux matériaux de type cristallin, c'est-à-dire qu'ils présentent une organisation de la matière régulière. Cette périodicité permet de restreindre la description du système à une petite partie de l'espace, appelée cellule unité, que l'on répète à l'infini dans les trois directions. La propriété principale d'un système périodique est l'invariance de l'environnement cristallin par translation d'un vecteur \mathbf{R} appelé vecteur du réseau de Bravais.

Un vecteur du réseau de Bravais s'écrit

$$\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

où $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sont les vecteurs de base du réseau et m_1, m_2, m_3 sont des entiers quelconques.

On peut aussi écrire un vecteur du réseau de Bravais réciproque,

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{a}_1^* + m_2 \mathbf{a}_2^* + m_3 \mathbf{a}_3^* \quad (2.2)$$

avec $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ définis de manière à satisfaire $e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{G}} = 1$.

Ceci implique que les vecteurs d'onde \mathbf{k} de l'espace réciproque sont définis à un vecteur \mathbf{G} près, soit $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}}$. Cette propriété remarquable permet de restreindre la description du système à un équivalent de la cellule unité pour l'espace réciproque appelée 1^{re} zone de Brillouin (noté 1ZdB).

2.1.2 Fonctions d'onde périodiques

Le théorème de Bloch [14] montre que les solutions de l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique sont de la forme

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

avec $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, soit une fonction ayant la périodicité du réseau.

Si on décrit chaque fonction $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, et sachant qu'il existe un nombre fini de vecteurs \mathbf{k} nécessaires à décrire tout l'espace réciproque, alors on peut écrire la fonction d'onde dans l'espace réel.

Dans la suite on écrira donc les fonctions d'onde comme $\psi_{\mathbf{k}}$.

2.1.3 Structure de bandes

Un deuxième concept fondamental de la physique du solide est la notion de bande. En effet les solutions de l'équation de Schrödinger pour un atome isolé font apparaître des niveaux d'énergie discrets. Dans un solide, ces états discrets vont se transformer en un continuum d'états, appelés bandes. Si les niveaux d'énergie sont continus dans ces bandes, il reste des bandes dites interdites que les électrons ne pourront pas occuper. L'indice des bandes est noté n .

Dans l'état fondamental du système, les électrons remplissent les bandes les plus basses en énergie. Les électrons étant des fermions, ils respectent le principe d'exclusion de Pauli, ce qui implique que 2 électrons de spins identiques ne peuvent occuper la même bande. Le niveau de Fermi est défini comme étant le niveau d'énergie le plus haut occupé par un électron.

Il est d'usage de tracer la relation de dispersion $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ le long d'un chemin dans la 1ZdB. On appelle cette figure une structure de bandes. Les structures de bandes permettent de classer les matériaux en trois grandes catégories.

- Les isolants : le niveau de Fermi se trouve entre deux bandes, on appelle la bande inférieure bande de valence et la bande supérieure bande de conduction. Le gap est l'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction.
- Les métaux : dans ce cas le niveau de Fermi se trouve au milieu d'une bande, les électrons peuvent donc circuler librement dans le matériau qui est conducteur.

- Les semi-conducteurs : ce sont des isolants ayant un gap faible (de l'ordre de 1 ou 2 eV). Un faible gain d'énergie de la part des électrons (par exemple en augmentant la température) permet aux électrons de passer dans la bande de conduction.

Dans le cas de la DFT, nous n'avons pas accès à la fonction d'onde réelle du système, mais aux fonctions d'onde mono-électronique de Kohn et Sham, que l'on note $\psi_{n,\mathbf{k}}$. Si l'on trace alors les énergies $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ en suivant un chemin dans la 1ZdB on obtient une structure de bandes de Kohn et Sham.

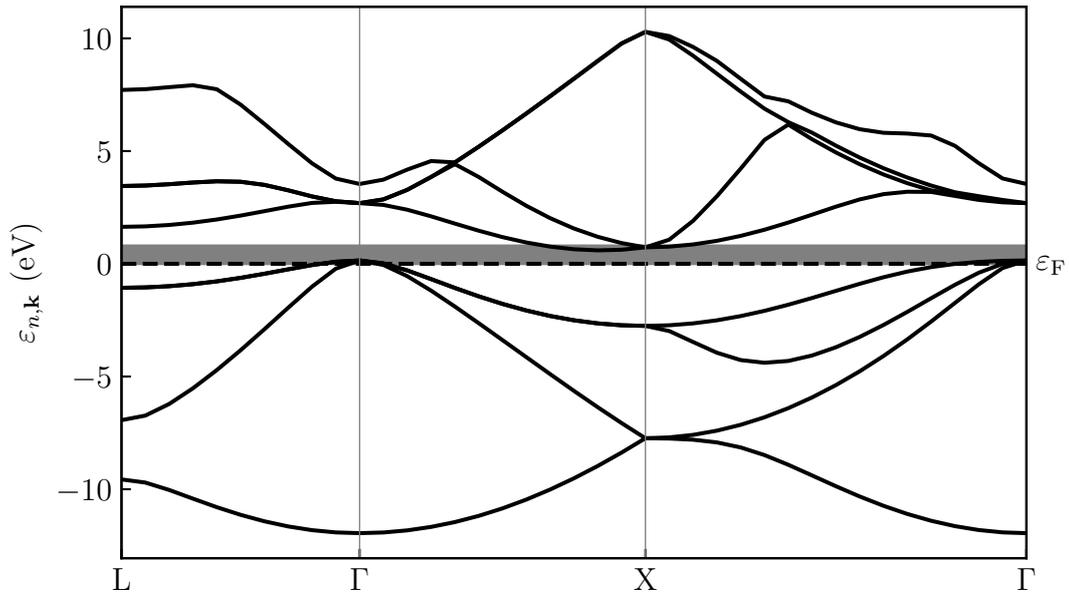


FIGURE 2.1 – Exemple de structure de bandes de Kohn et Sham pour le silicium, calculée avec ABINIT en LDA. La ligne pointillée représente le niveau de Fermi du système. Le gap calculé, indiqué en gris, est de 0.8 eV à comparer au gap théorique à 0K de 1.17 eV [15]

On trace pour exemple la structure de bandes de Si sur la figure 2.1. Le calcul prédit que le silicium est un semi-conducteur avec un gap de 0.8 eV. Le gap expérimental à 0K est de 1.17 eV[15].

2.2 Base de représentation et pseudo-potentiels

La représentation de la fonction d'onde nécessite l'utilisation d'une base. Dans le cas général, la fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire

$$\psi_i = \sum_{\alpha} c_i^{\alpha} \psi^{\alpha} \quad (2.4)$$

où les c_i^{α} sont les coefficients et les ψ^{α} les fonctions de la base. Le choix des fonctions de base ψ^{α} dépend du problème.

2.2.1 Base d'ondes planes

La relation 2.3 permet d'écrire que les fonctions d'onde du système peuvent être développées comme une combinaison linéaire d'ondes planes de type

$$\phi_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G}_\alpha \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.5)$$

avec \mathbf{G}_α un vecteur du réseau de Bravais réciproque et Ω le volume de la cellule unité. On peut donc exprimer une fonction d'onde comme

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_\alpha c_i^\alpha e^{i\mathbf{G}_\alpha \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.6)$$

Cette relation est exacte si l'on considère tous les vecteurs \mathbf{G}_α du réseau de Bravais réciproque, autrement dit si α tend vers l'infini.

Pour des raisons pratiques on restreint la somme jusqu'à un vecteur \mathbf{G}_{\max} . En unité atomique l'énergie d'une onde plane de vecteur \mathbf{G} est simplement $\frac{\mathbf{G}^2}{2}$. On définit donc une sphère dans l'espace réciproque qui contient toute onde plane d'énergie inférieure à E_{cut} avec

$$E_{\text{cut}} = \frac{\mathbf{G}_{\max}^2}{2}. \quad (2.7)$$

En augmentant E_{cut} on considère donc plus d'ondes planes, ce qui permet de contrôler la précision du calcul. Un calcul est convergé lorsque les résultats dépendent suffisamment peu de E_{cut} .

2.2.2 Pseudo-potentiel

On peut grandement réduire le nombre d'électrons à prendre en compte en se basant sur un constat simple [16]. En effet, on peut séparer les électrons en 2 grandes catégories. D'une part les électrons de valence qui forment les liaisons et qui interagissent fortement avec les autres noyaux. Et d'autre part, les électrons de cœurs, qui constituent les orbitales pleines des atomes, qui jouent peu dans les liaisons et qui réagissent peu à leur environnement.

L'approximation du cœur gelé fige les électrons de cœur dans la configuration qu'ils occupent pour un atome seul. Elle permet de modéliser un système uniquement composé des électrons de valence, qui interagissent avec un potentiel effectif, issu de l'effet du noyau et des électrons de cœur. Ce potentiel effectif est appelé pseudo-potentiel et se note $\tilde{V}(\mathbf{r})$.

Ce pseudo-potentiel remplace le vrai potentiel externe que l'on utilise dans l'équation 1.14. Il permet de calculer une pseudo-fonction d'onde, notée $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$.

Le pseudo-potentiel est construit de manière à garantir qu'au-delà d'une certaine distance du noyau, notée \mathbf{r}_{cut} , le pseudo-potentiel soit égal au vrai potentiel. Ce critère permet aussi de s'assurer que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la fonction d'onde sans approximations au-delà de \mathbf{r}_{cut} . La figure 2.2 représente un exemple schématique de pseudo-potentiel et de pseudo-fonction d'onde.

Il existe plusieurs types de pseudo-potentiels, certains obtenus de manière empirique ou semi-empirique, d'autres calculés en résolvant l'équation de Schrödinger pour un atome seul. Dans le cas de la structure électronique des solides, les plus utilisés sont les pseudo-potentiels à normes conservées [17] et les pseudo-potentiels "ultra-soft" [18].

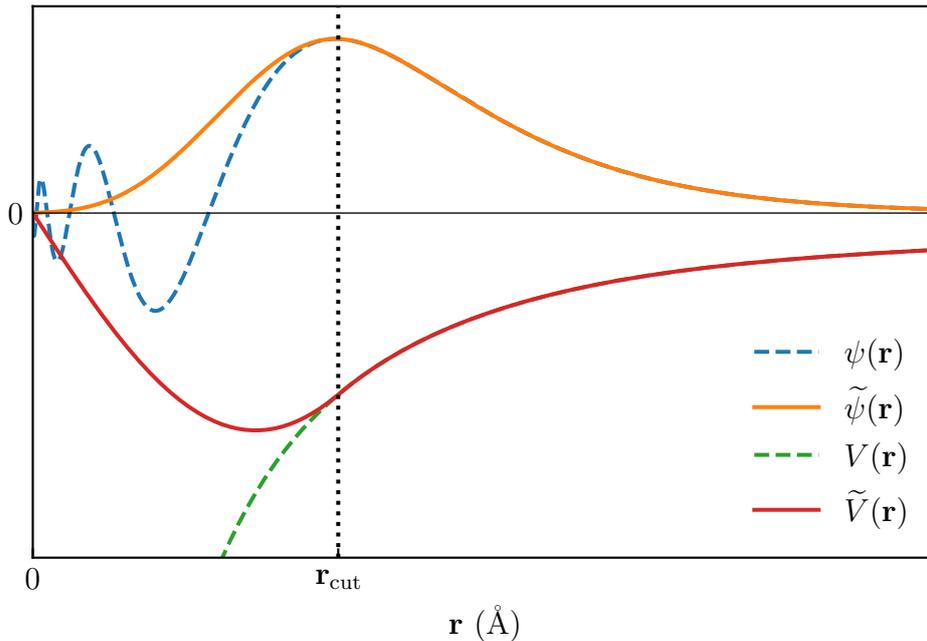


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du principe de pseudo-potential. On trace ici le pseudo-potential \tilde{V} , le vrai potentiel V , la pseudo-fonction d'onde $\tilde{\psi}$ ainsi que la vraie fonction d'onde ψ en fonction de la distance au noyau \mathbf{r} . On constate que pour $r > r_{\text{cut}}$ on a $\tilde{V}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})$. On observe la même chose avec $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$ et $\psi(\mathbf{r})$.

2.2.3 Base d'orbitales atomiques

La base d'ondes planes permet donc de décrire simplement et de manière systématique la fonction d'onde pour des électrons délocalisés, puisqu'ils sont très localisés dans l'espace réciproque. Cependant on remarque que proche du noyau les fonctions d'onde oscillent fortement, même pour des électrons de valence décrits avec des pseudo-potentiels, du fait des conditions d'orthogonalité avec les électrons de cœur. Ces fortes oscillations nécessitent un grand nombre de termes d'ondes planes pour être décrites précisément. Il peut être utile de les décrire dans une autre base, qui sera localisée dans l'espace réel et centrée sur les atomes. On développe la fonction d'onde de chaque électron sur la base des fonctions d'onde de l'atome isolé dans l'espace, appelées orbitales atomiques.

Les orbitales atomiques sont des fonctions qui représentent les solutions de l'équation de Schrödinger pour les électrons dans un atome seul. Une orbitale est décrite par un triplet (n, l, m) , où n représente la couche électronique, l le moment angulaire et m la projection du moment angulaire sur un axe donné. Chaque orbitale pouvant être occupée par deux électrons de spins opposés, on rajoute un indice σ qui décrit le spin. Une fonction d'onde électronique dans un atome est donc identifiée de manière unique et se note $|\phi_{n,l}^{m,\sigma}\rangle$. On indexe de la même manière les atomes de la cellule unité par leur vecteur \mathbf{R} .

Les différentes valeurs de l se notent à l'aide des lettres s, p, d, f pour $l = 0, 1, 2, 3$. Si l'on rajoute l'indice n on peut noter les orbitales de manière condensée comme $4f$ qui correspond à $(n = 4, l = 3)$ ou $3d$ qui correspond à $(n = 3, l = 2)$.

Cette base a l'inconvénient de suivre les atomes puisque les $\phi_{\mathbf{R},n,l}^{m,\sigma}(\mathbf{r})$ dépendent de

\mathbf{R} , ce qui alourdit les calculs lorsque les atomes bougent (comme pour une optimisation structurale par exemple).

2.2.4 Base PAW

On a donc 2 bases distinctes permettant chacune de traiter précisément une partie de l'espace. Les ondes planes, avec l'aide des pseudo-potentiels traitent efficacement les électrons délocalisés et la base des orbitales atomiques traite efficacement les électrons plus localisés proches des noyaux.

La méthode des ondes augmentées par projection ou PAW (*Projector Augmented Waves*) a été proposée par Blöchl en 1994 [19] et mélange ces deux approches. Cette base à ensuite été implémentée par Kresse et Joubert [20] et enfin introduite dans ABINIT par Torrent *et al.* [21]. C'est avec cette formulation que nos calculs ont été faits.

Cette méthode se base sur la construction de sphères autour des noyaux, à l'intérieur desquelles une base locale est utilisée et à l'extérieur desquelles une base délocalisée est utilisée. La figure 2.3 représente schématiquement la base PAW.

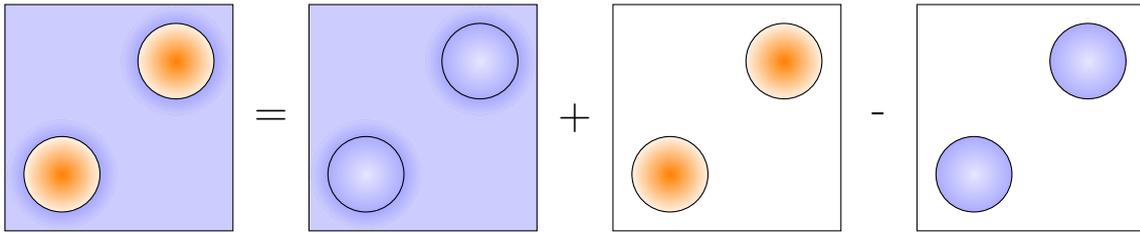


FIGURE 2.3 – Schéma de principe de la méthode PAW. La base locale est représentée en orange et la base délocalisée en bleu. La base totale est un mélange des deux bases.

Ce formalisme part du fait qu'on cherche une transformation linéaire d'une fonction d'onde du système prenant en compte tous les électrons vers une pseudo-fonction d'onde sans oscillation près du noyau. On définit pour cela cette transformation comme une somme sur des sphères autour de chaque atome, appelées régions d'augmentation.

Dans ces régions on peut calculer les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome seul, ce qui nous donne une base locale pour chaque atome $|\phi_i\rangle$ ¹. On construit aussi les fonctions auxiliaires $|\tilde{\phi}_i\rangle$, qui sont exactement égales à $|\phi_i\rangle$ sur la frontière des sphères.

Cela permet de définir la transformation linéaire comme

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|, \quad (2.8)$$

où les $\langle \tilde{p}_i|$ sont les fonctions duales de $|\tilde{\phi}_i\rangle$ c'est-à-dire définies telles que $\langle \tilde{p}_i|\tilde{\phi}_j\rangle = \delta_{i,j}$. Les fonctions $\langle \tilde{p}_i|$ sont appelées projecteurs. Cette transformation est exacte sous réserve que la base des $|\phi_i\rangle$ soit complète.

1. L'indice i utilisé regroupe tous les indices de la base d'orbitale locale $(\mathbf{R}, n, m, l, \sigma)$

Cette transformation permet de passer de la pseudo-fonction d'onde à la fonction d'onde tous-électrons

$$|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = |\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.9)$$

On peut faire correspondre aux différents termes de cette équation les termes du schéma 2.3

$$|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = |\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle + \left(\sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \right) - \left(\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \right). \quad (2.10)$$

Afin de faire un calcul avec cette méthode, il faut donc au préalable avoir les données nécessaires à la construction de cette transformation, à savoir les fonctions $|\phi_i\rangle$ et $|\tilde{\phi}_i\rangle$ ainsi que les projecteurs $\langle \tilde{p}_i |$. On regroupe souvent ces différentes fonctions sous le nom de pseudo-potentiels PAW, bien que ce ne soit pas à proprement parler des pseudo-potentiels.

La construction de cette transformation ne se base pas sur l'environnement de l'atome, en théorie il est donc possible de construire un seul pseudo-potential pour chaque atome qui sera ensuite utilisé pour tous les systèmes. Le code `AtomPAW` [22] permet de calculer ces données atomiques. Il a été utilisé pour générer la table JTH [23] qui regroupe des pseudo-potentiels LDA et GGA pour la plupart des éléments du tableau périodique.

Chapitre 3

Corrélations électroniques en DFT : la méthode DFT+ U

Sommaire

3.1	Introduction aux fortes corrélations	28
3.1.1	Origine des fortes corrélations	28
3.1.2	Méthodes de prise en compte des corrélations en DFT	29
3.2	Principe de la méthode DFT+U	29
3.2.1	Modèle de Hubbard	29
3.2.2	Construction de la DFT+ U	30
3.2.3	Formulation rotationnellement invariante	31
3.3	Implémentation de la DFT+U en PAW	32
3.3.1	L'approximation locale PAW	32
3.3.2	Base d'orbitale localisée pour l'occupation	33
3.3.3	États métastables et matrices d'occupation	35
3.3.4	Extension à la DFT+ U avec plusieurs orbitales	35

Pour le moment nous nous sommes concentrés sur la construction des équations et des concepts utilisés lors d'un calcul d'état fondamental en DFT. Ce chapitre aborde le point central de ce travail à savoir le traitement des corrélations électroniques.

Des fortes corrélations peuvent faire apparaître certaines propriétés particulières. Par exemple, certaines transitions de phases comme la transition $\alpha \leftrightarrow \gamma$ du cérium, qui est isomorphe mais avec une perte de volume de 14% [24, 25] ou les transitions métal-isolant dites de Mott [26] ne sont bien pas bien décrites par les approximations de la LDA ou de la GGA. La transition localisée/délocalisée des électrons f nécessite une prise en compte des interactions électronique au-delà de la densité locale.

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps décrire les origines et les effets des corrélations électroniques, puis nous allons présenter quelques méthodes qui ont été développées pour prendre en compte ces fortes corrélations. En particulier, nous présenterons la méthode DFT+ U , qui a été principalement utilisée dans ce travail.

3.1 Introduction aux fortes corrélations

3.1.1 Origine des fortes corrélations

Dans la formulation de la DFT, les effets quantiques de l'interaction électronique sont concentrés dans la fonctionnelle d'échange et corrélations. Pour connaître exactement ce terme, il est nécessaire de résoudre le problème à N corps pour notre système, puisque tous les électrons sont en interaction. Dans la partie 1.3 nous avons décrit quelques approximations possibles pour calculer cette fonctionnelle d'échange et corrélations, à savoir la LDA et la GGA. Ces deux méthodes reposent sur une vision locale des interactions électroniques dans un solide, c'est-à-dire que l'énergie d'échange et corrélation en un point est équivalente à l'énergie d'échange et corrélation dans un gaz d'électrons homogène ayant la densité électronique au point considéré¹. Dans certains

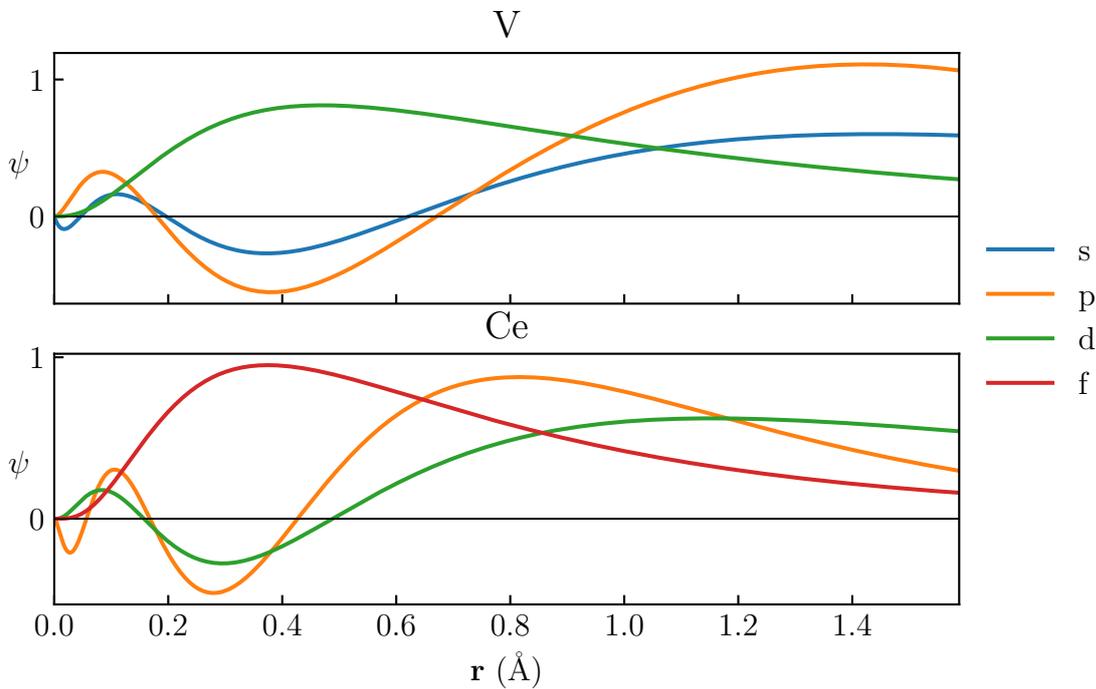


FIGURE 3.1 – Partie radiale des fonctions d'onde atomiques pour le vanadium et le cérium, calculées avec `AtomPAW` en fonction de la distance au noyau r . Pour le vanadium, on trace les fonctions $4s$, $4p$ et $3d$ et on remarque que la fonction $3d$ est maximale proche du noyau. Pour le cérium, on trace les $5p$, $5d$ et $4f$ et on remarque la même chose pour la fonction $4f$.

systèmes cependant, notamment ceux comportant des orbitales d ou f partiellement occupées, les électrons sont particulièrement localisés proche du noyau. La figure 3.1 représente la partie radiale des fonctions d'onde de valence pour le vanadium et le cérium. De ce fait leurs interactions augmentent fortement, et la densité varie fortement localement. Les approximations classiques de la LDA et de la GGA décrivent mal de telles variations et échouent donc à prédire les propriétés ces systèmes, comme le

1. On prend aussi en compte le gradient de la densité en GGA

caractère isolant des oxydes d'actinides, ou le volume d'équilibre de certains oxydes de métaux de transitions.

3.1.2 Méthodes de prise en compte des corrélations en DFT

Plusieurs solutions existent pour améliorer cette description. La plus évidente est de changer le caractère local de l'approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les fonctionnelles hybrides [27] utilisent pour cela une partie d'échange non-locale calculée grâce à la théorie Hartree-Fock. Cependant cet échange n'étant pas écranté, il est nécessaire de n'en prendre en compte qu'une partie. De plus ce calcul étant non local (une intégrale sur \mathbf{r} et \mathbf{r}' apparaît), il est coûteux en temps de calcul.

Une autre idée est de corriger l'erreur d'auto-interaction. L'erreur d'auto-interaction ou SIE (*Self Interaction Error*) vient du fait que l'énergie de Hartree est calculée pour chaque électron. On calcule l'interaction entre un électron et la densité totale, qui contient aussi cet électron, d'où l'apparition d'un terme d'auto-interaction. Une des solutions est de corriger cette erreur directement [28] ce qui mène au schéma de correction de l'auto-interaction ou SIC (*Self-Interaction Correction*).

Enfin un dernier type de méthode utilise le fait que les fortes corrélations sont localisées sur certaines orbitales du système. Du fait de cette limitation, on peut se permettre de traiter exactement les interactions entre électrons pour ces orbitales et négliger les interactions dans le reste du système. Malgré tout, il faut pouvoir coupler ces électrons avec le reste du système, ce qui se fait dans la théorie du champ moyen.

Ces deux méthodes sont la DFT+ U [29, 30, 31] (le nom de la méthode vient du paramètre U) et la DFT+DMFT [32, 33] (pour *Dynamical Mean Field Theory*, Théorie du champ moyen dynamique). C'est en particulier à la première que nous allons nous intéresser, car elle permet de traiter correctement les électrons localisés des systèmes que l'on étudie, en augmentant très faiblement le coût du calcul.

3.2 Principe de la méthode DFT+ U

3.2.1 Modèle de Hubbard

Le modèle de Hubbard [34] est un modèle théorique très utilisé en physique du solide. Le principe de base du modèle est d'imaginer un système composé de sites, chaque site pouvant accueillir un électron par spin². L'idée du modèle est de limiter les interactions entre électrons à des interactions locales, c'est-à-dire que les électrons n'interagissent que s'ils sont localisés sur le même site. Le Hamiltonien de ce système s'écrit donc très simplement en seconde quantification, en définissant $c_{i,\sigma}^\dagger$ l'opérateur de création d'un électron de spin σ sur le site i et l'opérateur d'annihilation $c_{i,\sigma}$ qui fait l'inverse

$$\hat{\mathcal{H}} = -t \sum_{i,j,\sigma} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}. \quad (3.1)$$

On voit apparaître les termes $n_{i,\uparrow}$ et $n_{i,\downarrow}$ qui correspondent à l'occupation du site i par un électron de spin up ou down.

2. Dans un solide ces sites sont les atomes du système

On peut interpréter très facilement les termes t et U . Le t correspond à l'énergie nécessaire à un électron de spin σ pour passer du site i au site j . Le U correspond à l'énergie d'interaction de deux électrons de spins opposés qui occupent le même site.

La figure 3.2 représente schématiquement un système de type Hubbard et les deux termes qu'il fait intervenir.

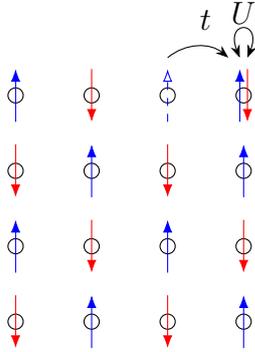


FIGURE 3.2 – Schéma représentatif du modèle de Hubbard. Les termes U et t représentent l'énergie de ces configurations.

Bien que ce modèle soit simplifié, il ne possède de solutions que dans le cas d'un système infini en une dimension.

L'idée est d'ajouter un terme de type U aux calculs de DFT, afin de mieux prendre en compte les effets d'interactions locales. En effet, on peut considérer les orbitales corrélées du système comme des sites du modèle de Hubbard. Ainsi l'ajout du terme d'interaction U entre les électrons des orbitales corrélées permet de prendre en compte leurs interactions locales, qui sont mal calculées par la LDA ou la GGA.

3.2.2 Construction de la DFT+ U

Dans cette partie on omettra la notation concernant l'atome et l'orbitale considérée pour des raisons de clarté. On peut cependant garder à l'esprit qu'il est possible d'étendre la méthode en considérant plusieurs orbitales corrélées par système, que celles-ci soient situées sur le même atome ou pas.

La première étape de la DFT+ U est de séparer le système en deux parties, l'une contenant des électrons délocalisés qui seront traités en DFT (par la LDA ou la GGA), et l'autre contenant des électrons localisés (souvent d ou f) pour lesquels on rajoutera le terme de Hubbard. On peut donc écrire simplement

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + E_U, \quad (3.2)$$

avec E_{DFT} l'énergie du système calculée en DFT et E_U le terme issu du modèle de Hubbard. E_U peut lui même s'écrire comme la somme de deux termes

$$E_U = E_{ee} - E_{dc}, \quad (3.3)$$

où E_{ee} est le terme de Hubbard d'interaction électronique et E_{dc} est appelé énergie double comptage (*Double Counting*) et a pour but de retirer à E_{DFT} les termes d'interactions électroniques pour les électrons corrélés.

On peut donc écrire simplement

$$E_{ee} = \frac{U}{2} \sum_{m_1 \neq m_2} n_{m_1}^\sigma n_{m_2}^{-\sigma}. \quad (3.4)$$

Ici les $n_{m_1}^\sigma$ et $n_{m_2}^{-\sigma}$ sont des nombres représentant l'occupation locale de l'orbitale considérée, les indices m_1 et m_2 couvrent donc les différentes valeurs du moment cinétique orbital (m) et σ le spin.

Le terme E_{dc} ayant pour but de retirer l'interaction entre électrons calculée en DFT, on prend la valeur moyenne de E_{ee} sur tout le système soit

$$E_{dc} = \frac{U}{2} N(N-1) \quad (3.5)$$

avec $N = \sum_m n_m$, le nombre total d'électrons dans l'orbitale considérée.

À partir de cette énergie, il est possible de calculer le potentiel engendré en calculant

$$V_U = \frac{\partial E_U}{\partial n_m} = U \left(\frac{1}{2} - n_m \right). \quad (3.6)$$

Ce potentiel permet de retrouver simplement le comportement des isolants de Mott en défavorisant les occupations partielles et en poussant donc le système à remplir certaines orbitales et à en vider d'autres, ce qui permet d'ouvrir un gap dans la structure de bandes.

Cette description est cependant fortement dépendante du choix des orbitales corrélées m . C'est pour s'affranchir de cette limite que Liechtenstein *et al.* [35] ont proposé une approche rotationnellement invariante.

3.2.3 Formulation rotationnellement invariante

Le terme E_{ee} est écrit à partir des éléments de la matrice d'interaction V_{ee}

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4, \sigma} \langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_3 m_4 \rangle n_{m_4, m_2}^\sigma n_{m_3, m_1}^{-\sigma} + (\langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_3 m_4 \rangle - \langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_4 m_3 \rangle) n_{m_4, m_2}^\sigma n_{m_3, m_1}^\sigma. \quad (3.7)$$

Les matrices V_{ee} sont exprimées à partir des déterminants de Slater F_k et des coefficients de Gaunt pour des harmoniques sphériques réelles $\langle m_1 | m | m_3 \rangle$ tel que

$$\langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_3 m_4 \rangle = 4\pi \sum_{k=0,2,4,6} \frac{F_k}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \langle m_1 | m | m_3 \rangle \langle m_2 | m | m_4 \rangle = U_{m_1, m_2, m_3, m_4}. \quad (3.8)$$

Tout cela permet donc d'écrire, dans le cas où les matrices d'occupation sont diagonales (c'est-à-dire que $n_{m_4, m_2}^\sigma = n_{m_2}^\sigma \delta_{m_2, m_4}$ et $n_{m_3, m_1}^\sigma = n_{m_1}^\sigma \delta_{m_3, m_1}$)

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, \sigma} U_{m_1, m_2} n_{m_2}^\sigma n_{m_1}^{-\sigma} + (U_{m_1, m_2} - J_{m_1, m_2}) n_{m_2}^\sigma n_{m_1}^\sigma. \quad (3.9)$$

où U_{m_1, m_2} est l'interaction de Coulomb écrantée et J_{m_1, m_2} l'interaction d'échange.

Dans le cas général on définit U et J comme [35]

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_1 m_2 \rangle, \quad (3.10)$$

$$J = U - \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1} \sum_{m_2} (\langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_1 m_2 \rangle - \langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_2 m_1 \rangle). \quad (3.11)$$

Il est possible de choisir entre deux expressions pour le terme E_{dc} :

- limite totalement locale ou FLL (*Full Localized Limit*) [35], adaptée pour les systèmes dont les électrons corrélés sont localisés dans certaines orbitales ;
- proche du champ moyen ou AMF (*Around Mean Field*) [36], adaptée pour les systèmes où les électrons corrélés sont répartis dans les orbitales corrélées.

Nous utiliserons principalement la première qui s'écrit

$$E_{dc} = U \frac{1}{2} N(N-1) - J \sum_{\sigma} \frac{1}{2} N^{\sigma} (N^{\sigma} - 1), \quad (3.12)$$

où N^{σ} représente le nombre d'électrons total par spin et $N = \sum_{\sigma} N^{\sigma}$.

Ce sont ces expressions qui sont utilisées pour les calculs dans la plupart des codes qui implémentent la DFT+ U . La prochaine partie présentera les spécificités de l'implémentation dans ABINIT.

3.3 Implémentation de la DFT+ U en PAW

Bien que les équations implémentées dans les différents codes de DFT+ U soient, pour la plupart, celles de la formulation rotationnellement invariante de Liechtenstein *et al.* [35] chaque implémentation possède ses spécificités. Dans notre cas, l'implémentation dans ABINIT [37] est basée sur le formalisme PAW et suit les autres implémentations de la DFT+ U PAW [38, 39]. Cette partie explicitera les équations spécifiques à la DFT+ U en PAW, ainsi que les différents choix possibles pour calculer les matrices d'occupation locales n_{m_1, m_2}^{σ} .

3.3.1 L'approximation locale PAW

Dans les différentes formulations de la DFT+ U et en particulier l'équation 3.4, l'énergie et le potentiel DFT+ U dépendent des termes U et J ainsi que des matrices d'occupation locales. Cette matrice se calcule simplement en projetant les fonctions d'onde du système sur une base locale

$$n_{m_1, m_2}^{\sigma} = \sum_{\mathbf{k}, n} f_{\mathbf{k}, n}^{\sigma} \langle \Psi_{\mathbf{k}, n}^{\sigma} | w_{l, m_1} \rangle \langle w_{l, m_2} | \Psi_{\mathbf{k}, n}^{\sigma} \rangle, \quad (3.13)$$

avec $f_{\mathbf{k}, n}$ le facteur d'occupation de la bande n au point \mathbf{k} et $w_{l, m}$ une fonction de la base locale.

On peut simplifier cette formulation en utilisant les principes de la base PAW, présentée dans la partie 2.2.4. En effet, on sait que les fortes corrélations sont induites par la localisation des électrons proches du noyau. Si l'on s'assure que la base des

orbitales locales est complète pour ces électrons et que la densité électronique est contenue en majeure partie dans la région décrite localement en PAW, il est possible de se restreindre aux sphères locales PAW pour décrire les électrons corrélés.

On peut donc réécrire les matrices d'occupation comme

$$n_{m_1, m_2}^\sigma = \sum_{\mathbf{k}, n} f_{\mathbf{k}, n}^\sigma \sum_{i, j} \langle \tilde{\psi}_{\mathbf{k}, n}^\sigma | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | w_{l, m_1} \rangle \langle w_{l, m_2} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{\mathbf{k}, n}^\sigma \rangle, \quad (3.14)$$

en utilisant i et j comme des indices locaux regroupant le moment angulaire l_i , la projection du moment cinétique m_i et l'indice du projecteur PAW n_i .

Pour simplifier la notation on écrit

$$\rho_{i, j}^\sigma = \sum_{\mathbf{k}, n} f_{\mathbf{k}, n}^\sigma \langle \tilde{\psi}_{\mathbf{k}, n}^\sigma | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{\mathbf{k}, n}^\sigma \rangle, \quad (3.15)$$

ce terme étant égal à l'occupation dans la sphère PAW pour la fonction d'onde tout-électrons.

Le terme d'occupation PAW s'écrit donc

$$n_{m_1, m_2}^\sigma = \sum_{i, j} \rho_{i, j}^\sigma \langle \phi_i | w_{l, m_1} \rangle \langle w_{l, m_2} | \phi_j \rangle, \quad (3.16)$$

où la somme sur i, j est restreinte aux $l_i = l$, $m_i = m_1$ et $m_j = m_2$, puisque $\langle \phi_i | w_{l, m} \rangle = \delta_{l_i, l} \delta_{m_i, m}$.

Il ne reste donc qu'à définir les orbitales locales $|w_{l, m_1}\rangle$.

3.3.2 Base d'orbitale localisée pour l'occupation

Dans un premier temps il est possible de séparer cette base en une partie angulaire et une partie radiale

$$|w_{l, m}\rangle = |Y_{l, m}\rangle |\chi\rangle \quad (3.17)$$

où $|Y_{l, m}\rangle$ est une harmonique sphérique qui décrit la partie angulaire et $|\chi\rangle$ la partie radiale. La partie angulaire étant analytiquement définie par l et m c'est surtout le choix de la partie radiale $|\chi\rangle$ qui va influencer le résultat.

Orbitales atomiques

Une première idée est d'utiliser les orbitales atomiques utilisées dans la construction de la base PAW 2.2.4. Pour cela, on prend $|\chi\rangle = |\phi_0\rangle$ où $|\phi_0\rangle$ est la partie radiale de l'orbitale locale PAW de plus basse énergie correspondante, donc la solution du problème atomique pour l'orbitale considérée.

Cependant, dans l'équation 3.16 on se limite à l'intérieur des sphères PAW pour calculer les intégrales $\langle \phi_i | w_{m, l} \rangle$, on utilise donc des fonctions tronquées $|\phi_0^t\rangle$ ainsi que $|\phi_i^t\rangle$. Afin de retrouver un nombre d'électrons total équivalent, on renormalise ces fonctions tronquées

$$|\chi\rangle = |\bar{\phi}_0^t\rangle = \frac{|\phi_0^t\rangle}{\sqrt{\langle \phi_0^t | \phi_0^t \rangle}} \quad (3.18)$$

Geneste *et al.* [40] ont montré que pour certaines orbitales (en particulier les orbitales p donc $l = 1$) ces fonctions tronquées ne permettent pas de retrouver le bon

nombre d'électrons à cause de la faible localisation des orbitales atomiques p de l'oxygène. Il est donc parfois nécessaire de renormaliser directement la matrice d'occupation en plus de la partie radiale de l'orbitale locale, soit une double renormalisation des fonctions tronquées

$$|\chi\rangle = \frac{|\bar{\phi}_0^t\rangle}{\sqrt{\langle\phi_0^t|\phi_0^t\rangle}} = \frac{|\phi_0^t\rangle}{\langle\phi_0^t|\phi_0^t\rangle}. \quad (3.19)$$

Nous utiliserons ce dernier modèle pour tous les calculs utilisant la DFT+ U et prenant en compte des orbitales p .

On utilise ces fonctions radiales pour construire les orbitales locales 3.17 qui sont utilisées pour calculer les matrices d'occupation locales 3.16 et enfin l'énergie DFT+ U (3.4 et 3.12).

Fonctions de Wannier

Afin de résoudre le problème de la localisation des fonctions d'onde pour faire des calculs DFT+ U avec des orbitales p , il est aussi possible de passer par un autre formalisme pour construire les fonctions radiales. Ce formalisme se base sur la construction de fonctions de Wannier [41], de type orbitales projetées localisées ou PLO-Wannier (*Projected Localized Orbital*) [42, 43].

Ces fonctions de Wannier se calculent simplement en projetant les fonctions d'onde de Kohn et Sham sur une orbitale atomique comme précédemment, mais en limitant cette projection à un sous-ensemble des fonctions de Kohn et Sham qui décrivent les électrons qui nous intéressent. On note

$$|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{m,l,\sigma}\rangle = \sum_{n \in \mathcal{W}} |\Psi_{\mathbf{k},n}^\sigma\rangle \langle\Psi_{\mathbf{k},n}^\sigma|\phi^{m,l}\rangle. \quad (3.20)$$

On remarque que si l'on fait la somme sur toutes les bandes de Kohn et Sham ($\mathcal{W} \rightarrow \infty$) alors on obtient une relation de fermeture et $|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{m,l,\sigma}\rangle = |\phi^{m,l}\rangle$ on retrouve des orbitales atomiques. Le choix de \mathcal{W} permet donc de maîtriser l'extension des fonctions de Wannier. En augmentant \mathcal{W} on localise les fonctions de Wannier, les rapprochant ainsi d'orbitales atomiques. Au contraire, en diminuant \mathcal{W} on délocalise les fonctions de Wannier, les rapprochant d'ondes planes.

Le nombre de bandes de Kohn et Sham étant limité, la somme n'est pas infinie, et donc la base n'est plus orthonormée. On utilise une procédure d'orthonormalisation de Löwdin [44] afin d'obtenir une base de fonctions orthonormées.

On commence par construire des matrices de recouvrement O (pour *Overlap*) entre les fonctions $|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{m,l,\sigma}\rangle$.

$$O_{m_1,m_2}(\mathbf{k}, l, \sigma) = \langle\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{m_1,l,\sigma}|\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{m_2,l,\sigma}\rangle \quad (3.21)$$

On calcule ensuite la racine carrée de ces matrices $O_{m_1,m_2}^{-1/2}$, ce qui permet d'orthonormaliser les fonctions de Wannier

$$|W_{\mathbf{k}}^{m_1,l,\sigma}\rangle = \sum_{m_2} O_{m_1,m_2}^{-1/2}(\mathbf{k}, l, \sigma) |\tilde{\chi}_{\mathbf{k}}^{m_2,l,\sigma}\rangle. \quad (3.22)$$

La base des fonctions $|W_{\mathbf{k}}^{m,l,\sigma}\rangle$ est une base orthonormée, qui décrit intégralement l'occupation électronique pour la fenêtre de bandes \mathcal{W} .

On peut aussi exprimer les fonctions de Wannier dans l'espace réel $|W_{\mathbf{R}}^{m,l,\sigma}\rangle$ en leur appliquant une transformée de Fourier inverse.

L'utilisation de ces fonctions pour calculer des matrices d'occupation locales pour la DFT+ U ainsi que le potentiel et les forces DFT+ U est détaillée dans l'annexe B.

3.3.3 États métastables et matrices d'occupation

Nous avons introduit tous les ingrédients nécessaires à un calcul DFT+ U : le choix des orbitales corrélées, les paramètres U et J , le choix de la correction de double occupation et le choix d'une base locale pour calculer les matrices d'occupation. Si l'on applique ce schéma de calcul tel quel dans des matériaux dont les orbitales corrélées sont partiellement occupées, on rencontre des difficultés pour caractériser l'état fondamental du système. On utilise donc le schéma de contrôle des matrices d'occupation [42, 45, 46, 47] pour pallier ce problème.

Dans l'exemple du dioxyde d'uranium (UO_2), étudié par Dorado *et al.* [45], 2 électrons se répartissent dans les 7 orbitales de type f . Due à la symétrie du cristal et en fonction de l'état magnétique du système, ces 7 orbitales se divisent en plusieurs types, chacun ayant une énergie différente.

En DFT et en l'absence de l'effet d'un champ cristallin rendant les orbitales non équivalentes, chaque orbitale sera occupée par 2/7^e d'électrons puisque l'erreur d'auto-interaction pousse les électrons à la délocalisation. Si l'on passe en DFT+ U avec un double comptage FLL, les occupations partielles sont découragées par le terme E_U . Les électrons vont donc remplir 2 orbitales sur les 7. Ces orbitales n'étant pas toutes équivalentes en énergie, on voit donc l'apparition de plusieurs minima locaux qui ne sont pas au niveau de l'état fondamental, appelés états métastables.

Au cours d'un calcul, le système peut se retrouver piégé dans un de ces états, la barrière d'énergie entre deux états métastables étant trop importante. Afin d'éviter cela, on utilise le schéma de contrôle des matrices d'occupation qui permet d'imposer, pendant les premières itérations du calcul, les matrices d'occupation locales n_{m_1, m_2}^σ . Une fois cette contrainte libérée, le système va évoluer vers le minimum d'énergie local.

La réalisation de plusieurs simulations à partir de plusieurs matrices d'occupation différentes, permet de trouver un état d'énergie minimum du système. On peut par exemple tester toutes les combinaisons de matrices d'occupation diagonales (partie III.A de [45]). En rajoutant les matrices d'occupation non diagonales, le nombre de matrices d'occupation différentes devient trop important pour pouvoir toutes les tester. Certaines matrices d'occupations n'étant pas testées, on ne peut jamais s'assurer que l'état d'énergie minimale associé à une matrice d'occupation est réellement l'état fondamental du système.

3.3.4 Extension à la DFT+ U avec plusieurs orbitales

Dans l'implémentation initiale de la DFT+ U , une seule orbitale corrélée par système était considérée. Cependant quelques modifications très mineures du code permettent d'étendre cette implémentation à plusieurs orbitales par système, avec la contrainte forte d'une seule orbitale corrélée par type d'atome. Dans le cas de NiO par exemple, si l'on considère les orbitales Nid et Op comme corrélées, l'énergie totale

s'écrit simplement à partir de l'équation 3.2

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + E_{U_{dd}} + E_{U_{pp}}, \quad (3.23)$$

avec les deux termes $E_{U_{dd}}$ et $E_{U_{pp}}$ calculés indépendamment comme précédemment.

Un effort conséquent d'implémentation serait nécessaire à la généralisation de l'implémentation de la DFT+ U pour des orbitales situées sur le même atome. Comme indiqué dans l'annexe B, cette généralisation nécessite auparavant une implémentation de la DFT+ U utilisant la base des fonctions de Wannier, qui n'est pas encore opérationnelle.

Chapitre 4

Évaluation de l'interaction effective : la méthode cRPA

Sommaire

4.1	Méthodes du calcul de U	38
4.1.1	Méthodes empiriques	38
4.1.2	Méthodes théoriques	38
4.2	Écrantage des interactions électroniques	40
4.3	Principe de la méthode cRPA	41
4.3.1	Expression de l'interaction écrantée en RPA	41
4.3.2	Séparation des effets d'écrantage	44
4.4	Mise en œuvre de la cRPA	46
4.4.1	Modèles de retrait des transitions électroniques	46
4.4.2	Expression de U et J en cRPA	47
4.4.3	Définition des modèles de calculs	47
4.4.4	Schéma de calcul DFT+ U /cRPA, vers l'auto-cohérence	49
4.5	Extension de la cRPA à plusieurs orbitales corrélées	49
4.5.1	Construction de fonctions de Wannier étendues	50
4.5.2	Expression des quantités cRPA à plusieurs orbitales	50
4.5.3	Approximation du <i>shell folding</i>	50
4.6	Implémentation de la cRPA dans ABINIT	51
4.6.1	Fonctions de Wannier	51
4.6.2	Calcul de la polarisabilité	52
4.6.3	Calcul de la matrice d'interactions	53

Après avoir détaillé les méthodes permettant de traiter les corrélations locales en DFT, et en particulier la DFT+ U , il paraît naturel de se poser la question de l'obtention des paramètres U et J . Cette partie a pour but de présenter quelques méthodes pour évaluer ces termes, en nous concentrant en particulier sur la méthode que nous avons utilisée, l'approximation de la phase aléatoire contrainte ou cRPA (*constrained Random Phase Approximation*).

4.1 Méthodes du calcul de U

Pour obtenir le U , il y a deux approches possibles, une approche empirique ou une approche théorique. Dans l'approche empirique, l'idée est de tester plusieurs paramètres et de comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus par d'autres méthodes, qu'elles soient expérimentales ou numériques. Dans l'approche théorique, on cherche à caractériser la quantité U comme un paramètre physique du système et non un paramètre numérique. Il existe plusieurs manières d'interpréter ce paramètre physiquement, ce qui amène à des méthodes différentes pour exprimer sa valeur.

4.1.1 Méthodes empiriques

Comparaison à l'expérience

On peut évaluer directement l'influence du U sur les résultats de calcul de DFT+ U . Cette méthode a été particulièrement utilisée dans les premiers temps de la DFT+ U [38, 48, 49] mais est encore très utilisée aujourd'hui (par exemple dans [50] et [51]).

On effectue pour cela plusieurs calculs en utilisant des U différents, et on compare les résultats de chaque calcul avec une quantité mesurée expérimentalement. On peut en déduire la valeur de U qui reproduit au mieux la donnée expérimentale. On se base le plus souvent sur le gap ou le volume d'équilibre du système.

Du fait que les valeurs de U ne soient pas transférables, cette méthode se trouve assez limitée. En effet, on se restreint à des systèmes pour lesquels il existe des données expérimentales dans la gamme de pression et température qui nous intéresse. De plus, on ne peut approcher qu'une seule quantité physique à la fois. Ainsi, une valeur de U qui reproduit bien le gap expérimental, donne peut-être un mauvais volume d'équilibre.

Comparaison avec d'autres types de calcul

Il est possible d'utiliser le même raisonnement mais en se basant sur des résultats obtenus par le calcul. Par exemple Yu *et al.* [52] ont proposé un schéma permettant d'obtenir le U à partir de calculs utilisant des fonctionnelles hybrides HSE. Ils utilisent pour cela une optimisation bayésienne pour trouver les valeurs de U qui minimise une fonction d'erreur prenant en compte l'énergie totale ainsi que les différences d'énergie sur chaque bande. Ce schéma de calcul permet de trouver très rapidement et pour un très grand nombre de systèmes, des valeurs de U qui reproduisent de manière relativement fidèle des résultats HSE, et ce pour une fraction du coût de calcul. Cependant, ces calculs présentent alors les mêmes inconvénients que les fonctionnelles hybrides sur lesquelles ils se basent, à savoir l'incertitude sur l'écrantage de l'échange Hartree-Fock.

4.1.2 Méthodes théoriques

Les différentes méthodes permettant d'obtenir des valeurs de U résultent de la manière dont on interprète physiquement le U . Les méthodes les plus utilisées sont d'une part la réponse linéaire et d'autre part le calcul de l'écrantage partiel de l'interaction.

Mesure expérimentale

Il est possible de tirer de mesures expérimentales une approximation de l'interaction entre électrons. En particulier, Kotani et Yamazaki [53] ont calculé les paramètres U et J pour l'ensemble des oxydes d'actinides. D'autres études existent aussi sur de l'oxyde de sodium dopé au lithium [54] ou des cuprates à base d'argent [55]. Ce schéma se base sur des spectres obtenus par spectroscopie photoélectrique X ou XPS (pour *X-Ray Photoemission spectroscopy*). Il est ensuite possible de relier le U obtenu par spectroscopie au U de Hubbard utilisé en DFT+ U .

DFT contrainte

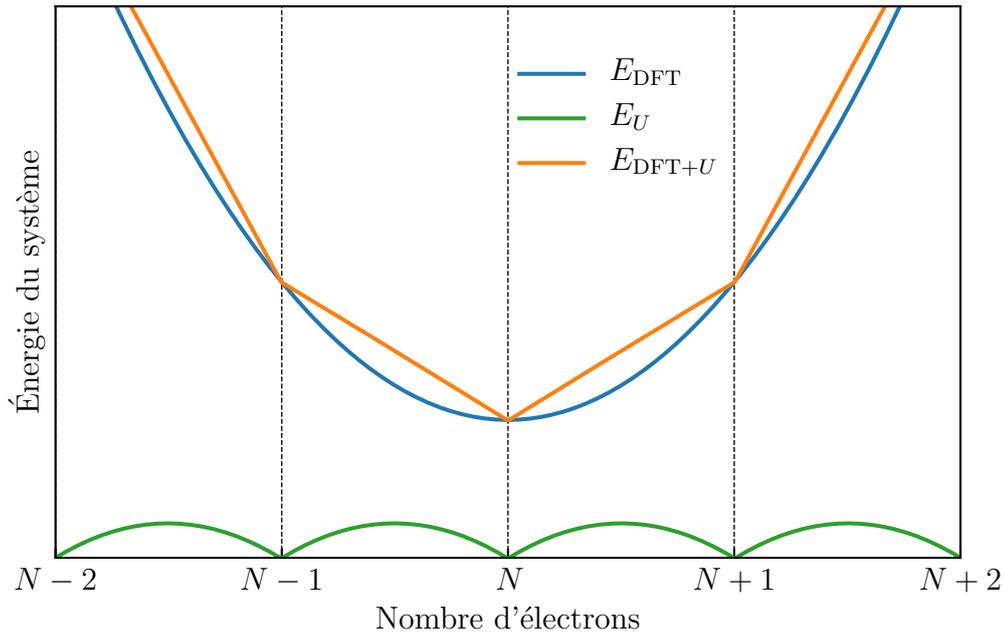


FIGURE 4.1 – Variation de l'énergie en fonction du nombre d'électrons (tiré de la référence [56]). La courbure de l'énergie DFT E_{DFT} est corrigée par le terme E_U , menant ainsi à la linéarité par morceau de l'énergie totale $E_{\text{DFT}+U}$ en fonction du nombre de charge.

La DFT contrainte ou cDFT [57] se base sur une vision du U comme une correction de l'erreur de self-interaction. On sait en effet que l'énergie totale du système doit varier linéairement par morceau avec le nombre d'électrons. Cependant, les fonctionnelles locales (LDA ou GGA), du fait de l'erreur d'auto-interaction, produisent une variation quadratique de l'énergie. On calcule donc le terme U en estimant la valeur nécessaire pour que le terme d'énergie E_U restaure la linéarité de l'évolution de l'énergie totale. La figure 4.1 représente la variation des différents termes d'énergie en fonction du nombre de charges.

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir ce résultat, la plus utilisée étant le formalisme de la réponse linéaire [56], qui a été étendu pour permettre de calculer des termes entre premiers voisins [58]. Très récemment, un formalisme basé sur la théorie des perturbations de la DFT (DFPT) a été introduit [59].

Dans tous ces formalismes, le terme U est égal à la dérivée seconde de l'énergie en fonction du nombre de charges, ce qui équivaut à la courbure de la relation énergie/-nombre de charges (figure 4.1). Le terme d'énergie en DFT+ U corrige ainsi exactement ce terme et produit une relation linéaire par morceau.

cRPA

La deuxième vision du terme d'interaction U est celle d'une interaction électronique écrantée. On différencie l'interaction sans écrantage, appelée interaction nue, et l'interaction écrantée, appelée interaction effective. L'interaction nue étant facilement accessible, il faut donc calculer de manière précise le terme d'écrantage.

On utilise pour cela la méthode de la cRPA [60, 61]. Cette méthode se base sur le calcul de la fonction diélectrique du système ϵ , qui représente les termes d'écrantage. On sépare ensuite cette fonction en une partie due aux électrons corrélés, et une partie due au reste du système, ce qui permet de séparer les processus d'écrantage. Cette séparation permet de calculer une interaction effective W^r entre électrons corrélés, qui ignore les effets d'écrantage internes à ces électrons. On projette enfin W^r sur une base d'orbitales locales, afin d'obtenir les paramètres U et J .

On détaillera dans les prochaines parties les calculs de ces quantités, ainsi que les spécifications de l'implémentation de ces calculs. Enfin on présentera l'extension de la cRPA permettant de calculer des interactions comprenant plusieurs orbitales corrélées.

4.2 Écrantage des interactions électroniques

Afin d'introduire la cRPA, il est utile de donner une vision plus approfondie de la notion d'écrantage qui est au cœur du calcul. L'écrantage est le phénomène de réduction de l'interaction électronique dans un système, du fait de la présence d'autres particules.

Pour cela, partons d'un système à l'état fondamental composé d'électrons, dans lequel on ajouterait deux électrons. L'interaction entre ces deux particules suit la loi de Coulomb, soit en unité atomique

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (4.1)$$

avec \mathbf{r} et \mathbf{r}' la position de chaque électron. C'est l'interaction nue, représentée sur la figure 4.2 a.

Cependant, l'ajout de ces deux électrons va repousser localement les charges environnantes, créant un déficit de charges en comparaison de l'état fondamental, notons ce déficit δ . Ce déficit est représenté sur la figure 4.2 b. Pour chacun des électrons ajoutés, la charge perçue de l'autre électron est donc réduite de δ .

L'interaction effective entre ces électrons est donc une interaction écrantée de la forme

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{(1 - \delta)^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.2)$$

Si l'on ignore les effets d'écrantage, on surestime la valeur de l'interaction entre électrons.

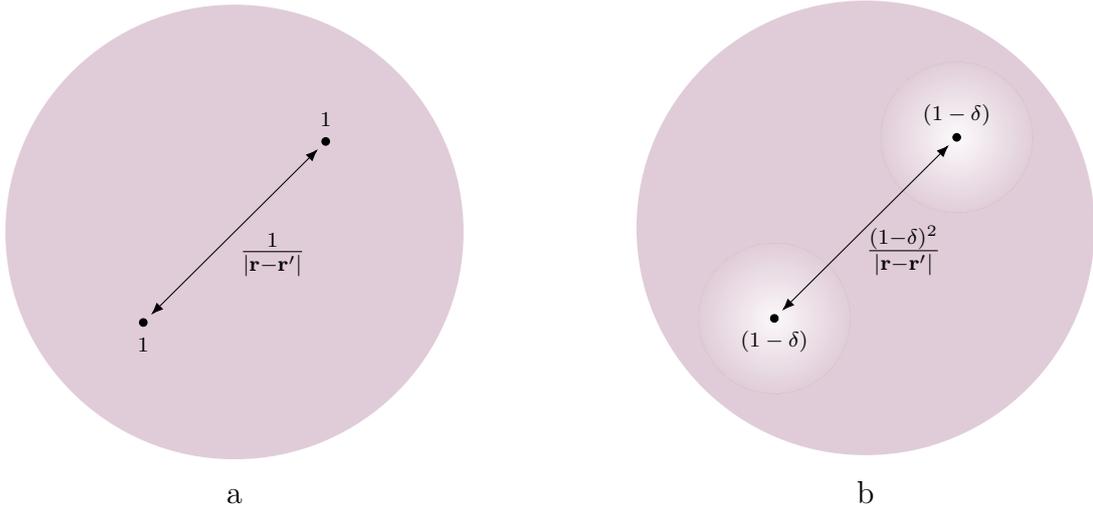


FIGURE 4.2 – Schéma représentant le principe de l'écrantage. Le schéma de gauche (a) représente l'interaction de Coulomb nue, celui de droite (b) l'interaction écrantée due au déficit de charges δ induit par la présence des particules.

4.3 Principe de la méthode cRPA

La cRPA est une modification de la RPA, déjà utilisée pour calculer le terme de Hubbard [62]. On commencera par expliciter l'expression de l'interaction écrantée en RPA. On détaillera ensuite l'idée de la cRPA, à savoir la séparation des effets d'écrantage.

4.3.1 Expression de l'interaction écrantée en RPA

Nous suivrons dans cette partie, une partie du cours de Aryasetiwan sur la cRPA afin d'écrire les différentes quantités de la RPA et de la cRPA [63].

On ignore pour le moment la dépendance en ω des différentes quantités.

Définition de la polarisabilité χ

La polarisabilité d'un système est définie comme la fonction qui lie la modification de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ de ce système à une perturbation $\delta V(\mathbf{r}')$.

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta V(\mathbf{r}')} \quad (4.3)$$

On peut écrire la différence de densité due à la perturbation comme

$$\delta n(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V(\mathbf{r}'). \quad (4.4)$$

Expression de la fonction diélectrique ϵ

Prenons un système d'électrons perturbé par un potentiel externe δV . Le changement de la densité électronique $\delta n(\mathbf{r})$, dû à ce potentiel, provoquera un changement

dans le potentiel de Hartree du système V_H . On note ce changement δV_{ind} . Le potentiel total généré par cette perturbation est donc

$$\delta V_{\text{tot}} = \delta V + \delta V_{\text{ind}}. \quad (4.5)$$

Le potentiel induit par la perturbation δV_{ind} écran la perturbation en elle-même. Le rapport entre le potentiel total δV_{tot} ressenti par un électron au point \mathbf{r}_1 et le potentiel externe δV au point \mathbf{r}_2 est défini comme l'inverse de la fonction diélectrique du système

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\delta V_{\text{tot}}(\mathbf{r}_1)}{\delta V(\mathbf{r}_2)} \quad (4.6)$$

Sans écrantage on a donc $\epsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1$. Si l'on remplace l'expression de $\delta V_{\text{tot}}(\mathbf{r}_1)$ par l'expression 4.5, on obtient

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \frac{\delta V_{\text{ind}}(\mathbf{r}_1)}{\delta V(\mathbf{r}_2)}. \quad (4.7)$$

Dans cette expression, l'approximation de la RPA nous permet de remplacer l'expression du potentiel induit au point \mathbf{r}_1 par l'intégrale de l'interaction électronique entre une charge en \mathbf{r}_1 et le changement de la densité, soit

$$\delta V_{\text{ind}}(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \delta n(\mathbf{r}_3) \quad (4.8)$$

On fait donc apparaître la polarisabilité à l'aide de la définition 4.3.

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \frac{\delta n(\mathbf{r}_3)}{\delta V(\mathbf{r}_2)} \quad (4.9)$$

$$= \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \chi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \quad (4.10)$$

que l'on peut condenser avec une notation matricielle

$$\epsilon^{-1} = 1 + v\chi. \quad (4.11)$$

Interaction écrantée W

On peut utiliser ces différentes expressions pour exprimer la quantité qui nous intéresse, à savoir l'interaction écrantée W . Pour cela, considérons une interaction $v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$. Cette interaction peut être vue comme un potentiel au point \mathbf{r}_1 dû à une charge au point \mathbf{r}_2 . Ce potentiel peut à son tour être traité comme une perturbation $\delta V(\mathbf{r}_1)$ de notre système. En reprenant l'équation 4.4, on peut donc écrire la modification de la densité due à cette perturbation

$$\delta n(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_4 \chi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) v(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2). \quad (4.12)$$

De la même manière que l'équation 4.8, cette modification de la densité induira un potentiel

$$\delta V_{\text{ind}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \delta n(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2). \quad (4.13)$$

L'interaction écrantée W est donc la somme du potentiel nu et du potentiel induit

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \delta V_{\text{ind}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (4.14)$$

En remplaçant le terme δV_{ind} par son expression 4.13 on obtient,

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \delta n(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2). \quad (4.15)$$

Si l'on introduit maintenant l'expression de la modification de la densité 4.12

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \chi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) v(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2) \quad (4.16)$$

Cette expression fait apparaître l'expression de la fonction diélectrique 4.10. On peut donc écrire que

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_4 \epsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) v(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2). \quad (4.17)$$

Soit en notation matricielle

$$W = \epsilon^{-1} v \quad (4.18)$$

Polarisabilité sans interaction

Nous avons une expression de l'interaction écrantée qui fait intervenir la fonction diélectrique du système et donc la polarisabilité. Le calcul de ces deux quantités n'étant pas facilement accessible, nous utilisons une troisième quantité, la polarisabilité sans interaction, notée χ_0 .

Cette quantité correspond à la polarisabilité d'un système non-interagissant. Or les équations de Kohn et Sham traitent exactement ces systèmes. On peut donc calculer de manière relativement simple cette quantité, dans la théorie des perturbations au premier ordre, grâce aux équations de Hedin [64]

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, n', \sigma} \psi_{\mathbf{k}, n}^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}', n'}^{\sigma}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}', n'}^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}, n}^{\sigma}(\mathbf{r}') \frac{f_{\mathbf{k}', n'}^{\sigma} - f_{\mathbf{k}, n}^{\sigma}}{\epsilon_{\mathbf{k}', n'}^{\sigma} - \epsilon_{\mathbf{k}, n}^{\sigma} + \omega + i\delta} \quad (4.19)$$

où n, n' sont des indices de bandes, \mathbf{k}, \mathbf{k}' des indices de points k , σ un indice de spin, $\epsilon_{\mathbf{k}, n}^{\sigma}$ et $f_{\mathbf{k}, n}^{\sigma}$, l'énergie et l'occupation de la bande n au point \mathbf{k} . Le terme $i\delta$ permet d'éviter les divergences.

On voit que le calcul de χ_0 , suivant le principe de la théorie des perturbations, fait intervenir une somme sur des transitions entre deux fonctions d'onde $\psi_{\mathbf{k}, n}^{\sigma}$ et $\psi_{\mathbf{k}', n'}^{\sigma}$.

On peut ensuite relier la polarisabilité sans interaction à la polarisabilité totale :

$$\chi = \chi_0 + \chi v \chi_0 = \chi_0 (1 - v \chi_0)^{-1}, \quad (4.20)$$

d'où il est possible (par l'équation 4.11) de tirer que

$$\epsilon = 1 - v \chi_0. \quad (4.21)$$

On peut donc à partir de la polarisabilité sans interaction, calculer la fonction diélectrique puis l'inverser pour calculer l'interaction écrantée. C'est d'abord ce schéma de calcul qui a été utilisé pour calculer le terme de Hubbard [62]. Ces résultats trouvent des valeurs bien inférieures aux valeurs typiques des autres calculs de U . Ceci vient de la surestimation des effets d'écrantage.

4.3.2 Séparation des effets d'écrantage

Le principal problème est que le terme de Hubbard ajouté en DFT+ U n'est pas le terme totalement écranté que l'on calcule avec cette méthode mais un terme partiellement écranté. En effet les corrélations étant théoriquement traitées de manière exacte pour les orbitales considérées, l'écrantage des interactions par les autres électrons corrélés ne doit pas être pris en compte dans le calcul de U . C'est en partant de ce constat que la méthode de la cRPA a été introduite.

L'idée principale est la suivante : calculer le terme d'interaction écrantée W entre électrons corrélés, en ignorant les effets d'écrantage dus à ces électrons.

Expression de χ_0^r

Pour cela, on sépare la polarisabilité sans interaction χ_0 en deux parties, l'une prenant en compte l'écrantage entre électrons corrélés, notée χ_0^{correl} et l'autre prenant en compte tout le reste du système, notée χ_0^r . On a donc que

$$\chi_0 = \chi_0^r + \chi_0^{\text{correl}} \quad (4.22)$$

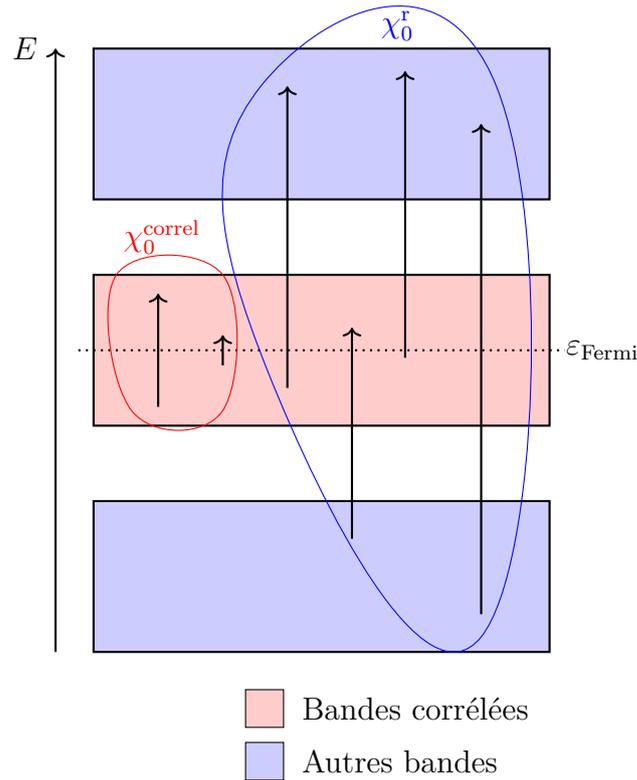


FIGURE 4.3 – Représentation des transitions dans le calcul de χ_0 (éq. 4.19). Les transitions sont séparées en deux groupes, ce qui permet de séparer les effets d'écrantage dans le calcul de χ_0 .

Afin de calculer effectivement le terme χ_0^r , on contraint le calcul de χ_0 (éq. 4.19), en ajoutant pour chaque transition considérée un poids qui est fonction du caractère

de la transition. Si la transition a lieu entre deux états corrélés, le poids est proche de 0, sinon il est proche de 1. On calcule donc

$$\chi_0^r(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \omega) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, n', \sigma} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, n', \sigma) \psi_{\mathbf{k}, n}^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}', n'}^{\sigma}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}', n'}^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}, n}^{\sigma}(\mathbf{r}') \frac{f_{\mathbf{k}', n'}^{\sigma} - f_{\mathbf{k}, n}^{\sigma}}{\varepsilon_{\mathbf{k}', n'}^{\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}, n}^{\sigma} + \omega + i\delta}, \quad (4.23)$$

où $w(\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, n', \sigma)$ est la fonction de poids. Plusieurs possibilités existent pour le choix de cette fonction, elles seront détaillées dans la partie 4.4.1. Le but de cette fonction est de discriminer les transitions en fonction de leur caractère, comme représenté dans la figure 4.3.

Lien entre χ_0^r et W_r

Afin d'utiliser le terme χ_0^r pour calculer une interaction partiellement écrantée, on peut écrire à partir des équations 4.21 et 4.18

$$W = [1 - v\chi_0]^{-1}v. \quad (4.24)$$

Soit avec la séparation de χ_0 en $\chi_0^r + \chi_0^{\text{correl}}$

$$W = [1 - v(\chi_0^r + \chi_0^{\text{correl}})]^{-1}v \quad (4.25)$$

$$= \underbrace{[1 - v\chi_0^r]}_{\varepsilon_r} - v\chi_0^{\text{correl}}]^{-1}v \quad (4.26)$$

$$= \left(\varepsilon_r [1 - \underbrace{v\varepsilon_r^{-1}}_{W_r} \chi_0^{\text{correl}}] \right)^{-1} v \quad (4.27)$$

$$W = [1 - W_r \chi_0^{\text{correl}}]^{-1} W_r \quad (4.28)$$

On voit dans ces équations l'apparition de deux termes, construits par analogie avec les équations 4.21 et 4.18. D'une part, $\varepsilon_r = 1 - v\chi_0^r$, une fonction diélectrique, correspondant à tous les électrons sauf les électrons corrélés et d'autre part, $W_r = \varepsilon_r^{-1}v$, une interaction partiellement écrantée.

De plus on a montré en liant l'équation 4.28 avec l'équation 4.24, le fait que l'interaction totalement écrantée W est équivalente à l'interaction partiellement écrantée W_r , qui est elle-même écrantée par la polarisabilité due aux électrons corrélés χ_0^{correl} . Cette interprétation permet d'écrire que W_r est une interaction partiellement écrantée, qui ignore les effets d'écrantage dus aux électrons corrélés, ce qui équivaut au terme que l'on cherche à calculer, à savoir U :

$$W_r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \int d\mathbf{r}_3 \varepsilon_r^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \omega) v(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2) \quad (4.29)$$

avec

$$\varepsilon_r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \omega) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) - \int d\mathbf{r}_4 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4) \chi_0^r(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_3; \omega) \quad (4.30)$$

Il est nécessaire de projeter la quantité $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ sur une base d'orbitales localisées afin d'avoir des valeurs de U utilisables dans les schémas de calculs DFT+ U ou DFT+DMFT.

4.4 Mise en œuvre de la cRPA

Nous présenterons dans cette partie les différentes techniques utilisées pour effectivement mener à bien un calcul de cRPA. En particulier nous préciserons les détails de l'implémentation de la cRPA dans ABINIT [65], à savoir les différents modèles permettant de retirer les transitions électroniques dans le calcul de χ_0^r et la base locale utilisée pour projeter l'interaction écrantée.

4.4.1 Modèles de retrait des transitions électroniques

Afin de calculer en pratique le terme χ_0^r (éq 4.23), il est nécessaire de définir la fonction de poids w qui permettra de retirer dans le calcul de la polarisabilité sans interaction les transitions ayant lieu entre 2 bandes corrélées.

(a) Fenêtre de bandes

Dans certains systèmes, les bandes corrélées sont bien séparées du reste des bandes, permettant ainsi de définir une fenêtre de bandes, au sein de laquelle on retire les transitions. On note cet ensemble de bandes \mathcal{C} . On construit ensuite une fonction, telle que

$$w(n, n') = \begin{cases} 0 & \text{si } n, n' \in \mathcal{C} \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.31)$$

De cette manière, on retire les transitions uniquement si la transition se fait entre deux bandes corrélées.

Fenêtre d'énergie

Pour d'autres systèmes cependant, il n'est pas possible de définir précisément un ensemble \mathcal{C} qui contient les électrons corrélés, on peut alors construire une fonction de poids basée sur l'énergie des bandes corrélées. On définit pour cela une fenêtre d'énergie \mathcal{E} , au sein de laquelle on supprime les transitions. Ainsi on a

$$w(\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, n') = \begin{cases} 0 & \text{si } \varepsilon_{\mathbf{k}, n}, \varepsilon_{\mathbf{k}', n'} \in \mathcal{E} \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.32)$$

Ce schéma permet de traiter des systèmes où les bandes corrélées sont mélangées avec les autres bandes, mais où il est possible de déterminer une fenêtre d'énergie contenant les électrons corrélés.

(b) Poids des fonctions de Wannier

Dans le cas où les bandes corrélées sont hybridées avec les autres bandes du système, il devient impossible de séparer clairement les bandes corrélées des autres bandes [66]. La méthode proposée par Şaşıoğlu *et al.* [67, 68] permet de résoudre ce problème.

Cette méthode se base sur le fait que la base localisée construite pour projeter le terme W_r peut aussi être utilisée pour projeter les bandes de Kohn et Sham. La

fonction w est ainsi construite à partir des poids des bandes de Kohn et Sham sur les fonctions de Wannier considérées. On a donc

$$w(\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, n', \sigma) = 1 - \left[\sum_{m_1} |\langle \psi_{\mathbf{k}, n}^\sigma | W_{\mathbf{k}}^{m_1, \sigma} \rangle|^2 \right] \times \left[\sum_{m_2} |\langle \psi_{\mathbf{k}', n'}^\sigma | W_{\mathbf{k}'}^{m_2, \sigma} \rangle|^2 \right] \quad (4.33)$$

On calcule pour les deux bandes impliquées dans une transition le poids de celles-ci sur la base des fonctions de Wannier, définissant une base locale pour les orbitales corrélées. Si la projection de l'une ou l'autre de ces bandes de Kohn et Sham sur la base des fonctions de Wannier est faible, alors cette bande est faiblement corrélée. Le poids w tend donc vers 1 et on conserve la transition.

À l'inverse, si les deux bandes de Kohn et Sham ont un fort caractère corrélé, le poids tend vers 0 et on retire la transition dans le calcul de la polarisabilité.

4.4.2 Expression de U et J en cRPA

Afin de passer du terme $W_r(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ à la matrice d'interaction locale permettant de calculer les termes U et J , il est nécessaire de projeter l'interaction sur une base d'orbitales locales. Ici aussi plusieurs possibilités existent pour le choix de la base locale. Nous utilisons dans notre implémentation de la cRPA la base des fonctions de Wannier projetées, détaillée dans la partie 3.3.2. Pour le moment, notons $|\phi_m^{\mathbf{R}, l, \sigma}\rangle$ une fonction d'onde de la base localisée.

À partir de $W_r(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ on calcule la matrice d'interaction effective comme

$$[U]_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\sigma, \sigma'}(\omega) = \langle \phi_{m_1}^{\mathbf{R}, l, \sigma} \phi_{m_2}^{\mathbf{R}, l, \sigma'} | W_r(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) | \phi_{m_3}^{\mathbf{R}, l, \sigma} \phi_{m_4}^{\mathbf{R}, l, \sigma'} \rangle \quad (4.34)$$

Cette matrice est définie pour un atome à la position \mathbf{R} et une orbitale l . Nous présenterons dans la partie 4.5 son expression dans le cadre d'interactions inter-orbitales.

Par analogie avec les équations de la DFT+ U 3.10 et 3.11, on peut calculer les termes U et J [69]

$$U = \frac{1}{4} \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m_1=1}^{2l+1} \sum_{m_2=1}^{2l+1} [U]_{m_1, m_2, m_1, m_2}^{\sigma, \sigma'} \quad (4.35)$$

$$J = U - \frac{1}{4} \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{1}{(2l+1)(2l)} \sum_{m_1=1}^{2l+1} \sum_{m_2=1}^{2l+1} ([U]_{m_1, m_2, m_1, m_2}^{\sigma, \sigma'} - [U]_{m_1, m_2, m_2, m_1}^{\sigma, \sigma'}). \quad (4.36)$$

Dans ces équations, les matrices d'interaction $[U]$ sont prises à fréquence nulle, mais il est possible d'étudier la dépendance en fréquence du U et du J en utilisant les mêmes définitions.

On peut aussi calculer une interaction locale sans écrantage en prenant à la place de l'interaction écrantée $W_r(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ l'interaction nue $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ dans l'équations 4.34.

4.4.3 Définition des modèles de calculs

Afin de mener à bien un calcul de cRPA, il faut préciser plusieurs paramètres.

Premièrement, il faut définir les orbitales à étudier, à savoir quel(s) atome(s) et quelle(s) orbitale(s). Ce choix est dépendant du type de système, on étudie principalement des orbitales de d ou f pour les métaux (voir 3.1.1). On rajoute cependant

pour certains oxydes, les orbitales p de l'oxygène, du fait de leur forte hybridation avec les orbitales du métal (d ou f). En plus de ces orbitales, il est nécessaire de connaître les bandes de Kohn et Sham qui décrivent ces électrons. On utilise pour cela des structures de bandes sur lesquelles on ajoute la projection de chaque bande de Kohn et Sham sur une orbitale locale. Cela permet de faire le lien entre les bandes de Kohn et Sham et les orbitales locales et donc de déterminer les bandes qui ont le plus le caractère de l'orbitale considérée. On utilise ces bandes pour définir la fenêtre \mathcal{W} servant à construire les fonctions de Wannier projetées $|W_{\mathbf{R}}^{m,l,\sigma}\rangle$ (voir 3.3.2).

Dans un second temps, il faut choisir le schéma de retrait des transitions dans le calcul de χ_0^r , comme décrit dans la partie 4.4.1 Si l'on utilise la méthode (a) 4.4.1, on prend en général comme ensemble de bandes corrélées \mathcal{C} les mêmes bandes que pour la construction des fonctions de Wannier \mathcal{W} . Dans la méthode (b) 4.4.1 cependant, on peut utiliser un ensemble de bandes corrélées \mathcal{C} plus petit que celui utilisé pour construire les fonctions de Wannier \mathcal{W} , la fonction de poids w (éq. 4.33) permettant de séparer les effets d'écrantage au sein des bandes utilisées pour construire les fonctions de Wannier.

On note un schéma de calcul cRPA en utilisant ces 3 paramètres :

- \mathcal{W} , les bandes utilisées pour construire les fonctions de Wannier ;
- \mathcal{C} , les bandes utilisées pour retirer les transitions ;
- (a) ou (b), le modèle de retrait des transitions.

Nous préciserons pour chaque calcul le modèle utilisé avec ces notations.

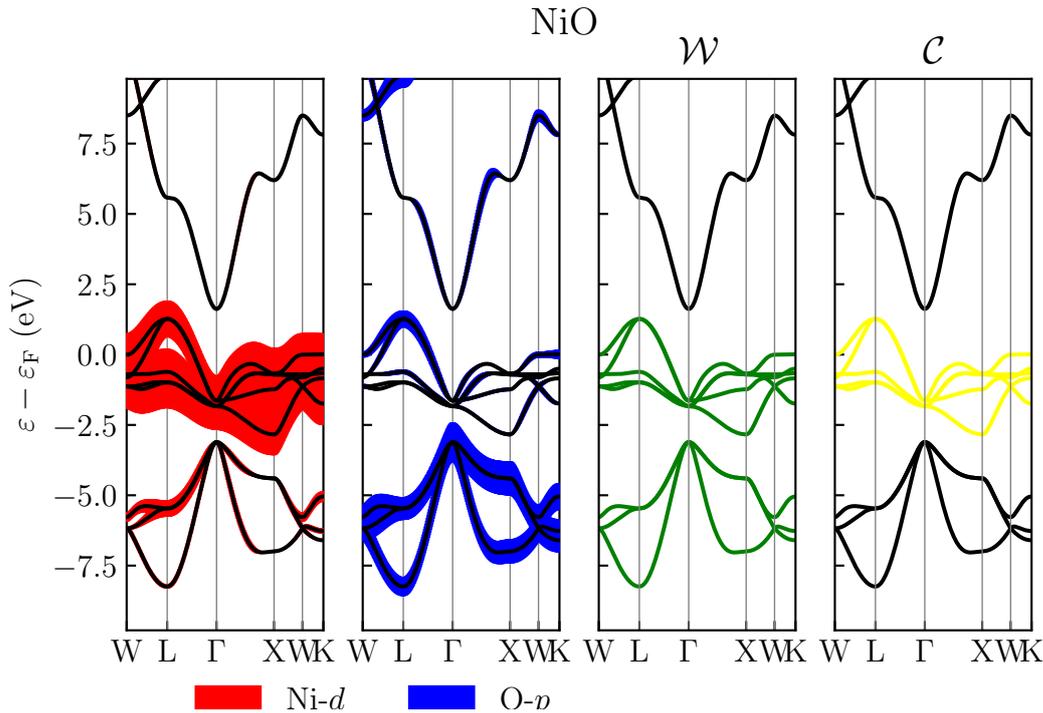


FIGURE 4.4 – Représentation de la structure de bandes avec la projection sur des orbitales locales pour NiO et d'un modèle de calcul $dp - d$. Les fonctions de Wannier sont calculées avec les bandes colorées en vert dans \mathcal{W} et les transitions sont retirées à l'intérieur des bandes colorées en jaune dans \mathcal{C} .

La figure 4.4, représente graphiquement un exemple de modèle pouvant être choisi

pour NiO. Dans ce cas, les bandes d et p étant séparées du reste des bandes du système les schémas de retrait des transitions (a) et (b) seront équivalents. L'annexe A.2 présente aussi de nombreux modèles pour les calculs de cRPA dans le cérium.

4.4.4 Schéma de calcul DFT+ U /cRPA, vers l'auto-cohérence

On remarque que les calculs cRPA dépendent à plusieurs endroits (construction des fonctions de Wannier et calcul de χ_0^r) des bandes de Kohn et Sham. Il semble donc évident que la manière dont sont calculées ces bandes aura un impact sur les résultats de la cRPA. En particulier, la valeur de l'écrantage étant inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les bandes considérées pour chaque transition, la présence d'un gap dans la structure de bandes aura pour effet de réduire l'écrantage et donc d'augmenter les valeurs de U obtenues.

On peut donc utiliser la cRPA pour calculer des valeurs de U en se basant sur un calcul de DFT+ U qui va utiliser ce même U . Ceci permet d'imaginer des calculs de type auto-cohérents, en réinjectant la valeur de U obtenue par la cRPA dans le calcul de DFT+ U , et ce jusqu'à obtenir une concordance entre la valeur en entrée et la valeur en sortie du calcul.

Ce schéma a été utilisé pour les lanthanides [70] et les oxydes d'actinides [71], ainsi que certains oxydes de métaux de transition [68]. En 2018, Morée et Amadon [70] ont montré la limite de cette méthode en trouvant, pour certains lanthanides, plusieurs valeurs de U auto-cohérentes. Il n'est donc pas toujours possible de converger vers une valeur unique de U pour tous les systèmes. L'une des piste est alors d'étendre le nombres d'orbitales corrélées prises en compte et ainsi de réduire la dépendance du résultat à la structure de bandes initiale.

4.5 Extension de la cRPA à plusieurs orbitales corrélées

Le développement de la DFT+ U s'est fait pour résoudre le problème de la localisation électronique dans les métaux. Les calculs se sont donc d'abord concentrés sur les orbitales de valences d ou f de ces métaux. Cependant, dans les lanthanides et les actinides, leurs oxydes, ainsi que les oxydes de métaux de transitions, les effets de corrélations et d'hybridations entre ces orbitales fortement corrélées et les autres orbitales proches en énergie sont complètement ignorés. Pour quantifier ces effets, il est possible d'étendre la définition de la cRPA [72] pour plusieurs orbitales corrélées, afin d'obtenir des valeurs U pour toutes ces orbitales, ainsi que des valeurs inter-orbitales.

On choisira les orbitales considérées en fonction du système. Pour les lanthanides et actinides, il est utile de considérer, en plus des orbitales f , les orbitales d . Pour les oxydes, on étudiera les interactions entre les orbitales f ou d du métal, et les orbitales p de l'oxygène.

Une partie du travail de cette thèse a consisté en la généralisation de l'implémentation de la cRPA afin de prendre en compte plusieurs orbitales corrélées. Afin de rendre l'implémentation plus générale, nous avons adapté un module permettant de calculer les fonctions de Wannier.

4.5.1 Construction de fonctions de Wannier étendues

Afin d'effectuer ces calculs, il est nécessaire de construire des fonctions de Wannier qui seront étendues à plusieurs orbitales. Rappelons que les fonctions de Wannier projetées se construisent (partie 3.3.2) en projetant une partie des bandes de Kohn et Sham (notée \mathcal{W}) sur une orbitale atomique. Pour construire une base de fonctions de Wannier pour plusieurs orbitales corrélées, on utilise donc plusieurs orbitales atomiques.

On peut ensuite orthonormaliser toutes les fonctions entre elles, ou bien par atome, voire par orbitales. On choisit par défaut d'orthogonaliser toutes les fonctions les unes par rapport aux autres. La base des fonctions de Wannier se note ainsi $|W_{l,m}^{\mathbf{R},\sigma}\rangle$.

4.5.2 Expression des quantités cRPA à plusieurs orbitales

Le calcul de χ_0^r se faisant à partir des bandes de Kohn et Sham, il n'est que peu modifié par la prise en compte de plusieurs orbitales, en dehors du schéma de modèle des transitions (b) qui fait intervenir les fonctions de Wannier.

La principale modification se fait donc dans l'expression des matrices d'interaction $[U]$ et $[v]$, ainsi que dans le calcul des termes effectifs U , J et v .

Ainsi la matrice d'interaction 4.34 n'est plus dépendante seulement du nombre quantique magnétique, mais aussi de l'orbitale et de l'atome considéré. En théorie la matrice d'interaction s'écrit

$$[U]_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4, l_1, l_2, l_3, l_4, \sigma, \sigma'} = \langle W_{l_1, m_1}^{\mathbf{R}_1, \sigma} W_{l_2, m_2}^{\mathbf{R}_2, \sigma'} | W_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) | W_{l_3, m_3}^{\mathbf{R}_3, \sigma'} W_{l_4, m_4}^{\mathbf{R}_4, \sigma} \rangle \quad (4.37)$$

On restreint dans les faits le calcul aux termes

$$[U]_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, l_1, l_2, l_1, l_2, \sigma, \sigma'} = [U]_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, l_1, l_2, \sigma, \sigma'} \quad (4.38)$$

Cette restriction implique que les termes J (éq. 4.36) entre orbitales ne sont pas calculés, puisqu'ils nécessitent de prendre en compte des termes croisés dans la matrice d'interaction.

À partir de la matrice d'occupation, on peut extraire les différentes interactions effectives

$$U_{l_1, l_2} = \frac{1}{4} \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{1}{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \sum_{m_1=1}^{2l_1+1} \sum_{m_2=1}^{2l_2+1} [U]_{m_1, m_2, m_1, m_2}^{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, l_1, l_2, \sigma, \sigma'} \quad (4.39)$$

4.5.3 Approximation du *shell folding*

Cette extension de la cRPA permet de calculer un ensemble d'interactions effectives intra- et inter-orbitales. Afin de prendre en compte les termes inter-orbitales, tout en maintenant un coût de calcul acceptable, Seth *et al.* [72] ont proposé de renormaliser les interactions intra-orbitales, par les interactions inter-orbitales. C'est l'approximation du *shell folding* (SF).

Prenons un système composé d'orbitales d pour le métal et d'orbitales p pour l'oxygène. La cRPA avec plusieurs orbitales permet de calculer trois interactions :

U_{dd} , U_{pp} et U_{dp} . On peut ainsi écrire le Hamiltonien électronique $\hat{\mathcal{H}}_{ee}$ dû à ces trois interactions tel que (éq 3.9)

$$\hat{\mathcal{H}}_{ee} = \frac{U_{dd}}{2} \sum_{m_1, m_2}^d \hat{n}_{m_1}^d \hat{n}_{m_2}^d + \frac{U_{pp}}{2} \sum_{m_1, m_2}^p \hat{n}_{m_1}^p \hat{n}_{m_2}^p + U_{dp} \underbrace{\sum_{m_1}^d \hat{n}_{m_1}^d}_{N_d} \underbrace{\sum_{m_2}^p \hat{n}_{m_2}^p}_{N_p} \quad (4.40)$$

avec \hat{n}_m^l l'opérateur d'occupation locale pour l'orbitale l et N_l le nombre total d'électrons dans l'orbitale l .

En suivant Seth *et al.* [72], on peut réécrire ce terme tel que

$$\hat{\mathcal{H}}_{ee} = \frac{\tilde{U}_{dd}}{2} \sum_{m_1, m_2}^d \hat{n}_{m_1}^d \hat{n}_{m_2}^d + \frac{\tilde{U}_{pp}}{2} \sum_{m_1, m_2}^p \hat{n}_{m_1}^p \hat{n}_{m_2}^p + \frac{U_{dp}}{2} (N_d + N_p)(N_d + N_p - 1) \quad (4.41)$$

avec $\tilde{U}_{dd} = U_{dd} - U_{dp}$ et $\tilde{U}_{pp} = U_{pp} - U_{dp}$. Dans cette expression la dépendance en $N_p N_d$ a été transformée en une dépendance en $N_p + N_d$, qui est invariant avec une conservation du nombre de charges totales dans les orbitales d et p . Ce schéma permet donc en ignorant le dernier terme qui reste constant avec la variation du nombre de charges total, de prendre en compte les interactions inter-orbitales sans pour autant calculer explicitement les termes.

On présente dans l'annexe C le terme d'énergie qui découle de ce Hamiltonien pour les calculs de DFT+ U , prenant ainsi en compte l'énergie de double comptage.

4.6 Implémentation de la cRPA dans ABINIT

Cette section présente brièvement la manière dont les équations de la cRPA sont implémentées dans le code. Une annexe (partie D) présente plus en détails les mots clés ainsi que les routines concernées.

4.6.1 Fonctions de Wannier

L'une des différences majeure de cette nouvelle implémentation par rapport à la précédente est que la taille des tableau servant à stocker les valeurs $\langle W_{\mathbf{k}, m}^{\mathbf{R}, l} | \psi_{\mathbf{k}, n}^\sigma \rangle$, dépend des indices. Nous avons utilisé le typage disponible en Fortran pour construire un format de données adapté au problème. Dans le code, les termes $\langle W_{\mathbf{k}, m}^{\mathbf{R}, l} | \psi_{\mathbf{k}, n}^\sigma \rangle$ sont stockés sous la forme

```
wan%psichi(ikpt,iband,iatom)%atom(il)%matl(im,isppol,ispinor)
!ikpt : Indice de point k
!iband : Indice de la bande n
!iatom : Indice de l'atome R
!il : Indice de l'orbitale l
!im : Projection du moment angulaire m
!isppol : Spin \sigma
!ispinor : Spinor
```

On repère que les différents indices de ce type de données sont équivalents à la formulation mathématique. On rajoute cependant un indice noté `ispinor` qui est utile pour traiter des systèmes au sein desquelles le couplage spin-orbite est important. Dans ces systèmes, la fonction d'onde est exprimée sur une base de spineurs (ou *spinor* en anglais). Bien que notre implémentation ne traite pas ce genre de fonctions d'ondes, nous avons choisi de rajouter cet indice afin de faciliter une potentielle implémentation dans le futur.

4.6.2 Calcul de la polarisabilité

Le calcul de la polarisabilité étant préalablement implémenté dans l'espace réciproque, son calcul n'a pas été beaucoup modifié par le passage à plusieurs orbitales corrélées par atomes. La principale modification intervient pour les calculs utilisant le modèle (b) (soit `ucrpa 2`, éq. 4.33). En effet, la définition des fonctions de Wannier étant élargie à plusieurs orbitales corrélées par système, il a été nécessaire de repenser le calcul du facteur permettant de retirer les transitions entre électrons corrélés. Pour rappel, dans le modèle (b), le poids d'une transition se calcule tel que (éq. 4.33)

$$w(\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, n', \sigma) = 1 - \left[\sum_{m_1} |\langle \psi_{\mathbf{k},n}^{\sigma} | W_{\mathbf{k}}^{m_1,\sigma} \rangle|^2 \right] \times \left[\sum_{m_2} |\langle \psi_{\mathbf{k}',n'}^{\sigma} | W_{\mathbf{k}'}^{m_2,\sigma} \rangle|^2 \right] \quad (4.42)$$

On calcule donc chaque poids $w(\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, n', \sigma)$ tel que

```
w=1
do iat1=1,wan%natom_wan
do iat2=1,wan%natom_wan
do ispinor1=1,wan%nspinor
do ispinor2=1,wan%nspinor
do il1=1,wan%nbl_atom_wan(iat1)
do il2=1,wan%nbl_atom_wan(iat2)
do m1=1,2*wan%latom_wan(iat1)%lcalc(il1)+1
do m2=1,2*wan%latom_wan(iat2)%lcalc(il2)+1
w=w - real(
wan%psichi(ikpt1,iband1,iat1)%atom(il1)%matl(m1,spin,
ispinor1)*
conjg(wan%psichi(ikpt1,iband1,iat1)%atom(il1)%matl(m1,
spin,ispinor1))
*wan%psichi(ikpt2,iband2,iat2)%atom(il2)%matl(m2,spin,
ispinor2)*
conjg(wan%psichi(ikpt2,iband2,iat2)%atom(il2)%matl(m2,
spin,ispinor2)))
enddo
enddo
enddo
enddo
enddo
enddo
```

```

enddo
enddo

```

Bien que ce calcul fasse intervenir un grand nombre de boucles imbriquées, il est très rapide, car la plupart de ces boucles ne font intervenir que quelques indices ¹.

On utilise dans la suite du calcul, non pas la polarisabilité contrainte χ_0^r , mais l'inverse de la fonction diélectrique ϵ_r^{-1} (voir éq. 4.29 et éq. 4.30). On exprime la fonction diélectrique dans l'espace réciproque soit $\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q})$, où \mathbf{G} et \mathbf{G}' sont des vecteur du réseau réciproque et \mathbf{q} est un vecteur reliant deux point-k dans la 1ZdB.

4.6.3 Calcul de la matrice d'interactions

Comme expliqué précédemment le passage de $\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q})$ à la matrice d'interaction U se fait en deux étapes, d'abord le calcul de W_r par l'écrantage de l'interaction nue v avec la fonction diélectrique $\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q})$, puis la projection de W_r sur une base d'orbitale localisée (fonctions de Wannier). Cependant, dans les différentes implémentations de la cRPA [73, 74, 68, 65, 75], on procède à ces deux opérations en même temps.

En effet, le calcul de $\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q})$ étant effectué dans l'espace réciproque, on cherche à calculer directement U dans cette espace avant d'effectuer une transformée de Fourier pour obtenir U dans l'espace réel. Pour cela, on commence par calculer des éléments de la matrice d'oscillateur ²

$$M_{\mathbf{G}}^{n,n',\sigma}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \langle \psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q},n}^\sigma | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | \psi_{\mathbf{k},n'}^\sigma \rangle. \quad (4.43)$$

On projette ensuite ces éléments sur les fonctions de Wannier, en utilisant les quantités

$$C_{\mathbf{k},n,m}^{\mathbf{R},l,\sigma} = \langle W_{\mathbf{k},m}^{\mathbf{R},l} | \psi_{\mathbf{k},n}^\sigma \rangle \quad (4.44)$$

soit

$$M_{m,m'}^{\mathbf{R},\mathbf{R}',l,l',\sigma}(\mathbf{G}, \mathbf{q}) = \frac{1}{N^{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k},n,n'} M_{\mathbf{G}}^{n,n',\sigma}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) C_{\mathbf{k}-\mathbf{q},n,m}^{\mathbf{R},l,\sigma} \dagger C_{\mathbf{k},n',m'}^{\mathbf{R}',l',\sigma} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \quad (4.45)$$

ici $N^{\mathbf{k}}$ est le nombre total de point-k dans la 1ZdB.

On voit que dans l'équation 4.45, les matrices dépendent de \mathbf{q} et \mathbf{G} mais sont indépendantes. Cette propriété nous permet de facilement paralléliser le calcul suivant \mathbf{q} . Dans la plupart des systèmes, un grand nombre de vecteurs \mathbf{q} sont nécessaires, rendant très efficace cette parallélisation. Comme pour les éléments $C_{\mathbf{k},n,m}^{\mathbf{R},l,\sigma}$, nous utilisons les types de données construits pour les fonctions de Wannier afin de représenter les différents éléments $M_{m,m'}^{\mathbf{R},\mathbf{R}',l,l',\sigma}(\mathbf{G}, \mathbf{q})$.

```

rhot1(pwx,iq_ibz)%atom_index(iatom1,iatom2)%atom(il1,il2)%
      mat1(im1,im2,spin,ispinor1,ispinor2)
!pwx : Indice du vecteur G
!iq_ibz : Indice du vecteur q dans la 1ZdB
!iatom1 : Indice de l'atome R

```

1. Un ou deux atomes par système, avec une ou deux orbitales considérées par atome.
2. En PAW, ces éléments sont calculées grâce à la formulation de Arnaud et Alouani [76]

```

!iatom1 : Indice de l'atome R'
!il1 : Indice de l'orbitale l
!il2 : Indice de l'orbitale l'
!im1 : Projection du moment angulaire m
!im2 : Projection du moment angulaire m'
!spin : Indice de spin \sigma
!ispinor1 : Spinor 1
!ispinor2 : Spinor 2
    
```

Ici encore, comme pour la représentation des fonctions de Wannier, des indices de spinneurs sont présents, afin de pouvoir facilement étendre l'implémentation à l'utilisation du couplage spin-orbite.

Enfin on peut obtenir la matrice d'interaction écrantée totale

$$\begin{aligned}
 [U]_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4, l_1, l_2, l_3, l_4, \sigma, \sigma'} &= \frac{1}{\Omega_{\text{cell}}} \sum_{\mathbf{q}} w(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} M_{m_3, m_1}^{\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_1, l_3, l_1, \sigma}(\mathbf{G}, \mathbf{q})^\dagger \times \\
 &M_{m_2, m_4}^{\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_4, l_2, l_4, \sigma'}(\mathbf{G}', \mathbf{q}) \frac{4\pi \epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q})}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}'|^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)}
 \end{aligned} \tag{4.46}$$

On repère dans cette équation les deux matrices d'oscillateurs (éq. 4.45) ainsi qu'un terme de la forme

$$\epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}) \frac{4\pi}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}'|^2} \tag{4.47}$$

où $\epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q})$ est la fonction diélectrique dans l'espace réciproque et $\frac{4\pi}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}'|^2}$ la transformée de Fourier de l'interaction non-écrantée $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$.

De la même manière, on obtient la matrice d'interaction nue en fixant $\epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q})$ à 1.

On peut cependant remarquer que la matrice définie à l'équation 4.46 fait intervenir un grand nombre de termes croisés qui ne sont pas utilisés dans les calculs de U et J (éq. 4.35 et éq. 4.36). On restreint donc le calcul à certains termes tel que $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_3$ et $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_4$ (voir éq. 4.38), soit

$$U_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, l_1, l_2, \sigma, \sigma'} \tag{4.48}$$

C'est cette limitation qui nous permet d'écrire le facteur de phase $e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)}$ dans l'équation 4.46.

Deuxième partie

Calculs

Chapitre 5

Calculs d'interactions effectives : tests et application

Sommaire

5.1	Système à bandes séparées : NiO	58
5.1.1	Structure de bandes et choix des modèles	58
5.1.2	Résultats	59
5.2	Système à bandes intriquées : α-Ce	60
5.2.1	Structure de bandes et choix des modèles	60
5.2.2	Résultats	61
5.3	Application aux oxydes d'actinides	62
5.3.1	Présentation des systèmes et choix des modèles	62
5.3.2	Résultats	64

Afin de valider notre implémentation de la cRPA prenant en compte plusieurs orbitales corrélées, nous l'avons testée sur quelques systèmes. Nous présentons ici des résultats pour l'oxyde de nickel, le cérium ainsi que plusieurs oxydes d'actinides et nous les comparons aux résultats de la littérature. Les calculs de cRPA nécessitant de définir un modèle, il est utile de tracer des structures de bandes matériaux afin de faciliter le choix des modèles. On utilise pour cela des figures dites de "fatbands", qui représentent la structure des bandes de Kohn et Sham, à laquelle on rajoute pour chaque bande une épaisseur, définie par la projection de cette bande sur une orbitale locale. De cette manière, il est possible de visualiser les bandes principales où sont situés les électrons présentant un caractère corrélé. Ces figures sont tracées pour les systèmes étudiés afin de clarifier le choix des modèles. On commence par présenter les résultats pour un système où les bandes corrélées sont séparées du reste des bandes, le dioxyde de nickel. On présente ensuite des calculs sur la phase α du cérium, dont la structure de bandes est plus complexe, nécessitant de séparer les différentes bandes corrélées. Enfin, on synthétise quelques résultats issus de l'article de Morée *et al.* [71] sur les oxydes d'actinides.

5.1 Système à bandes séparées : NiO

NiO est un système modèle pour étudier les corrélations dans les oxydes de métaux de transition. En effet il présente une transition de Mott-Hubbard caractéristique, mal décrite en LDA ou GGA. Cette transition étant due à la localisation des électrons d , la phase isolante est un système idéal pour l'application de la DFT+ U [31]. Nous présentons ici des calculs qui ne prennent pas en compte le spin de NiO afin de se comparer aux résultats d'études précédentes [72, 77, 78].

5.1.1 Structure de bandes et choix des modèles

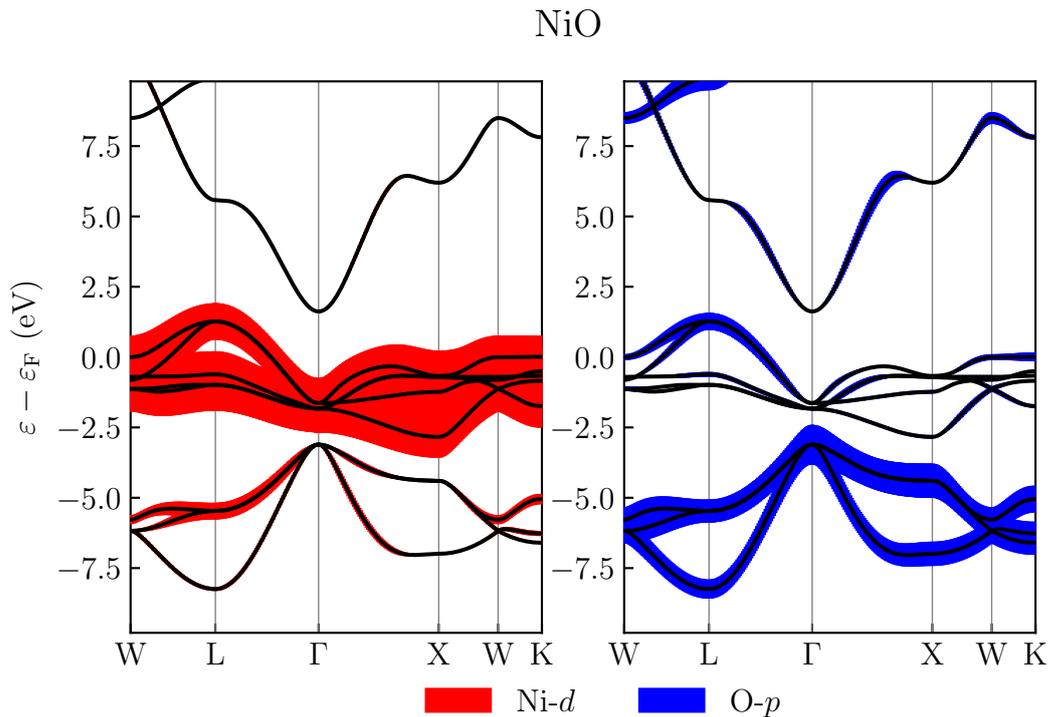


FIGURE 5.1 – Structure de fatbands pour NiO. Le niveau de Fermi est ramené à 0. On représente en rouge le caractère Ni- d et en bleu le caractère O- p . On remarque que les bandes principales d et p sont bien séparées, mais on constate une hybridation avec un poids p non négligeable sur certaines bandes d .

On trace sur la figure 5.1, la structure de fatbands pour NiO. Cette structure de bandes présente 5 bandes ayant un fort poids d'orbitale atomique Ni- d et 3 bandes ayant un fort poids d'orbitale atomique O- p . Dans la suite, ces bandes seront simplement appelées bandes d et bandes p . Le système étant dans une phase paramagnétique, on s'affranchit de la dépendance en spin des électrons, on s'attend donc bien à trouver 5 orbitales Ni- d et 3 orbitales O- p .

On remarque par ailleurs que les bandes d et p sont bien séparées du reste des bandes, ce qui permet de définir simplement les fenêtres de bandes retenues pour les calculs de cRPA. On retient deux modèles permettant de se comparer aux autres études, en suivant les notations introduites dans la partie 4.4.3 on a :

- le modèle $dp - dp$, \mathcal{W} et \mathcal{C} contiennent les bandes d et p ;
- le modèle $d - dp$, \mathcal{W} contient les bandes d et p mais \mathcal{C} ne contient que les bandes d .

Bien que les bandes corrélées soient séparées du reste des bandes, il existe une certaine hybridation entre les bandes d et p . Afin de séparer ces effets d'hybridation, on utilise ces deux modèles avec les deux schémas de retrait des transitions (a) et (b), présentés dans la partie 4.4.1

5.1.2 Résultats

Les résultats issus des calculs de cRPA sont présentés et comparés aux résultats de la littérature. Pour chaque modèle, on compare les schémas (a) et (b) (voir la description des schémas dans la partie 4.4.1) de retrait des transitions. L'annexe A.1 présente des résultats plus complets, en précisant les termes d'échanges J et d'interactions nues v .

Modèle $dp - dp$

Dans le modèle $dp - dp$, on effectue des calculs avec les schémas (a) et (b). Les bandes d et p étant séparées du reste des bandes, le schéma (b) ne doit pas changer les résultats par rapport au schéma (a). La table 5.1 synthétise les résultats produits par notre implémentation ainsi que ceux de la littérature.

$dp - dp$ (eV)	schéma	U_{dd}	U_{dp}	U_{pp}
(i)	(a)	8.1	1.1	5.5
(ii) [72]	(a)	8.6	2.2	6.8
(iii) [77]	(a)	8.9	1.2	5.7
(iv) [78]	(a)	8.3	1.2	6.8
(v)	(b)	8.2	1.2	5.6

TABLE 5.1 – Interactions effectives U_{dd} , U_{dp} et U_{pp} dans NiO pour le modèle de cRPA $dp - dp$. Toutes les valeurs sont données en eV. Comparaison des résultats aux résultats de Seth *et al.* [72], Sakuma et Aryasetiawan [77] et Panda *et al.* [78].

Par comparaison des lignes (i) et (v), on valide le fait que les schémas (a) et (b) donnent des résultats similaires pour le modèle $dp - dp$.

On vérifie aussi par comparaison des lignes (i) et (ii, iii, iv) que notre implémentation reproduit assez fidèlement les résultats de la littérature. On note une différence de 1 eV sur la valeur de U_{dp} dans la référence [72], qui n'est pas retrouvée dans les autres articles.

Modèle $d - dp$

Pour le modèle $d - dp$, le choix du schéma de retrait des transitions a un impact beaucoup plus important. En effet sur la figure 5.1, on observe la présence d'électrons de type p dans les bandes d . Avec le schéma (a), l'écrantage dû à ces électrons sera totalement retiré. Or ces électrons étant de type p , ils devraient participer à l'écrantage dans un modèle où l'ensemble \mathcal{C} n'est défini qu'avec les orbitales d .

Le schéma (b) permet de prendre en compte ces transitions, puisque la projection de ces électrons de type p sur les fonctions de Wannier de type d est faible. La table 5.2 présente les résultats issus de notre implémentation ainsi que ceux de la littérature pour le modèle $d - dp$.

$d - dp$ (eV)	schéma	U_{dd}	U_{dp}	U_{pp}
(i)	(a)	5.7	0.9	4.0
(ii) [72]	(a)	6.1		
(iii) [77]	(a)	6.2	1.0	4.1
(iv) [78]	(a)	6.0		
(v)	(b)	1.8		
(vi) [77]	(b)	2.5	<0.1	2.8

TABLE 5.2 – Interactions effectives U_{dd} , U_{dp} et U_{pp} dans NiO pour le modèle de cRPA $d - dp$. Toutes les valeurs sont données en eV. Comparaison des résultats aux résultats de Seth *et al.* [72], Sakuma et Aryasetiawan [77] et Panda *et al.* [78].

Par comparaison des lignes (i) et (ii, iii, iv) ainsi que (v) et (vi), on s'assure que notre implémentation reproduit les résultats de la littérature à quelques dixièmes d'eV. Afin de vérifier que le schéma (b) permet bien de sélectionner les transitions, on peut comparer les lignes (i) et (v). La valeur de U_{dd} passe de 5.7 eV avec le schéma (a), à 1.8 eV avec le schéma (b). Ceci confirme le fait que l'écrantage est plus faible dans le schéma (a), menant à une valeur de l'interaction effective U_{dd} plus élevée. Ce résultat est retrouvé par Panda *et al.* [78], entre les lignes (iii) et (vi).

5.2 Système à bandes intriquées : α -Ce

5.2.1 Structure de bandes et choix des modèles

Le cérium est un système modèle pour l'étude des corrélations en raison de sa transition $\alpha \leftrightarrow \gamma$ qui ne se décrit pas correctement dans les approximations locales de l'énergie d'échange et corrélation. La reproduction des résultats expérimentaux [79, 80], nécessite de décrire la délocalisation des électrons f dans la phase α .

L'estimation des paramètres d'interactions effectives est nécessaire afin de décrire précisément cette transition de phase. On se concentrera dans cette partie sur la phase α , celle qui est stable à température nulle et pression ambiante. Afin de définir les modèles de calculs en cRPA, on commence par tracer une structure de bandes en DFT/GGA sur la figure 5.2.

On remarque que les bandes contenant les électrons f ne peuvent pas être séparées du reste des bandes du système. De même, la prise en compte des électrons d ne permet pas non plus de définir un ensemble de bandes qui contient l'ensemble des électrons f et d . Afin de prendre en compte ce poids, on doit définir une fenêtre d'énergie \mathcal{E} qui contient la plupart des électrons corrélés. On utilise le schéma de retrait des transitions en fonction de l'énergie (voir section 4.4.1).

Afin de construire les fonctions de Wannier, il est tout de même nécessaire de choisir un ensemble de bandes. Cet ensemble étant difficile à définir, on évalue l'impact de ce choix sur le résultat.

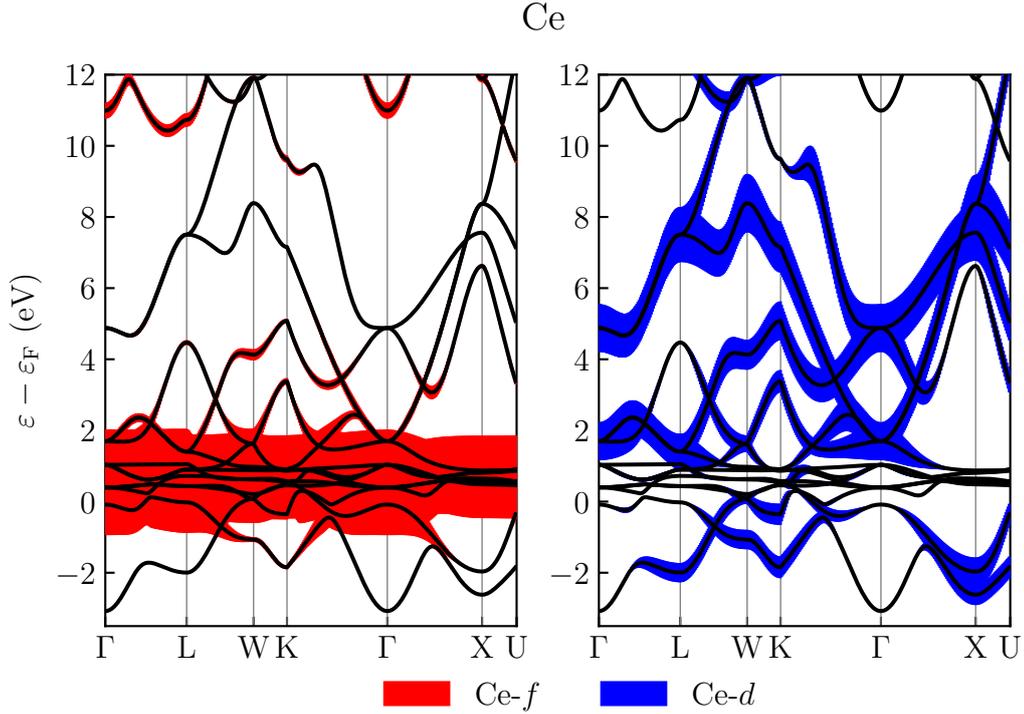


FIGURE 5.2 – Structure de bandes du cérium en phase α calculée en GGA. On observe que les bandes f et d sont intriquées, il n'est donc pas possible de définir un modèle simplement comme dans le cas de NiO.

5.2.2 Résultats

La table 5.3 présente les résultats pour plusieurs calculs de cRPA dans la phase α du cérium. L'annexe A.2 compare graphiquement les différents modèles. Nous testons différents modèles de calculs afin de se comparer aux résultats de Seth *et al.* [72], ligne (i).

Dans les calculs des lignes (ii), (iii) et (iv), on garde une fenêtre d'énergie \mathcal{E} constante pour retirer les transitions, et on change les bandes utilisées pour construire les fonctions de Wannier \mathcal{W} . À l'inverse, pour les lignes (v) à (ix), les fonctions de Wannier sont gardées constantes et on modifie la fenêtre d'énergie utilisée pour retirer les transitions.

On constate que la construction des fonctions de Wannier n'impacte pas significativement le résultat. On se contente donc de choisir des fonctions de Wannier suffisamment localisées, qui permettent de décrire à la fois les électrons f et les électrons d .

En revanche, le résultat est très sensible au choix de la fenêtre \mathcal{E} utilisée pour retirer les transitions, en particulier le choix de la borne inférieure. En effet si la fenêtre ne retire pas exactement toutes les transitions, alors l'interaction est trop écrantée et les valeurs sont trop faibles. Inversement, si la fenêtre est trop large, alors on retire des transitions qui auraient dû écranter l'interaction et les valeurs sont trop importantes.

Les résultats étant particulièrement sensibles au choix de la fenêtre d'énergie, il est nécessaire d'en tester un grand nombre afin de reproduire les résultats de Seth *et al.* [72]. On ne retient ici que quelques calculs représentatifs des effets du choix de

cette fenêtre d'énergie. En définitive, la fenêtre qui se rapproche le plus du résultat

$df - df$ (eV)	\mathcal{W}	\mathcal{E}	U_{ff}	U_{dd}	U_{df}
(i) [72]			6.5	1.5	1.8
(ii)	6-20	[-0.3 ; 6.9]	1.4	0.6	0.3
(iii)	5-20	[-0.3 ; 6.9]	1.3	0.8	0.3
(iv)	5-18	[-0.3 ; 6.9]	1.3	0.7	0.2
(v)	5-20	[-1.5 ; 2.5]	6.6	2.1	2.4
(vi)	5-20	[-1.5 ; 5.5]	7.9	3.4	3.1
(vii)	5-20	[-1.5 ; 7.5]	8.3	3.4	3.8
(viii)	5-20	[-1.4 ; 5.5]	4.1	1.6	1.9
(ix)	5-20	[-1.3 ; 5.5]	3.6	1.6	1.3

TABLE 5.3 – Résultats pour les calculs de cRPA en fonction du modèle, sur le cérium dans la phase α et comparaison avec la référence [72] dont les paramètres utilisés ne sont pas connus.

attendu est celle utilisée à la ligne (v), soit $[-1.5, 2.5]$. En comparant rapidement cette fenêtre à la figure de fatbands 5.2, on remarque qu'une large partie des électrons d est ignorée dans le retrait des transitions. Le caractère des bandes supérieures n'étant que partiellement d , le retrait de toutes les transitions dans ces bandes mène à une surestimation de l'interaction effective. Ces différents calculs montrent l'importance du choix du modèle de calcul dans les résultats de cRPA. Ainsi, dans le cas d'un système métallique ayant des bandes corrélées fortement intriquées, il n'existe pas toujours de modèle qui fonctionne directement. Afin de palier ce problème on peut donc utiliser le schéma de retrait des transitions (b), basé sur le poids des transitions sur les fonctions de Wannier.

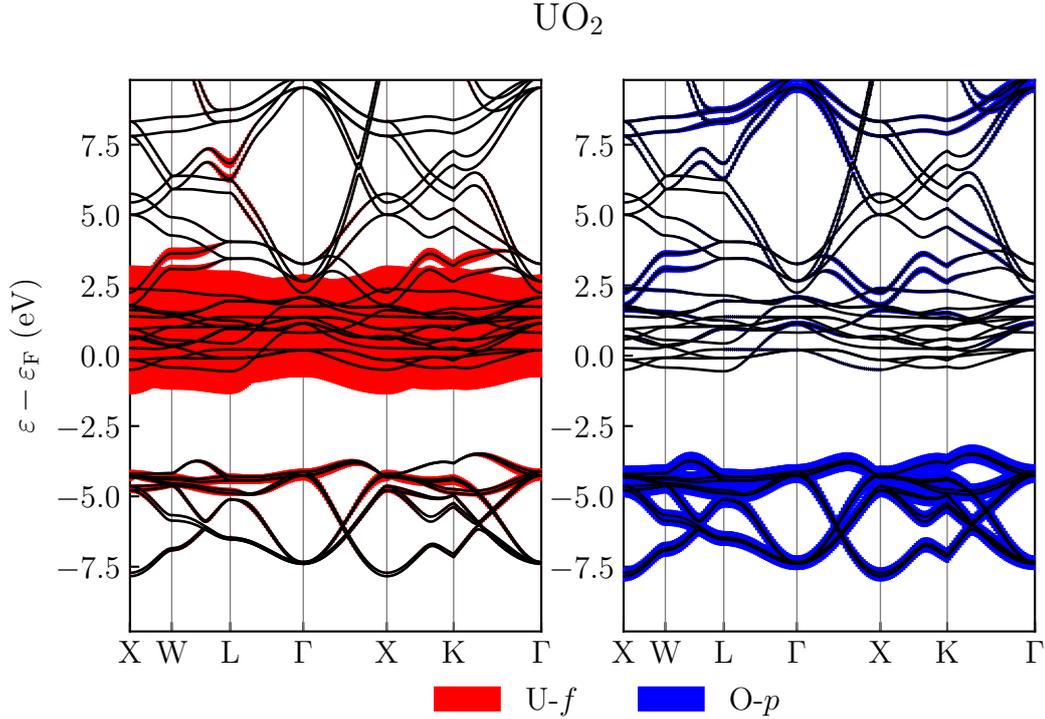
5.3 Application aux oxydes d'actinides

Notre implémentation, après avoir été validée par la reproduction des résultats pour différents systèmes, a été utilisée pour calculer les paramètres d'interactions pour un ensemble d'oxydes d'actinides. En particulier nous présentons ici des résultats pour les oxydes d'actinides de UO_2 à CmO_2 , issus de l'article [71].

5.3.1 Présentation des systèmes et choix des modèles

Les systèmes étudiés sont cinq oxydes d'actinides : UO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2 et CmO_2 . Tous ces systèmes présentent une structure de type fluorite. UO_2 , NpO_2 et PuO_2 sont trouvés comme isolants expérimentalement [81, 82], avec des gaps entre 2.1 et 2.85 eV. En revanche, il n'existe pas de mesures pour AmO_2 ni CmO_2 .

Les trois premiers systèmes présentent des structures électroniques relativement similaires, les électrons $5f$ se répartissant dans deux bandes de Hubbard. Le nombre d'électrons $5f$ augmentant, la physique des systèmes passe de celle d'un isolant de Mott-Hubbard typique pour UO_2 à celles d'isolants à transfert de charges. Ces différents isolants nécessitent une bonne description des électrons $5f$ afin d'être retrouvés

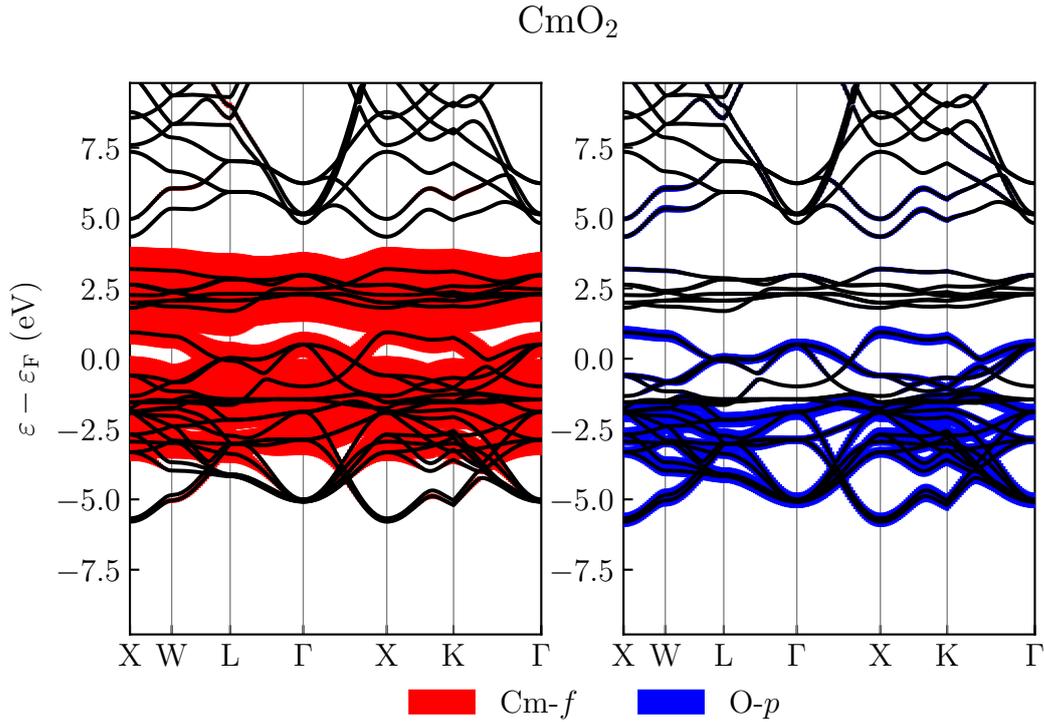
FIGURE 5.3 – Structure de bandes pour UO₂ calculée en DFT/GGA

par le calcul. Pour AmO₂ et CmO₂, la prise en compte des corrélations en DFT+ U ne permet pas l'ouverture d'un gap conséquent.

L'article duquel sont tirés ces résultats étudie principalement les effets d'auto-cohérence sur les calculs de DFT+ U /cRPA, en ne prenant en compte que les électrons f . Pour les trois premiers actinides, la structure de bandes est similaire à celle de UO₂ (figure 5.3), les bandes $5f$ sont séparées du reste des bandes, mais proches des bandes supérieures $6d$ de l'uranium. En DFT+ U , les bandes f vont se séparer en deux, menant la bande de Hubbard supérieure à se mélanger avec les bandes d . Pour AmO₂ et CmO₂, la structure de bandes DFT/GGA de la figure 5.4 présente déjà des bandes f et p intriquées.

Il est alors nécessaire d'utiliser le schéma de retrait des transitions (b) basé sur le poids des fonctions de Wannier. On construit pour cela un ensemble de fonctions de Wannier étendu que l'on note *ext* (pour *extended*) et l'on retire les transitions uniquement sur les bandes f . On note ce modèle $f - \text{ext}$. En sortie de ce schéma de calcul, on obtient une valeur de U auto-cohérente notée U_{ff}^{sc} .

Nous présenterons ici les résultats issus de notre nouvelle implémentation, permettant de traiter à la fois les électrons actinide- $5f$ et les électrons oxygène- $2p$ de ces systèmes. La prise en compte de tous les électrons proches du niveau de Fermi permet de s'affranchir des effets d'auto-cohérence. Tous nos calculs sont basés sur des structures de bandes DFT/GGA, qui ne reproduisent pas correctement les propriétés spectrales et structurales des systèmes. Ces deux structures de bandes permettent de choisir comme modèle de calcul pour tous les systèmes, un simple modèle $fp - fp$ où les fonctions de Wannier (\mathcal{W}) et le retrait des transitions (\mathcal{C}) se font sur l'ensemble des bandes $5f$ et $2p$ des systèmes. Ces bandes étant séparées du reste des bandes du

FIGURE 5.4 – Structure de bandes pour CmO₂ calculée en DFT/GGA

système (voir figures 5.3 et 5.4), le schéma de retrait direct des transitions (a) est suffisant.

5.3.2 Résultats

Les résultats que nous présentons comparent la méthode DFT+ U /cRPA auto-cohérente, avec notre implémentation de la cRPA prenant en compte plusieurs orbitales corrélées. On compare aussi nos résultats avec ceux de Seth *et al.* [72].

La table 5.4 regroupe les calculs pour les différents oxydes d'actinides et compare deux types de calculs différents, ainsi que nos calculs par rapport à ceux de la littérature [72, 53].

Calculs auto-cohérents

Pour les calculs auto-cohérents (i), on remarque des valeurs d'environ 5 eV pour UO₂, NpO₂ et PuO₂ et des valeurs beaucoup plus faibles (environ 1.5 eV) pour AmO₂ et CmO₂. On constate donc que ce schéma de calcul ne permet pas de traiter tous les systèmes de la même manière, la littérature donnant des valeurs de U élevées pour tous les oxydes d'actinides [53, 83].

Modèle fp - fp

Dans le modèle $fp - fp$ (ii), les valeurs de U_{ff} augmentent progressivement avec le numéro atomique, passant de 6.4 eV pour UO₂ à 7.9 eV pour CmO₂. On observe la

	Méthode	Source	U_{ff}	U_{pp}	U_{fp}
UO ₂	(i) cRPA (f -ext)	[71]	5.0		
	(ii) cRPA (fp - fp)		6.4	5.1	2.3
	(iii) cRPA	[72]	6.5	6.0	1.9
	(iv) Expt.	[53]	4.5		
NpO ₂	(i) cRPA (f -ext)	[71]	5.1		
	(ii) cRPA (fp - fp)		6.9	5.3	2.4
	(iv) Expt.	[53]	5.0		
PuO ₂	(i) cRPA (f -ext)	[71]	4.8		
	(ii) cRPA (fp - fp)		7.2	5.5	2.5
	(iii) cRPA	[72]	7.3	6.3	2.0
	(iv) Expt.	[53]	5.5		
AmO ₂	(i) cRPA (f -ext)	[71]	1.4		
	(ii) cRPA (fp - fp)		7.6	5.7	2.6
	(iv) Expt.	[53]	6.0		
CmO ₂	(i) cRPA (f -ext)	[71]	1.6		
	(ii) cRPA (fp - fp)		7.9	5.8	2.6
	(iii) cRPA	[72]	8.0	6.7	2.1
	(iv) Expt.	[53]	6.7		

TABLE 5.4 – Interactions effectives pour différents oxydes d'actinide. Comparaison entre le modèle f - ext pour des calculs DFT+ U^{sc} /cRPA (i), le modèle fp - fp de DFT/cRPA (ii), les calculs de Seth *et al.* [72] (iii), pour lesquelles les paramètres de la cRPA ne sont pas connus, ainsi que les estimations expérimentales de Kotani et Yamazaki [53] (iv).

même chose pour les valeurs de U_{pp} et U_{fp} . Ce schéma permet, avec une seule description pour l'ensemble des systèmes de la série, d'obtenir des valeurs cohérentes pour les interactions. De plus la comparaison avec les calculs de Seth *et al.* [72](iii), qui utilisent le même modèle, montre une assez bonne concordance. On remarque cependant que les valeurs sont surestimées par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement par Kotani et Yamazaki [53](iv). Pour UO_2 , NpO_2 et PuO_2 , on retrouve aussi des résultats similaires à ceux obtenus par les calculs auto-cohérents. Il faut noter que cet accord n'est pas dû aux mêmes effets. Dans le cas des calculs auto-cohérents c'est l'ouverture du gap en DFT+ U qui diminue fortement les effets d'écrantage et donne donc des valeurs d'interaction d'environ 5 eV. Pour les calculs à plusieurs orbitales corrélées, c'est le retrait de toutes les transitions p - p et f - p , qui dans le calcul précédent écrantait fortement l'interaction U_{ff} .

Cette étude permet donc d'une part de valider notre implémentation en la comparant à d'autres résultats de la littérature, et d'autre part de montrer l'importance de l'effet des orbitales p dans la structure électronique des oxydes corrélés.

Chapitre 6

Effets des interactions effectives U_{pp} sur UO_2 et TiO_2

Sommaire

6.1	Calculs de cRPA	68
6.1.1	Modèles et structures électroniques	68
6.1.2	Résultats	68
6.2	Étude de la densité d'états	70
6.2.1	Effet de U_{ff} et U_{pp} sur la densité d'états pour UO_2	71
6.2.2	Effet de U_{dd} et U_{pp} sur la densité d'états pour TiO_2	73
6.3	Étude du volume d'équilibre	76
6.3.1	Calcul des volumes d'équilibre	76
6.3.2	Séparation des termes d'énergie en fonction du volume	79
6.3.3	Influence de l'occupation	80

Nous présentons dans cette partie des calculs visant à mettre en avant l'importance des corrélations entre électrons p dans les oxydes. Pour cela nous étudions deux systèmes, d'une part le dioxyde d'uranium (UO_2) et d'autre part le dioxyde de titane (TiO_2). Nous choisissons ces deux systèmes car ils présentent une structure électronique relativement différente. UO_2 est un isolant de Mott, avec un gap d'environ 2 eV [81], décrit comme métallique en DFT. TiO_2 est un isolant à transfert de charges, avec un gap d'environ 3 eV [84], à comparer au gap de 2.0 eV calculé en DFT.

L'idée de cette étude est d'augmenter le nombre d'électrons considérés comme corrélés et traité par la DFT+ U et en cRPA. En particulier nous nous intéressons au traitement des interactions entre électrons Op , dont les bandes se trouvent proche du niveau de Fermi pour les systèmes considérés. Pour cela l'étude se divise en deux parties. Nous évaluons d'abord les paramètres d'interaction U à l'aide de notre implémentation de la cRPA. Ces paramètres d'interaction sont calculés dans plusieurs modèles différents et à partir de différentes structures de bandes. On étudie en particulier l'impact des U_{pp} sur les résultats de cRPA.

On utilise ensuite ces valeurs afin d'étudier l'effet du U_{pp} sur la densité d'états ainsi que le volume d'équilibre des deux systèmes. Cela permet de mettre en avant le rôle crucial de la base de projection DFT+ U dans les calculs comprenant un U_{pp} .

Ces résultats ont été pré-publiés sur le serveur de pré-publication arxiv.org [85], en parallèle de la soumission à un éditeur pour une publication conventionnel.

6.1 Calculs de cRPA

6.1.1 Modèles et structures électroniques

On présente ici les différents modèles de calculs utilisés pour la cRPA.

UO_2

On commence par UO_2 que l'on a déjà abordé dans la partie 5.3. Dans les calculs de GGA présentés précédemment, le modèle $fp-fp$ suffisait à bien retirer l'écrantage, les bandes corrélées étant bien séparées du reste des bandes. Cependant, nous étudions ici l'impact de l'auto-cohérence sur les résultats de la cRPA, en particulier l'effet de l'interaction entre électrons Op . Les structures de bandes servant de base aux calculs cRPA sont calculées avec des modèles DFT+ U_{ff} et DFT+ $U_{ff}+U_{pp}$ ¹.

Les modifications de la structure électronique sont présentées dans la partie suivante. Pour le moment, on peut retenir qu'en DFT+ U_{ff} et DFT+ $U_{ff}+U_{pp}$, il n'est pas possible de définir un ensemble de bandes corrélées, on utilise donc un modèle $fp-ext$, où les fonctions de Wannier sont construites sur un nombre de bandes important, et où l'on retire les transitions à l'aide du schéma (b) (présenté dans la partie 4.4.1), en fonction du poids d'une orbitale en particulier sur ces fonctions de Wannier.

TiO_2

Nous étudions aussi TiO_2 , dans sa phase rutile. Contrairement à UO_2 , TiO_2 est un isolant à transfert de charge, avec des orbitales d vides. Il a été étudié en DFT+ U_{dd} ainsi qu'en DFT+ $U_{dd}+U_{pp}$ [86, 51, 87, 50, 88, 47]. Les études de DFT+ U_{dd} rapportent une augmentation du gap et du volume d'équilibre avec l'interaction U_{dd} . En DFT+ $U_{dd}+U_{pp}$, l'ajout de l'interaction U_{pp} augmente aussi le gap, mais fait diminuer le volume d'équilibre. La structure de bande présentant des bandes d et p séparées du reste des bandes du système, il est possible en DFT, comme en DFT+ U_{dd} et DFT+ $U_{dd}+U_{pp}$ d'utiliser simplement un modèle $dp-dp$ pour retirer les transitions.

6.1.2 Résultats

UO_2

La table 6.1 présente des résultats de calculs cRPA pour UO_2 . On compare les modèles $fp-fp$ et $fp-ext$ ainsi que l'effet de la structure de bandes initiale sur le résultat.

Sur les lignes (i) et (ii) on voit que pour un calcul de cRPA/DFT, le modèle $fp-ext$ ne retire que peu de transitions, menant à un fort écrantage proche du niveau de Fermi

1. Dans tous les calculs de cette partie, nous utiliserons la renormalisation des orbitales atomiques présentée dans la partie 3.3.2, équation 3.19

	modèle	U_{ff}^{in}	U_{pp}^{in}	U_{ff}	U_{fp}	U_{pp}
(i)	$fp - fp$	0	0	6.4	2.3	5.2
(ii)	$fp\text{-ext}$	0	0	2.1	0.7	5.9
(iii)	$fp - fp$	2	0	6.3	2.2	5.1
(iv)	$fp\text{-ext}$	2	0	6.3	2.0	6.9
(v)	$fp\text{-ext}$	4.5	0	7.1	2.2	7.2
(vi)	$fp\text{-ext}$	4.5	5	7.6	2.4	7.6
(vii)	HSE06 $fp\text{-ext}$	–	–	8.2	2.9	8.3

TABLE 6.1 – Résultats de cRPA pour UO_2 . Comparaison entre les modèles $fp - fp$ (lignes i et iii) et $fp\text{-ext}$ (lignes ii, iv, v, vi et vii). Pour chaque calcul, on indique U_{ff}^{in} et U_{pp}^{in} , les valeurs des interactions effectives utilisées en entrée du calcul de la structure de bandes en DFT+ U . La ligne (vii) est un calcul basé sur une structure de bandes calculée avec une fonctionnelle hybride HSE06.

et donc à une interaction effective plus faible. Le modèle $fp - fp$ est donc plus adapté dans ce cas.

Avec l'ajout de $U_{ff} = 2$ eV, un petit gap s'ouvre dans la bande f , sans pour autant que la bande de Hubbard supérieure ne se mélange avec les bandes d . En comparant les lignes (iii) et (iv), on vérifie cela puisque les modèles $fp - fp$ et $fp\text{-ext}$ donnent des résultats similaires.

En augmentant U_{ff} à 4.5 eV, on ne peut plus définir de modèle $fp - fp$, il ne nous reste donc que le modèle $fp\text{-ext}$, pour lequel on peut évaluer les effets des différents U . Par comparaison des lignes (iv) et (v), on vérifie que l'augmentation de U_{ff} va mener à une réduction de l'écrantage et donc à une augmentation des valeurs d'interactions effectives.

L'ajout d'un terme U_{pp} devrait lui aussi augmenter les valeurs d'interactions effectives, augmentant le gap $f - p$, ce qui devrait avoir pour effet de diminuer l'écrantage. C'est ce que l'on observe dans une proportion réduite entre les lignes (v) et (vi). La ligne (vii) présente des résultats issus de calculs HSE06. Le gap $f - p$ est encore plus important, ce qui met cet effet en avant.

Afin d'essayer de prendre en compte les interactions inter-orbitales de façon effective, on utilise l'approximation du *shell folding* de Seth *et al.* [72]. Les valeurs retenues pour les calculs sont obtenues en soustrayant U_{fp} aux interactions effectives U_{ff} et U_{pp} . Pour le calcul de la ligne (iv), on obtient des valeurs de 5.2 eV pour U_{ff} et U_{pp} , ce qui est proche des valeurs d'entrée du calcul de $U_{ff} = 4.5$ eV et $U_{pp} = 5$ eV. On retiendra donc par la suite les valeurs d'entrées de ce calcul pour étudier leur importance en DFT+ U .

TiO₂

On reporte dans la table 6.2 les résultats de cRPA pour TiO_2 , dans un esprit similaire aux résultats pour UO_2 de la table 6.1. On compare les modèles $d - d$ et $dp - dp$, et on calcule pour chacun les valeurs de U à partir de structures de bandes DFT+ U .

Dans le modèle $d - d$, le calcul avec $U_{dd}^{\text{in}} = 0$ soit un calcul de DFT/LDA, donne une

	modèle	U_{dd}^{in}	U_{pp}^{in}	U_{dd}	U_{dp}	U_{pp}
(i)	$d-d$	0	0	2.7		
(ii)	$d-d$	3	0	3.0		
(iii)	$dp-dp$	0	0	11.7	3.9	9.8
(iv)	$dp-dp$	8.1	5.3	11.6	3.7	8.8

TABLE 6.2 – Résultats de cRPA pour TiO_2 . Comparaison entre les modèles $d-dp$ (lignes i et ii) et $dp-dp$ (lignes iii et iv). Pour chaque calcul, on indique U_{dd}^{in} et U_{pp}^{in} , les valeurs des interactions effectives utilisées en entrée du calcul de la structure de bandes en DFT+ U .

valeur de 2.7 eV, proche des valeurs de la littérature [89]. En partant d'une structure de bandes DFT+ U , on obtient une valeur de $U_{dd} = 3$ eV, très proche de la valeur précédente.

Dans le modèle $dp-dp$, les valeurs sont plus importantes, puisque l'écrantage est plus faible. L'impact de la structure de bande initiale est encore une fois plutôt faible, avec une différence maximum de 1 eV pour U_{pp} . Comme pour UO_2 , on essaye de prendre en compte l'interaction interorbitale en utilisant le *shell folding* [72]. Ainsi on soustrait aux interactions effectives U_{dd} et U_{pp} de la ligne (iv), l'interaction U_{dp} . Les valeurs retenus sont donc $U_{dd} = 8.1$ eV et $U_{pp} = 5.3$ eV. Finalement, on constate que pour UO_2 comme pour TiO_2 , il est possible de construire des modèles traitant à la fois les électrons Uf ou $\text{Ti}d$ et les électrons Op à partir de structures de bandes DFT+ $U_{ff/dd}+U_{pp}$. L'utilisation de ces modèles permet d'obtenir des valeurs d'interactions effectives qui peuvent alors être utilisées en DFT+ $U_{ff/dd}+U_{pp}$ pour calculer des propriétés spectrales et structurales pour ces matériaux.

6.2 Étude de la densité d'états

Dans le chapitre précédent, nous utilisons la structure de bandes pour étudier la structure électronique du système. Nous étudions ici une quantité complémentaire à la structure de bandes, la densité d'états. Celle-ci représente la répartition énergétique des différents états accessibles. Comme avec les structures de bandes, le niveau de Fermi est le niveau d'énergie de l'état occupé par le dernier électron.

On peut aussi, pour chaque état, projeter la fonction d'onde associée sur une fonction d'onde atomique et ainsi déterminer le caractère de chaque fonction d'onde, ce qui permet de tracer des densités d'états projetées pour chaque orbitale. En pratique on trace une densité d'états totale, une densité d'états projetée pour les électrons Op et une densité projetée pour les électrons Uf ou $\text{Ti}d$. Cette quantité, en plus d'être facilement interprétable, est facilement comparable à des mesures de photoémission directe ou indirecte.

Cette partie étudie l'impact des valeurs d'interactions effectives calculées précédemment sur la densité d'états de nos deux systèmes.

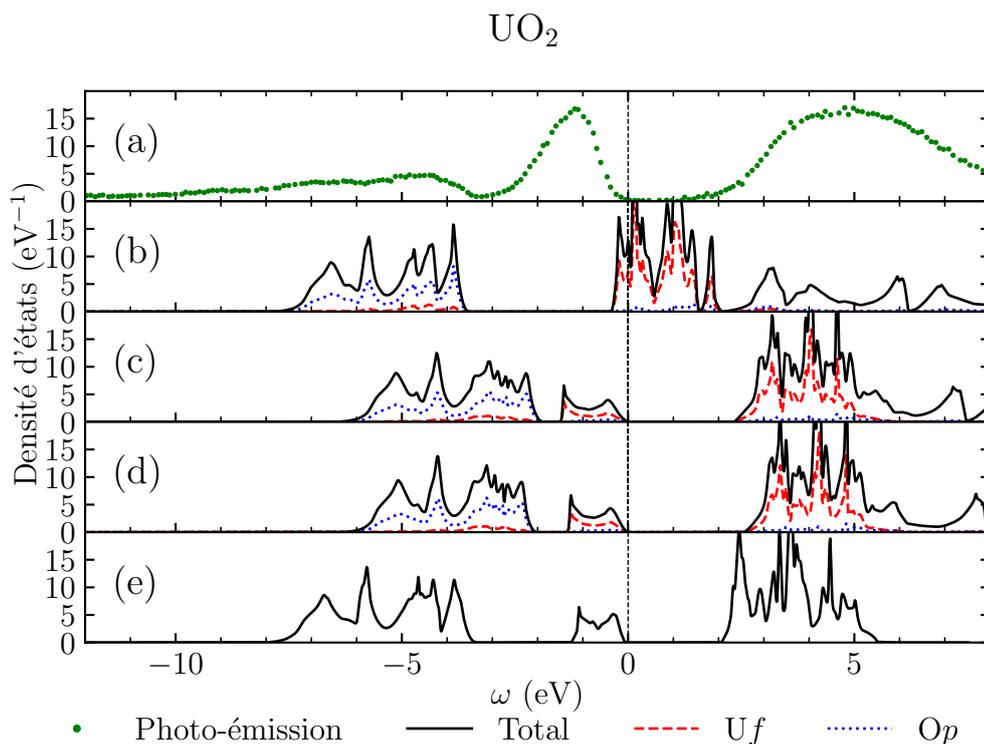


FIGURE 6.1 – Densité d'états pour UO₂ avec différentes méthodes. (a) spectre de photoémission expérimental mesuré par Baer et Schoenes [90], (b) DFT/LDA, (c) DFT+ U , avec $U_{ff} = 4.5$ eV, (d) DFT+ U , avec $U_{ff} = 4.5$ eV et $U_{pp} = 5$ eV, (e) DFT utilisant des fonctionnelles hybrides de type HSE06. On trace en plus de la densité d'états totale, la densité d'états projetée pour les électrons Uf et les électrons Op .

6.2.1 Effet de U_{ff} et U_{pp} sur la densité d'états pour UO₂

On représente sur la figure 6.1, le spectre de photoémission expérimental [90], comparé à différents calculs pour UO₂. Le spectre de photoémission expérimental, graphe (a), présente trois bandes principales. La première est très large et centrée à 5 eV, on peut l'interpréter comme la bande Uf de Hubbard supérieure. La deuxième, plus fine et centrée à -1 eV, est la bande de Hubbard inférieure. Du fait de la largeur des bandes, le gap est d'environ 2 eV entre ces deux bandes de Hubbard. Enfin, centrée autour de -5 eV, on remarque une bande très large contenant en majorité les électrons Op .

La densité d'états calculée en DFT/LDA, graphe (b), ne présente que deux bandes principales, une contenant les électrons Uf , et l'autre contenant les électrons Op . Le niveau de Fermi est situé dans le bas de la bande Uf . Le système est décrit comme un métal, en contradiction avec le spectre expérimental, ainsi que la mesure du gap [81]. On retrouve ici le résultat du chapitre précédent 5.3.

En DFT+ U avec $U_{ff} = 4.5$ eV, graphe (c), on observe un gap d'environ 2 eV au sein de la bande Uf . On retrouve bien ici la séparation de cette bande en deux bandes de Hubbard. En revanche, la bande Op est très proche de la bande de Hubbard inférieure.

La prise en compte des corrélations au sein des électrons p devrait traiter ce mauvais

positionnement de la bande Op . Pour cela, on ajoute à la DFT+ U , un terme $U_{pp} = 5$ eV. Le résultat obtenu est tracé sur le graphe (d). Le gap du calcul précédent est conservé avec une valeur d'environ 2 eV. Le positionnement de la bande Op en revanche est très peu modifié. On peut faire un calcul rapide du potentiel attendu grâce à l'équation 3.6, $V_U = U_{pp}(\frac{1}{2} - n_i)$. Sachant que la bande Op est quasiment pleine ($n_i \approx 1$)², le potentiel attendu est donc $-\frac{U_{pp}}{2} = -2.5$ eV. Le décalage de la bande Op est bien plus faible que le potentiel calculé de cette manière.

Enfin, on trace une densité d'état utilisant des fonctionnelles hybrides (e). Ce calcul reproduit le gap expérimental d'environ 2 eV. La position de la bande Op est aussi proche de la position expérimentale, avec un écart important entre la bande de Hubbard inférieure et la bande Op .

Dans le cas de UO_2 , l'impact de U_{pp} sur la densité d'états est donc réduit par rapport à l'effet attendu. Afin de vérifier cet effet, nous avons reproduit ces calculs en utilisant des fonctions de Wannier pour définir les orbitales localisées de la DFT+ U .

Utilisation des fonctions de Wannier

Pour ces calculs, nous utilisons une implémentation de la DFT+ U utilisant des fonctions de Wannier comme orbitales localisées. Cette implémentation, utilise la DFT+DMFT avec un solveur statique pour résoudre le problème d'Anderson de la DMFT, ce qui revient à faire de la DFT+ U . Dans la figure 6.2, on reproduit les graphes (c) et (d) de la figure 6.1, en utilisant les fonctions de Wannier au lieu d'orbitales atomiques pour projeter l'occupation dans le schéma de calcul DFT+ U .

On remarque dans un premier temps que ces densités d'états sont bien moins définies que les précédentes. Ceci est dû à l'implémentation que l'on utilise pour réaliser ces calculs, qui utilise la méthode des gaussiennes pour calculer la densité d'états, au lieu de la méthode des tétraèdres habituelle. Une nouvelle implémentation de ces calculs de DFT+ U avec les fonctions de Wannier est en préparation, à partir de l'implémentation initiale et donc sans ces étapes intermédiaires (voir annexe B).

Malgré cela, le calcul DFT+ U_{ff} (a) reproduit de manière relativement fidèle la densité d'états calculée avec des orbitales atomiques (graphe (c) de la figure 6.1). On retrouve un gap d'environ 2 eV, ainsi que la bande Op très proche de la bande de Hubbard inférieure.

Pour la densité d'états DFT+ $U_{ff}+U_{pp}$ en revanche, on observe une augmentation du gap jusqu'à 3 eV environ, ainsi que la séparation de la bande Op et de la bande de Hubbard inférieure d'environ 2 eV. Ce calcul est en contradiction avec le calcul utilisant des orbitales atomiques (graphe (d) de la figure 6.1), mais plus proche du résultat théorique attendu.

On peut interpréter ce résultat comme le symptôme de la mauvaise localisation des orbitales p . En effet, la DFT+ U est une technique ayant été développée afin de traiter des systèmes dont les électrons corrélés sont situés sur des orbitales d ou f , proches d'orbitales atomiques. Les orbitales p en revanche sont moins localisées et dépendent donc de leur environnement. De ce fait, leur description comme des orbitales d'atomes isolés est incomplète. L'utilisation des méthodes de renormalisation de l'occupation

2. Les effets d'hybridation ainsi que l'erreur sur la projection de la fonction d'onde (voir 3.3.2) réduisent en pratique cette valeur

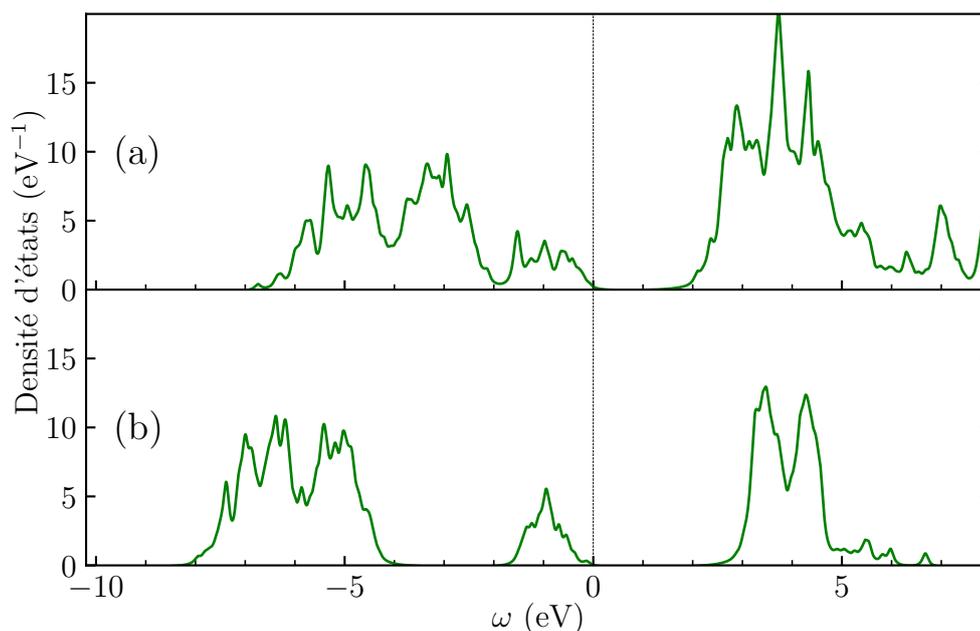
UO₂ - Wannier

FIGURE 6.2 – Densités d'états pour UO₂, calculées en DFT+ U en utilisant des fonctions de Wannier pour les orbitales localisées. Les fonctions de Wannier sont construites à partir des bandes contenant majoritairement des électrons Op et Uf . (a) DFT+ U avec $U_{ff} = 4.5$ eV et (b) DFT+ U avec $U_{ff} = 4.5$ eV et $U_{pp} = 5$ eV.

(voir section 3.3.2) ne permet pas de corriger ce problème et d'obtenir une pleine prise en compte de ces électrons. Les effets des corrélations étant calculés à partir des occupations locales, ils sont fortement réduits par cette mauvaise description.

Au contraire les fonctions de Wannier sont construites à partir des bandes de Kohn et Sham. En augmentant et en diminuant le nombre de ces bandes, on peut donc maîtriser le degré de localisation des fonctions de Wannier. Elles permettent donc de correctement décrire la délocalisation des électrons p et ainsi retrouver une prise en compte plus réaliste des corrélations pour ces électrons.

6.2.2 Effet de U_{dd} et U_{pp} sur la densité d'états pour TiO₂

On reproduit des calculs du même type sur la phase rutile de TiO₂, afin de vérifier la généralité de notre résultat. La figure 6.3 représente la densité d'états de TiO₂, calculée en utilisant plusieurs méthodes différentes. TiO₂ étant un isolant à transfert de charges, la bande Tid est vide et un gap est trouvé par tous les calculs.

En DFT/LDA le gap est de 1.9 eV, moins que le gap mesuré de 3.0 eV [84]. Dans le calcul DFT+ U avec $U_{dd} = 8.1$ eV, graphe (b), le gap augmente à une valeur de 3.5 eV. Ceci est en accord avec les autres études menées en DFT+ U [86, 87].

La prise en compte des corrélations électroniques Op , dans le calcul DFT+ U avec $U_{dd} = 8.1$ eV et $U_{pp} = 5.3$ eV, augmente encore la valeur du gap pour atteindre 4.1 eV. Cependant, comme il a déjà été discuté dans différentes études [91, 50], l'ajout du terme U_{pp} change aussi la largeur de bande, le gap ne permet donc pas de traduire

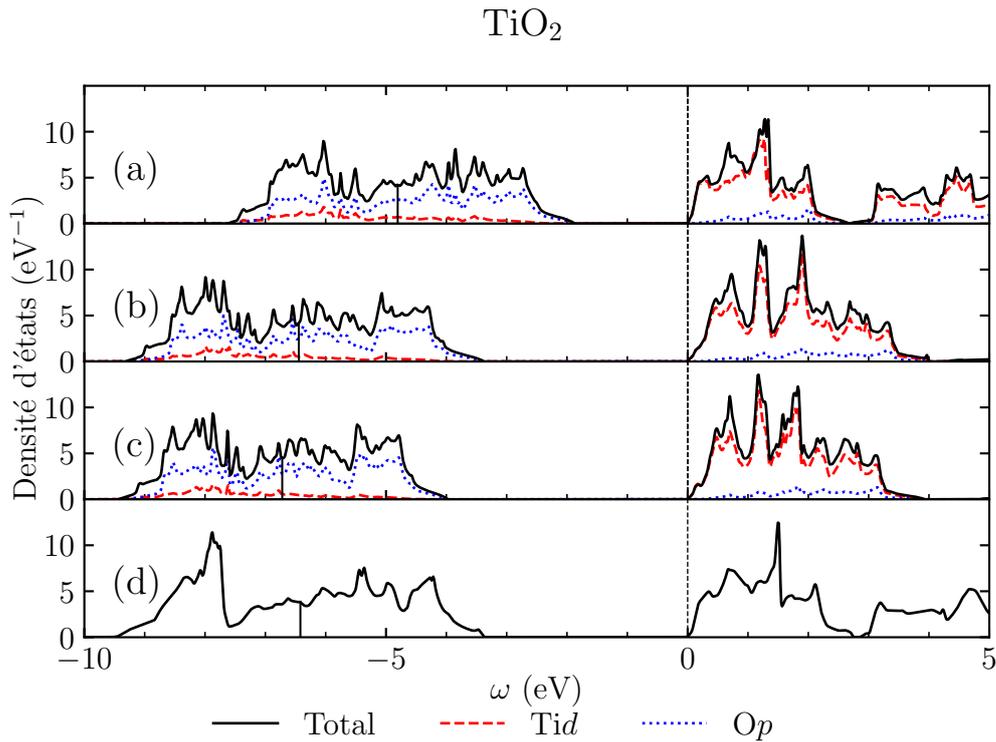


FIGURE 6.3 – Densités d'états pour TiO_2 calculées avec plusieurs approximations. (a) DFT/LDA (b) DFT+ U avec $U_{dd} = 8.1\text{eV}$ (c) DFT+ U avec $U_{dd} = 8.1\text{ eV}$ et $U_{pp} = 5.3\text{ eV}$ et (d) DFT avec la fonctionnelle hybride HSE06. On trace en plus de la densité d'états totale, la densité d'états projetée pour les électrons Tid et les électrons Op . La ligne verticale dans la bande Tid représente le barycentre de celle-ci.

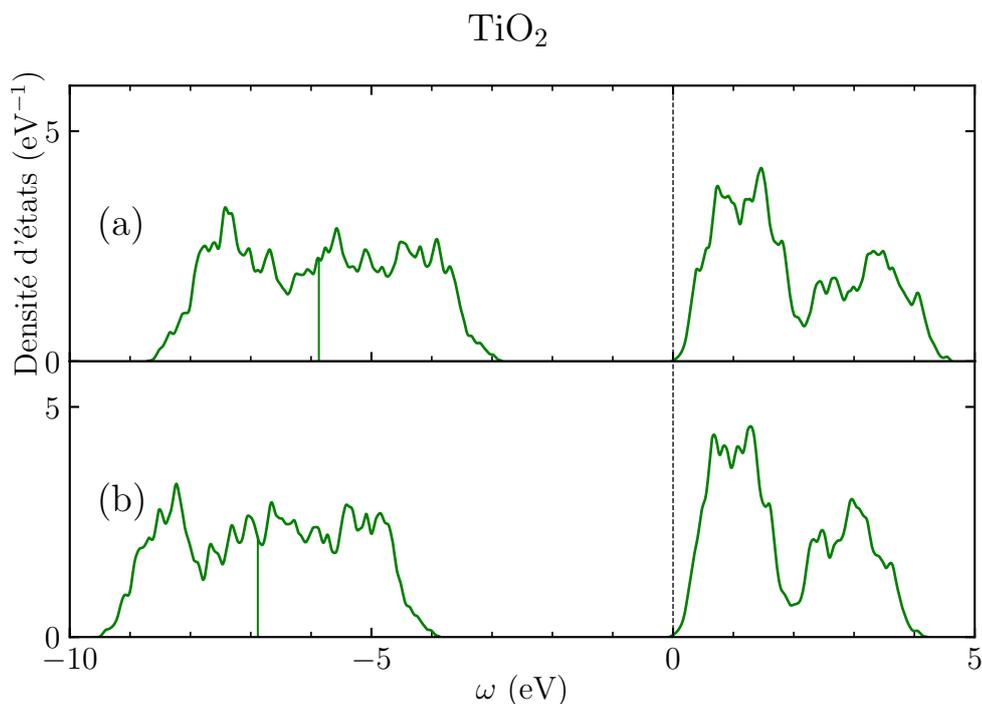


FIGURE 6.4 – Densités d'états DFT+ U pour TiO_2 , utilisant des fonctions de Wannier comme orbitales localisées. Les fonctions de Wannier sont construites avec des bandes contenant majoritairement des électrons Op et Tid . (a) DFT+ U avec $U_{dd} = 8.1$ eV, (b) DFT+ U avec $U_{dd} = 8.1$ eV et $U_{pp} = 5.3$ eV. La ligne verticale dans la bande Tid représente le barycentre de celle-ci.

tous les effets. On ajoute à la densité d'états le barycentre de la bande Op , calculé simplement comme la moyenne pondérée des occupations de cette bande. Avec cette mesure, on observe que bien que le gap ait augmenté de 0.6 eV entre le graphe (b) et (c), le barycentre de la bande Op , n'a bougé que de 0.3 eV, passant de -6.4 eV à -6.7 eV.

Enfin le graphe (d) est une densité d'états utilisant la fonctionnelle hybride HSE06. Le gap obtenu est de 3.2 eV, en accord avec une étude précédente [92].

Comme pour la densité d'états de UO_2 , la bande Op est pleine, on s'attend à un effet important de l'ajout d'un terme U_{pp} ³. On observe cependant une variation minimale du gap entre les graphes (b) et (c), ce qui est dû en partie à la modification de la largeur de bande.

Utilisation des fonctions de Wannier pour la densité d'états de TiO_2

On procède comme précédemment en reproduisant ces calculs avec l'implémentation des fonctions de Wannier pour construire les orbitales localisées de la DFT+ U .

On trace sur la figure 6.4 les densités d'états équivalentes aux graphes (b) et (c) de la figure 6.3, en utilisant des fonctions de Wannier pour construire les orbitales locales utilisées en DFT+ U . L'implémentation étant la même que celle utilisée pour les calculs sur UO_2 (figure 6.2), nous n'avons pas non plus accès aux densités d'états

3. Le potentiel induit par le terme U_{pp} est de l'ordre de $\frac{U_{pp}}{2}$

projetées. Le gap est de 2.8 eV pour le graphe (a) et de 3.8 eV pour le graphe (b) soit une augmentation de 1 eV. La comparaison des barycentres des bandes Op nous indique aussi un décalage de 1 eV.

On constate pour UO_2 comme pour TiO_2 , leurs structures électroniques étant pourtant différentes, que l'effet de la prise en compte des corrélations au sein des électrons Op dépend des orbitales localisées utilisées pour calculer les matrices d'occupation locales en DFT+ U . En particulier, l'effet de la DFT+ U avec des orbitales atomiques est faible, indiquant une faible occupation des orbitales Op . Cependant des calculs avec les mêmes paramètres mais utilisant des fonctions de Wannier montre un impact plus important sur la densité d'état.

6.3 Étude du volume d'équilibre

Nous étudions à présent l'effet de l'interaction effective U_{pp} sur le volume d'équilibre. Plusieurs études évaluant le volume d'équilibre montrent une diminution de celui-ci avec l'ajout d'une interaction U_{pp} [86, 93, 94, 95]. À l'inverse l'ajout d'une interaction U_{ff} ou U_{dd} a en général pour effet d'augmenter le volume d'équilibre (références [96, 50] par exemple).

Afin d'évaluer l'impact des différentes interactions effectives ainsi que des orbitales locales, nous calculons pour UO_2 et pour TiO_2 , le volume d'équilibre avec cinq modèles :

- DFT/LDA ;
- DFT+ U_{ff} ou U_{dd} utilisant des orbitales atomiques ;
- DFT+ U_{ff} ou U_{dd} utilisant des fonctions de Wannier ;
- DFT+ U_{ff} ou $U_{dd} + U_{pp}$ utilisant des orbitales atomiques ;
- DFT+ U_{ff} ou $U_{dd} + U_{pp}$ utilisant des fonctions de Wannier.

Dans tous ces modèles, les valeurs de U_{ff} , U_{dd} et U_{pp} sont les mêmes que celles utilisés précédemment⁴, obtenues par les calculs cRPA (section 6.1).

Si pour les calculs de DFT+ U avec des orbitales atomiques il est possible d'utiliser des méthodes de minimisation des forces pour obtenir le volume d'équilibre, l'implémentation de la DFT+ U en fonctions de Wannier ne permet pas de calculer les forces. On procède à une estimation du volume d'équilibre en calculant, pour chaque modèle, l'énergie totale du système à différents volumes. On utilise ensuite l'équation de Vinet [97] pour estimer le volume d'équilibre. À titre d'exemple, la figure 6.5 représente les énergies calculées dans le cas de la DFT+ U_{ff} pour UO_2 , ainsi que les énergies obtenues après ajustement d'une équation de Vinet. Le volume d'équilibre est le volume qui minimise l'énergie totale du système, obtenu en tant que paramètre de l'équation de Vinet.

6.3.1 Calcul des volumes d'équilibre

UO_2

UO_2 présentant une structure de type fluorite, un seul paramètre de maille est suffisant pour décrire le volume. On calcule le volume d'équilibre en utilisant les cinq

4. $U_{ff} = 4.5$ eV et $U_{pp} = 5$ eV pour UO_2 et $U_{dd} = 8.1$ eV et $U_{pp} = 5.3$ eV pour TiO_2

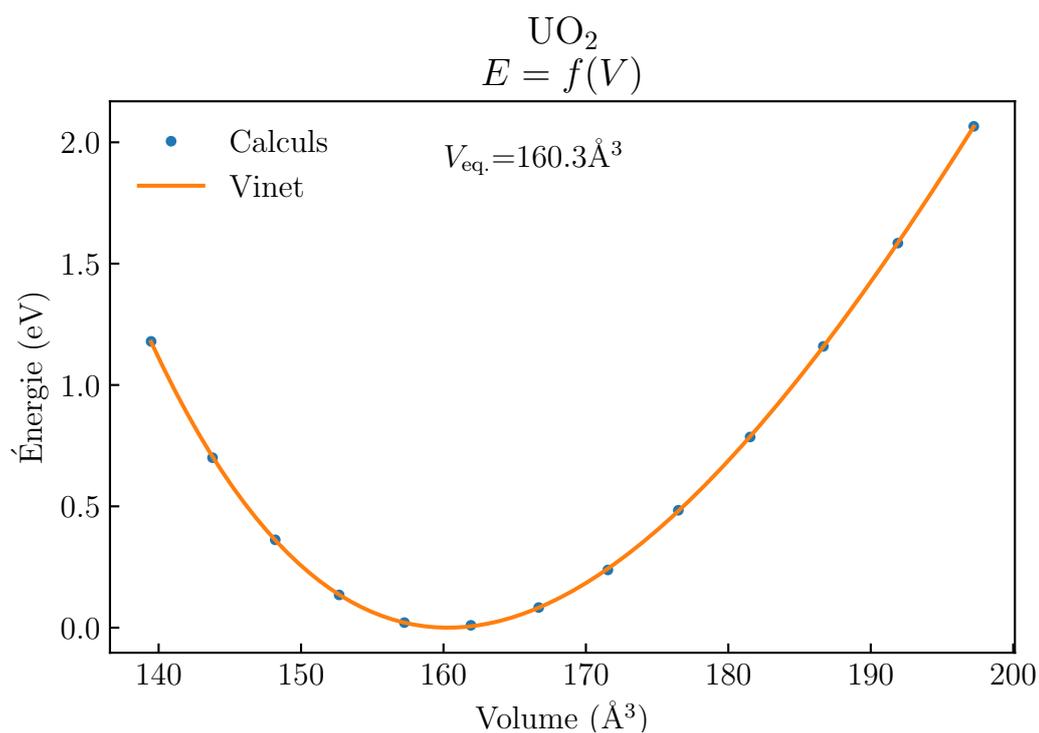


FIGURE 6.5 – Ajustement de l'équation de Vinet pour l'énergie en fonction du volume à partir de calculs DFT+ U_{ff} dans UO_2 . On trace en bleu les énergies calculées et en orange le résultat d'une équation de Vinet ajustée pour reproduire les points du calcul. Le minimum d'énergie est ramené à 0.

schémas définis plus haut. La table 6.3 présente les résultats obtenus par cette méthode

UO_2	$V_{\text{eq}}(\text{\AA}^3)$	Erreur relative
Expt.	164.7	
DFT/LDA	147.4	10.5%
DFT+ U_{ff} , atomique	160.3	2.7%
DFT+ U_{ff} , Wannier	169.7	3.1%
DFT+ $U_{ff}+U_{pp}$, atomique	154.6	6.1%
DFT+ $U_{ff}+U_{pp}$, Wannier	164.2	0.3 %

TABLE 6.3 – Volume d'équilibre de UO_2 pour différents schémas de calculs, comparé au volume mesuré expérimentalement.

pour les différents types de calculs ainsi que le volume mesuré expérimentalement.

DFT/LDA Le calcul LDA sous estime grandement le volume d'équilibre avec une erreur de 10.5% par rapport à l'expérience.

DFT+ U_{ff} En utilisant les orbitales atomiques on observe une augmentation du volume d'équilibre et ainsi une réduction de l'erreur par rapport à l'expérience, passant à 2.7%. Avec les fonctions de Wannier, le calcul est proche du précédent menant à une erreur de 3.1%. Ces deux résultats reproduisent la littérature quant à l'impact de la DFT+ U_{ff} sur le volume d'équilibre [96].

DFT+ $U_{ff}+U_{pp}$ En utilisant des orbitales atomiques, on observe une diminution du volume d'équilibre par rapport au calcul DFT+ U_{ff} , d'où une augmentation de l'erreur qui atteint 6.1%. Ce résultat reproduit là aussi la littérature sur les oxydes, avec une diminution du volume d'équilibre suite à l'ajout d'un terme U_{pp} [86, 51, 94, 95]. *A contrario*, en utilisant des fonctions de Wannier, on observe une augmentation du volume d'équilibre par rapport au calcul DFT+ U_{ff} .

On constate que le volume d'équilibre est plus proche de l'expérience lorsque l'on utilise les fonctions de Wannier comme orbitales localisées dans un calcul DFT+ $U_{ff}+U_{pp}$. En dehors de ce résultat, on observe aussi que l'évolution du volume après ajout du U_{pp} est différent suivant que l'on utilise des orbitales atomiques ou des fonctions de Wannier.

TiO₂

Afin de vérifier la généralité de ce résultat, nous reproduisons les calculs sur TiO_2 , en utilisant cette fois des modèles DFT+ U_{dd} et DFT+ $U_{dd}+U_{pp}$. Cependant, la structure rutile de TiO_2 fait intervenir deux paramètres de maille. Nous faisons varier ici les deux paramètres de manière à conserver un rapport c/a constant de 0.64, ce qui correspond à la valeur expérimentale. Les résultats des calculs sont regroupés dans la table 6.4. On remarque la même différence entre les calculs utilisant les orbitales atomiques et les calculs utilisant les fonctions de Wannier. Le volume diminue avec l'ajout du terme U_{pp} dans les calculs utilisant les orbitales atomiques alors qu'il augmente en utilisant les fonctions de Wannier.

TiO ₂	$V_{\text{eq}}(\text{Å}^3)$	Erreur relative
Expt.	62.5	
DFT/LDA	60.5	3.2%
DFT+ U_{dd} , atomique	63.4	1.5%
DFT+ U_{dd} , Wannier	62.0	0.8%
DFT+ $U_{dd}+U_{pp}$, atomique	60.3	3.4%
DFT+ $U_{dd}+U_{pp}$, Wannier	63.3	0.9%

TABLE 6.4 – Volume d'équilibre de TiO₂ dans la phase rutile pour différents schémas de calculs, comparé au volume expérimental [98]. Dans tous les calculs, on maintient $c/a = 0.64$, la valeur expérimentale.

6.3.2 Séparation des termes d'énergie en fonction du volume

Les effets observés sur l'augmentation ou la diminution du volume d'équilibre sont dus à une modification de l'énergie totale dans ces différents calculs. Afin de séparer les effets, on peut séparer les différents termes d'énergie qui contribuent à l'énergie totale. En repartant de l'équation 3.2,

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + E_U, \quad (6.1)$$

on sépare les contributions à l'énergie totale dues au terme de la DFT+ U du reste de l'énergie. On note E_U le terme d'énergie de la DFT+ U et $E_{\text{DFT}}[n_{\text{DFT}+U}]$ le terme restant à savoir l'énergie DFT du système ayant la densité calculée par la DFT+ U .

UO₂

On trace sur la figure 6.6 les deux termes d'énergie ainsi que l'énergie totale pour les quatre calculs de DFT+ U dans UO₂. Ces courbes sont comparables à la figure 6.5, le volume d'équilibre étant le volume minimisant l'énergie totale.

Pour les deux premiers calculs, (a) et (b), les trois courbes sont similaires. Ceci est en accord avec les résultats de volume d'équilibre reportés dans la table 6.3 puisque ces deux calculs donnent des valeurs très proches. On remarque que dans ces deux cas, le terme E_U diminue lorsque l'on augmente le volume.

Par comparaison des graphes (c) et (d), on constate une différence importante, encore une fois en accord avec le calcul des volumes d'équilibre (table 6.3). Pour ces deux calculs l'évolution de E_U en particulier est différente, menant à des volumes d'équilibre différents. Le terme E_U est la somme des contributions dues à U_{ff} et à U_{pp} . Les contributions U_{ff} étant similaires (comme on le voit sur les graphes (a) et (b)), la différence est donc dans la contribution de U_{pp} .

TiO₂

Nous étudions à présent les mêmes quantités dans TiO₂.

Les effets observés dans UO₂ sont ici accentués. Les calculs DFT+ U_{dd} donnent des résultats similaires quant à l'évolution de l'énergie en fonction du volume. Pour les calculs DFT+ $U_{dd}+U_{pp}$, le terme E_U diminue avec l'augmentation de volume en utilisant des fonctions de Wannier alors qu'il augmente légèrement pour le même

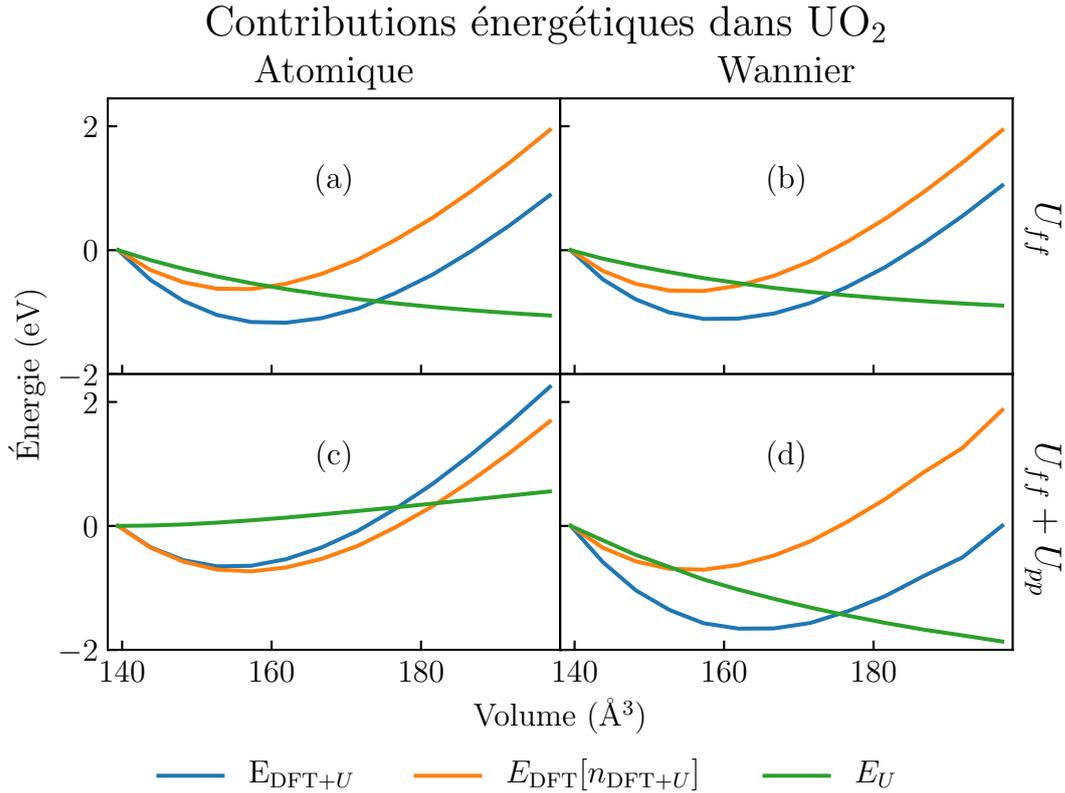


FIGURE 6.6 – Évolution de l'énergie totale pour les différents calculs de DFT+ U dans UO_2 , et décomposition de cette énergie en E_U et $E_{\text{DFT}}[n_{\text{DFT}+U}]$. Afin de comparer les évolutions des différents termes en fonction du volume, on ramène les énergies du premier calcul à 0.

calcul en utilisant des orbitales atomiques. Ceci conforte notre explication concernant la contribution significative de U_{pp} dans l'énergie totale.

6.3.3 Influence de l'occupation

Dans tous nos calculs, les valeurs de U_{ff} , U_{dd} et U_{pp} sont constantes, les évolutions du terme d'énergie E_U sont donc dues aux évolutions des matrices d'occupation locales.

Occupation des orbitales O_p

Dans nos deux systèmes, les orbitales O_p sont toutes totalement occupées et équivalentes. On regarde alors l'évolution de l'occupation d'une orbitale O_p en fonction du volume pour ces différents calculs.

On trace cette quantité sur la figure 6.8, pour UO_2 et TiO_2 . Dans les deux systèmes, l'occupation des orbitales O_p diminue lorsqu'elle est calculée avec des orbitales atomiques alors qu'elle augmente avec des fonctions de Wannier.

Une orbitale atomique est calculée pour un atome isolé dans l'espace. Lorsque l'on augmente le volume de notre système, les atomes s'éloignent les uns des autres, leurs interactions et leurs hybridations diminuent et ils se rapprochent ainsi de la description d'atomes isolés. Les atomes étant isolés, les fonctions d'onde de Kohn et Sham de

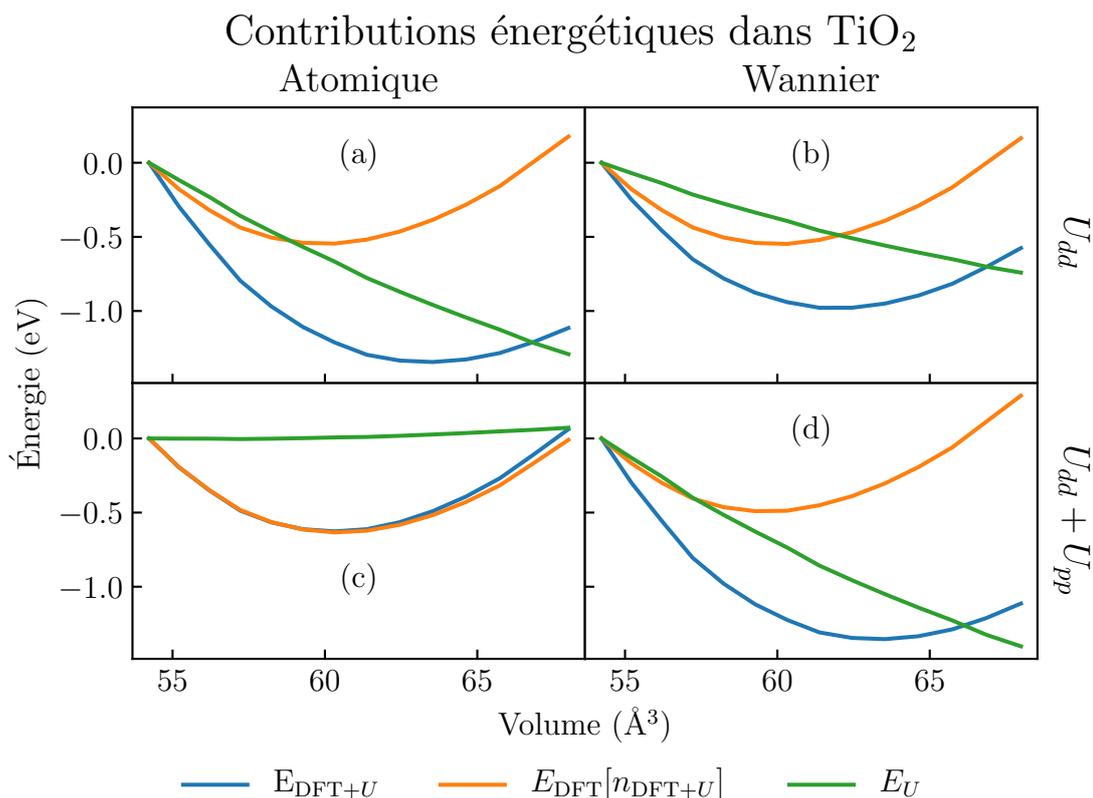


FIGURE 6.7 – Évolution de l'énergie totale pour les différents calculs de DFT+ U dans TiO₂, et décomposition de cette énergie en E_U et $E_{\text{DFT}}[n_{\text{DFT}+U}]$. Afin de comparer les évolutions des différents termes en fonction du volume, on ramène les énergies du premier calcul à 0.

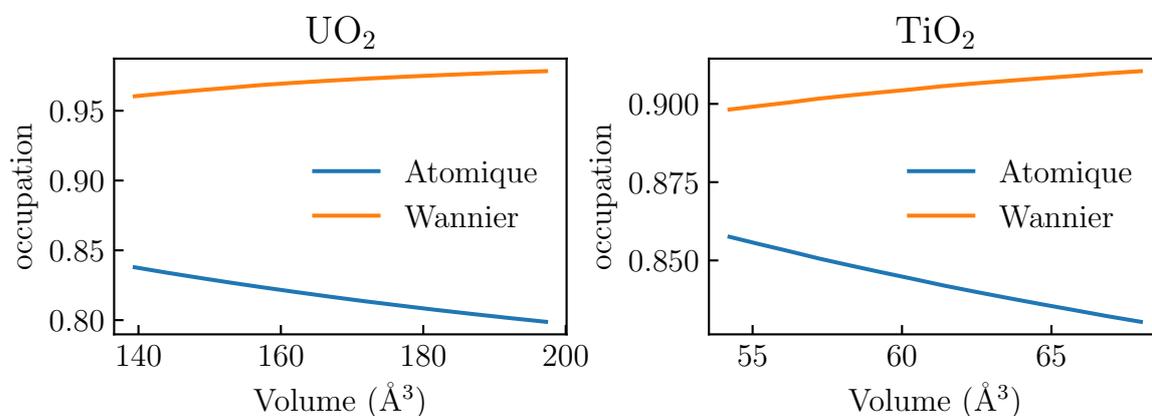


FIGURE 6.8 – Évolution de l'occupation d'une orbitale Op en fonction du volume pour les calculs DFT+ $U_{ff}+U_{pp}$ (DFT+ $U_{dd}+U_{pp}$ pour TiO₂) avec des orbitales atomiques et des fonctions de Wannier pour TiO₂ et UO₂.

leurs électrons se rapprochent alors de fonctions d'ondes atomiques, soit des orbitales atomiques. Les orbitales Op étant pleines, l'occupation décrite par des orbitales atomiques devrait augmenter à mesure que les orbitales de Kohn et Sham se rapprochent d'orbitales atomiques. La figure 6.8 nous montre que le contraire se produit. Les or-

bitales atomiques ne décrivent pas bien l'occupation des orbitales Op , celle-ci étant décroissante avec le volume alors qu'un raisonnement physique prédit le contraire. Au contraire, les fonctions de Wannier décrivent correctement ce comportement, l'occupation des orbitales Op étant régulièrement croissante à mesure que le volume augmente.

Effet de l'occupation sur le terme E_U

Afin de comprendre pourquoi cette diminution de l'occupation affecte le volume d'équilibre, nous repartons de la définition de l'énergie en DFT+ U . En prenant en compte un facteur de double comptage FLL, et avec des matrices d'occupation diagonales, la contribution énergétique d'un terme U est de la forme

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_i (n_i - n_i^2) \quad (6.2)$$

ou n_i est l'occupation locale d'une orbitale.

En gardant U constant, on peut tracer le terme d'énergie E_U , avec l'occupation variant entre 0 et 1. Ce terme d'énergie est maximal pour une orbitale occupé à

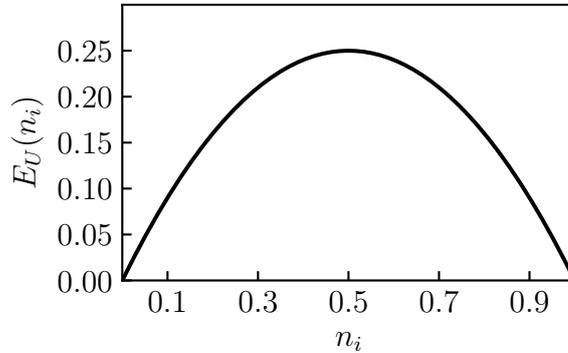


FIGURE 6.9 – Terme E_U en fonction de l'occupation d'une orbitale

moitié ($n_i = 0.5$) et minimale pour une orbitale totalement occupée ou totalement vide ($n_i = 0$ ou 1). De même, une orbitale partiellement remplie ($n_i > 0.5$) verra sa contribution énergétique baisser si elle se remplit plus. À l'inverse la contribution énergétique augmente si une orbitale partiellement remplie se vide.

Si l'on reprend l'occupation des orbitales Op dans nos différents calculs (figure 6.8), on voit que pour tous les calculs les orbitales Op sont partiellement remplies, avec un n_i compris entre 0.84 et 0.98. Cependant, pour les calculs utilisant des orbitales atomiques, les occupations diminuent avec l'augmentation du volume. Le terme $E_{U_{pp}}$ augmente donc, menant à un terme E_U en légère augmentation (graphes (c) des figures 6.6 et 6.7).

À l'inverse, pour les calculs utilisant les fonctions de Wannier, l'occupation augmente avec le volume, menant à des termes E_U qui diminuent (graphes (d) des figures 6.6 et 6.7).

Synthèse

Cette étude, basée sur des calculs de cRPA rendus possible par l'implémentation d'une méthode de cRPA étendue à plusieurs orbitales corrélées, présente plusieurs

aspects de la prise en compte des corrélations U_{pp} dans les oxydes. Les calculs sont réalisés sur deux systèmes modèles, UO_2 étant un isolant de Mott et TiO_2 un isolant à transfert de charges.

D'une part, la prise en compte des corrélations U_{pp} , permet de simplifier le choix des modèles en cRPA en réduisant l'impact du choix des modèles sur le résultat. Une fois ces U_{pp} calculés, leur utilisation tels quels en DFT+ U mène à plusieurs effets. Sur la densité d'états, on observe un très faible impact de la prise en compte des corrélations au sein de l'orbitale Op . Le volume d'équilibre est lui réduit après l'ajout du terme U_{pp} , comme rapporté dans la littérature [86, 51, 94, 95].

Ces deux phénomènes sont étudiés en les comparant à des calculs de DFT+ U utilisant des fonctions de Wannier comme orbitales corrélées pour construire les quantités locales nécessaire en DFT+ U . On montre que les fonctions de Wannier permettent de retrouver un effet plus important de modification de la densité d'état avec U_{pp} .

Par ailleurs, on explique la diminution du volume d'équilibre par une diminution de l'occupation des orbitales Op avec une augmentation du volume. Cette diminution est contraire à l'effet physique de réduction des interactions et de l'hybridation entre atomes après augmentation de la distance interatomique. Encore une fois, l'utilisation des fonctions de Wannier pour calculer les quantités DFT+ U permet de retrouver cet effet attendu d'augmentation de l'occupation, qui mène à une augmentation du volume d'équilibre.

Ces différents arguments physiques permettent de mettre en valeur l'importance d'une bonne prise en compte des électrons p , par le biais d'orbitales locales adaptées au problème.

Conclusion

Ce travail avait pour objectif d'améliorer la description des fortes corrélations dans les calculs *ab initio* de la structure électronique des solides en augmentant le nombre d'électrons considérés comme corrélés.

Nous avons commencé par introduire dans le chapitre 1 la théorie de la fonctionnelle de la densité, cadre standard pour la description *ab initio* des matériaux. En partant de l'équation de Schrödinger d'un système d'électrons et de noyaux en interaction, la DFT est une reformulation exacte des grandeurs du système comme des fonctionnelles de la densité électronique. L'équation de Schrödinger à N corps peut aussi être transformée en N équations mono-électroniques, dites de Kohn et Sham. Cette opération est exacte mais induit l'apparition d'un terme d'énergie d'échange et de corrélation, qui n'est pas connu et qui doit être approché. Les équations de Kohn et Sham sont ensuite résolues par une méthode de champ auto-cohérent.

Nous avons ensuite présenté dans le chapitre 2 les spécificités de l'implémentation de la DFT pour la physique du solide, entre autres les différentes bases utilisées pour représenter les fonctions d'onde de Kohn et Sham. Ces bases sont mises en pratique dans la méthode PAW permettant d'utiliser à la fois les propriétés d'une base locale et d'une base d'ondes planes.

Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés au problème des corrélations électroniques en DFT. Les approximations classiques de l'énergie d'échange et de corrélation (LDA et GGA) se basent sur une vision localement équivalente à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène. Cependant, dans certains matériaux la localisation des électrons proche du noyau amène à une forte interaction qui n'est pas bien prise en compte par ces méthodes. La DFT+ U propose de prendre en compte exactement l'interaction électronique pour certaines orbitales. Pour cela un terme d'interaction effective U , par analogie au modèle de Hubbard, est utilisé. L'interaction effective U étant locale, il est nécessaire de décrire localement l'occupation des orbitales corrélées.

Le chapitre 4 se concentrait sur l'évaluation de l'interaction effective par la méthode de la cRPA. Cette méthode se base sur une modification de la RPA permettant de calculer l'interaction écrantée entre électrons corrélés. En retirant les effets d'écrantage dus aux électrons corrélés, la cRPA permet de calculer une interaction partiellement écrantée entre électrons corrélés, ce qui équivaut à l'interaction effective utilisée en DFT+ U . Nous avons présenté en particulier une extension de la cRPA permettant de prendre en compte plusieurs orbitales corrélées par système. Cette nouvelle implémentation rend aussi possible le calcul de termes d'interactions inter-orbitales.

Les résultats du chapitre 5 visaient à valider l'extension de la cRPA présentée au chapitre précédent. Pour cela, nous avons appliqué notre schéma de calcul à NiO,

Ce ainsi que différents oxydes d'actinides. Nous avons reproduit les résultats de la littérature dans le cas de NiO , en calculant des interactions effectives U_{dd} , U_{pp} et U_{dp} . Pour le cérium, nous avons calculé des interactions U_{ff} , U_{dd} et U_{df} et nous avons étudié l'influence du modèle sur les résultats du calcul. Enfin, nous avons présenté des calculs, issus d'un article, sur cinq oxydes d'actinides. Ces résultats mettent en valeur l'importance des interactions effectives U_{pp} et U_{fp} , et l'avantage d'un modèle traitant plus d'orbitales corrélés dans les calculs de cRPA.

Pour terminer, le chapitre 6 évaluait l'impact des interactions U_{pp} dans deux oxydes, UO_2 et TiO_2 . Nous avons commencé par calculer les interactions effectives dans ces deux systèmes grâce à notre extension de la cRPA validée au chapitre 5. Ces interactions effectives sont calculées dans plusieurs cas, dont des calculs auto-cohérents basés sur des structures de bandes DFT+ $U_{ff/dd}+U_{pp}$. À partir de celles-ci, nous avons étudié les propriétés spectrales et structurales des deux systèmes. Dans un premier temps, nous avons montré que l'ajout des corrélations sur les orbitales Op induisait un faible décalage de la bande p sur la densité d'états. Les orbitales p étant fortement délocalisées, la renormalisation des occupations locales en DFT+ U n'est pas suffisante, menant à un faible effet. L'utilisation de fonctions de Wannier, pour lesquelles la localisation est maîtrisée, pour calculer les quantités locales en DFT+ U permet de corriger ces occupations et d'obtenir un effet plus important. Dans un second temps, nous avons montré que le volume d'équilibre était diminué après l'ajout de l'interaction effective U_{pp} . Une étude de la modification de l'occupation en fonction du volume montre que celle-ci diminue avec l'augmentation du volume. Un raisonnement physique, basé sur la limite de l'occupation à grand volume, nous indique que les orbitales Op sont mal décrites par des orbitales atomiques. En calculant les quantités locales DFT+ U avec des fonctions de Wannier, nous retrouvons une augmentation de l'occupation et donc du volume d'équilibre. Avec ces deux études sur les propriétés spectrales et structurales dans TiO_2 et UO_2 , nous montrons que les orbitales locales utilisées en DFT+ U peuvent avoir un effet important sur le résultat. Nous proposons alors l'utilisation de fonctions de Wannier comme alternative aux orbitales atomiques pour les calculs de DFT+ U impliquant des interactions effectives U_{pp} .

En définitive, ce travail avait pour but d'augmenter le nombres d'orbitales traitées comme corrélées dans les calculs de DFT+ U , afin d'en améliorer la description de la structure électronique. Les avancées de ce travail ont été faites principalement sur deux points : rendre possible le calcul de plusieurs interactions effectives dans un système et évaluer l'impact de ces interactions (en particulier U_{pp}) sur les calculs de DFT+ U . Cependant, certaines améliorations seraient possible. Sur le premier point, il est aujourd'hui possible de calculer plusieurs interactions en cRPA. Cependant, il reste à généraliser l'implémentation de la DFT+ U (et celle de la DFT+DMFT) afin de considérer deux interactions situées sur le même atome (par exemples des interactions U_{dd} et U_{ff} dans le cérium), ou de prendre en compte les interactions inter-orbitales. Sur le deuxième point, nous avons montré la limite des orbitales atomiques pour décrire les orbitales p des oxydes, et nous avons proposé les fonctions de Wannier comme alternative. En effet, celles-ci sont plus adaptées pour décrire des orbitales corrélées plus diffuses. L'implémentation de la formulation présentée dans l'annexe B devrait nous permettre de faciliter l'utilisation des fonctions de Wannier comme orbitales corrélées. De plus cela assurera la cohérence de la définition des orbitales corrélées

en DFT+ U et en cRPA. Ces deux réalisations permettront des études prenant en compte un grand nombre d'interactions électroniques de manière effective et ce pour l'ensemble des systèmes.

Bibliographie

- [1] E. SCHRÖDINGER; «An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules»; *Phys. Rev.* **28**, p. 1049–1070 (1926). – Page 10
- [2] M. BORN & R. OPPENHEIMER; «Zur Quantentheorie der Molekeln»; *Annalen der Physik* **389**, p. 457–484 (1927). – Page 11
- [3] P. HOHENBERG & W. KOHN; «Inhomogeneous Electron Gas»; *Phys. Rev.* **136**, p. B864–B871 (1964). – Page 13
- [4] W. KOHN & L. J. SHAM; «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects»; *Phys. Rev.* **140**, p. A1133–A1138 (1965). – Pages 14 et 15
- [5] S. LEHTOLA, C. STEIGEMANN, M. J. OLIVEIRA & M. A. MARQUES; «Recent developments in libxc — A comprehensive library of functionals for density functional theory»; *SoftwareX* **7**, p. 1–5 (2018). ISSN 2352-7110. – Page 15
- [6] U. VON BARTH & L. HEDIN; «A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i»; *Journal of Physics C: Solid State Physics* **5**, p. 1629–1642 (1972). – Page 16
- [7] A. K. RAJAGOPAL & J. CALLAWAY; «Inhomogeneous Electron Gas»; *Phys. Rev. B* **7**, p. 1912–1919 (1973). – Page 16
- [8] D. M. CEPERLEY & B. J. ALDER; «Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method»; *Phys. Rev. Lett.* **45**, p. 566–569 (1980). – Page 16
- [9] D. C. LANGRETH & M. J. MEHL; «Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties»; *Phys. Rev. B* **28**, p. 1809–1834 (1983). – Page 16
- [10] A. D. BECKE; «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior»; *Phys. Rev. A* **38**, p. 3098–3100 (1988). – Page 16
- [11] J. P. PERDEW, K. BURKE & M. ERNZERHOF; «Generalized Gradient Approximation Made Simple»; *Phys. Rev. Lett.* **77**, p. 3865–3868 (1996). – Page 16
- [12] J. HEYD, G. E. SCUSERIA & M. ERNZERHOF; «Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential»; *The Journal of Chemical Physics* **118**, p. 8207–8215 (2003). – Page 16
- [13] J. HEYD, G. E. SCUSERIA & M. ERNZERHOF; «Erratum : “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [*J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003)]»; *The Journal of Chemical Physics* **124**, p. 219906 (2006). – Page 16
- [14] F. BLOCH; «Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern»; *Zeitschrift für Physik* **52**, p. 555–600 (1929). – Page 20

- [15] C. KITTEL & P. MCEUEN; *Introduction to solid state physics* (2018). – Page 21
- [16] W. E. PICKETT; «Pseudopotential methods in condensed matter applications»; *Computer Physics Reports* **9**, p. 115–197 (1989). ISSN 0167-7977. – Page 22
- [17] D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER & C. CHIANG; «Norm-Conserving Pseudopotentials»; *Phys. Rev. Lett.* **43**, p. 1494–1497 (1979). – Page 22
- [18] D. VANDERBILT; «Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism»; *Phys. Rev. B* **41**, p. 7892–7895 (1990). – Page 22
- [19] P. E. BLÖCHL; «Projector augmented-wave method»; *Phys. Rev. B* **50**, p. 17953–17979 (1994)<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>. – Page 24
- [20] G. KRESSE & D. JOUBERT; «From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method»; *Physical Review B* **59**, p. 1758–1775 (1999). – Page 24
- [21] M. TORRENT, F. JOLLET, F. BOTTIN, G. ZÉRAH & X. GONZE; «Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code : Application to the study of iron under pressure»; *Computational Materials Science* **42**, p. 337–351 (2008). ISSN 0927-0256. – Page 24
- [22] N. HOLZWARTH, A. TACKETT & G. MATTHEWS; «A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I : atompaw for generating atom-centered functions»; *Computer Physics Communications* **135**, p. 329–347 (2001). – Page 25
- [23] F. JOLLET, M. TORRENT & N. HOLZWARTH; «Generation of Projector Augmented-Wave atomic data : A 71 element validated table in the XML format»; *Computer Physics Communications* **185**, p. 1246–1254 (2014). – Page 25
- [24] A. MCMAHAN, C. HUSCROFT, R. SCALETTAR & E. POLLOCK; «Volume-collapse transitions in the rare earth metals»; *Journal of Computer-Aided Materials Design* **5**, p. 131–162 (1998). – Page 27
- [25] B. AMADON, S. BIERMANN, A. GEORGES & F. ARYASETIAWAN; «The $\alpha - \gamma$ Transition of Cerium Is Entropy Driven»; *Physical Review Letters* **96**, p. 066 402 (2006). – Page 27
- [26] N. F. MOTT; «Metal-Insulator Transition»; *Reviews of Modern Physics* **40**, p. 677–683 (1968). – Page 27
- [27] A. D. BECKE; «A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories»; *The Journal of Chemical Physics* **98**, p. 1372–1377 (1993). – Page 29
- [28] J. P. PERDEW & A. ZUNGER; «Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems»; *Phys. Rev. B* **23**, p. 5048–5079 (1981). – Page 29
- [29] V. I. ANISIMOV, J. ZAAANEN & O. K. ANDERSEN; «Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I »; *Phys. Rev. B* **44**, p. 943–954 (1991). – Page 29
- [30] V. I. ANISIMOV & O. GUNNARSSON; «Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals»; *Phys. Rev. B* **43**, p. 7570–7574 (1991). – Page 29

- [31] V. I. ANISIMOV, A. I. POTERYAEV, M. A. KOROTIN, A. O. ANOKHIN & G. KOTLIAR; «First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : dynamical mean-field theory»; *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, p. 7359–7367 (1997). – Pages 29 et 58
- [32] A. GEORGES, G. KOTLIAR, W. KRAUTH & M. J. ROZENBERG; «Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions»; *Rev. Mod. Phys.* **68**, p. 13–125 (1996). – Page 29
- [33] G. KOTLIAR, S. Y. SAVRASOV, K. HAULE, V. S. OUDOVENKO, O. PARCOLLET & C. A. MARIANETTI; «Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory»; *Rev. Mod. Phys.* **78**, p. 865–951 (2006). – Page 29
- [34] J. HUBBARD; «Electron correlations in narrow energy bands»; *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **276**, p. 238–257 (1963). – Page 29
- [35] A. I. LIECHTENSTEIN, V. I. ANISIMOV & J. ZAAANEN; «Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators»; *Phys. Rev. B* **52**, p. R5467–R5470 (1995). – Pages 31 et 32
- [36] M. T. CZYŻYK & G. A. SAWATZKY; «Local-density functional and on-site correlations : The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 »; *Phys. Rev. B* **49**, p. 14 211–14 228 (1994). – Page 32
- [37] B. AMADON, F. JOLLET & M. TORRENT; « γ and β cerium : LDA + U calculations of ground-state parameters»; *Phys. Rev. B* **77**, p. 155 104 (2008). – Pages 32 et 107
- [38] O. BENGONE, M. ALOUANI, P. BLÖCHL & J. HUGEL; «Implementation of the projector augmented-wave LDA + U method : Application to the electronic structure of NiO»; *Phys. Rev. B* **62**, p. 16 392–16 401 (2000). – Pages 32 et 38
- [39] A. ROHRBACH, J. HAFNER & G. KRESSE; «Electronic correlation effects in transition-metal sulfides»; *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, p. 979–996 (2003). – Page 32
- [40] G. GENESTE, B. AMADON, M. TORRENT & G. DEZANNEAU; «DFT+ U study of self-trapping, trapping, and mobility of oxygen-type hole polarons in barium stannate»; *Phys. Rev. B* **96**, p. 134 123 (2017). – Page 33
- [41] G. H. WANNIER; «The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals»; *Phys. Rev.* **52**, p. 191–197 (1937). – Page 34
- [42] B. AMADON, F. LECHERMANN, A. GEORGES, F. JOLLET, T. O. WEHLING & A. I. LICHTENSTEIN; «Plane-wave based electronic structure calculations for correlated materials using dynamical mean-field theory and projected local orbitals»; *Phys. Rev. B* **77**, p. 205 112 (2008). – Pages 34 et 35
- [43] B. AMADON & A. GEROSIER; «Comparative analysis of models for the α – γ phase transition in cerium : A DFT+DMFT study using Wannier orbitals»; *Phys. Rev. B* **91**, p. 161 103 (2015). – Page 34
- [44] P.-O. LÖWDIN; «On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals»; *The Journal of Chemical Physics* **18**, p. 365–375 (1950). – Page 34

- [45] B. DORADO, B. AMADON, M. FREYSS & M. BERTOLUS ; «DFT+U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide» ; Phys. Rev. B **79**, p. 235 125 (2009). – Page 35
- [46] G. JOMARD, B. AMADON, F. BOTTIN & M. TORRENT ; «Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles» ; Phys. Rev. B **78**, p. 075 125 (2008). – Page 35
- [47] J. P. ALLEN & G. W. WATSON ; «Occupation matrix control of d- and f-electron localisations using DFT + U» ; Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, p. 21 016–21 031 (2014). – Pages 35 et 68
- [48] A. G. PETUKHOV, I. I. MAZIN, L. CHIONCEL & A. I. LICHTENSTEIN ; «Correlated metals and the LDA + U method» ; Phys. Rev. B **67**, p. 153 106 (2003). – Page 38
- [49] J. B. NEATON, C. EDERER, U. V. WAGHMARE, N. A. SPALDIN & K. M. RABE ; «First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃» ; Phys. Rev. B **71**, p. 014 113 (2005). – Page 38
- [50] A. R. FERNÁNDEZ, A. SCHVVAL, M. JIMÉNEZ, G. CABEZA & C. MORGADE ; «Comparative study of the effect of the Hubbard coefficient U on the properties of TiO₂ and ZnO» ; Materials Today Communications **27**, p. 102 368 (2021). ISSN 2352-4928. – Pages 38, 68, 73, et 76
- [51] J. J. BROWN & A. J. PAGE ; «The Hubbard- U correction and optical properties of d0 metal oxide photocatalysts» ; The Journal of Chemical Physics **153**, p. 224 116 (2020). – Pages 38, 68, 78, et 83
- [52] M. YU, S. YANG, C. WU & N. MAROM ; «Machine learning the Hubbard U parameter in DFT+ U using Bayesian optimization» ; npj Computational Materials **6** (2020). – Page 38
- [53] A. KOTANI & T. YAMAZAKI ; «Systematic Analysis of Core Photoemission Spectra for Actinide Di-Oxides and Rare-Earth Sesqui-Oxides» ; Progress of Theoretical Physics Supplement **108**, p. 117–131 (1992). ISSN 0375-9687. – Pages 39, 64, 65, et 66
- [54] J. VAN ELP, H. ESKES, P. KUIPER & G. A. SAWATZKY ; «Electronic structure of Li-doped NiO» ; Phys. Rev. B **45**, p. 1612–1622 (1992). – Page 39
- [55] R. PIOMBO, D. JEZIEWSKI, H. P. MARTINS, T. JARÓN, M. N. GASTIASORO, P. BARONE, K. TOKÁR, P. PIEKARZ, M. DERZSI, Z. MAZEJ, M. ABBATE, W. GROCHALA & J. LORENZANA ; «Strength of correlations in a silver-based cuprate analog» ; Phys. Rev. B **106**, p. 035 142 (2022). – Page 39
- [56] M. COCOCCIONI & S. DE GIRONCOLI ; «Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method» ; Phys. Rev. B **71**, p. 035 105 (2005). – Page 39
- [57] W. E. PICKETT, S. C. ERWIN & E. C. ETHRIDGE ; «Reformulation of the LDA + U method for a local-orbital basis» ; Phys. Rev. B **58**, p. 1201–1209 (1998). – Page 39
- [58] V. LEIRIA CAMPO JR & M. COCOCCIONI ; «Extended DFT + U + V method with on-site and inter-site electronic interactions» ; Journal of Physics: Condensed Matter **22**, p. 055 602 (2010). – Page 39

- [59] I. TIMROV, N. MARZARI & M. COCOCCIONI ; «Self-consistent Hubbard parameters from density-functional perturbation theory in the ultrasoft and projector-augmented wave formulations» ; Phys. Rev. B **103**, p. 045 141 (2021). – Page 39
- [60] F. ARYASETIAWAN, M. IMADA, A. GEORGES, G. KOTLIAR, S. BIERMANN & A. I. LICHTENSTEIN ; «Frequency-dependent local interactions and low-energy effective models from electronic structure calculations» ; Phys. Rev. B **70**, p. 195 104 (2004). – Page 40
- [61] F. ARYASETIAWAN, K. KARLSSON, O. JEPSEN & U. SCHÖNBERGER ; «Calculations of Hubbard U from first-principles» ; Phys. Rev. B **74**, p. 125 106 (2006). – Page 40
- [62] M. SPRINGER & F. ARYASETIAWAN ; «Frequency-dependent screened interaction in Ni within the random-phase approximation» ; Phys. Rev. B **57**, p. 4364–4368 (1998). – Pages 41 et 43
- [63] F. ARYASETIAWAN, T. MIYAKE & R. SAKUMA ; «The Constrained RPA Method for Calculating the Hubbard U from First-Principles» ; Autumn School on Correlated Electrons (2011). <https://www.cond-mat.de/events/correl11/manuscripts/aryasetiawan.pdf>. – Page 41
- [64] L. HEDIN ; «New Method for Calculating the One-Particle Green’s Function with Application to the Electron-Gas Problem» ; Phys. Rev. **139**, p. A796–A823 (1965). – Page 43
- [65] B. AMADON, T. APPLENCOURT & F. BRUNEVAL ; «Screened Coulomb interaction calculations : cRPA implementation and applications to dynamical screening and self-consistency in uranium dioxide and cerium» ; Phys. Rev. B **89**, p. 125 110 (2014). – Pages 46 et 53
- [66] T. MIYAKE, F. ARYASETIAWAN & M. IMADA ; «Ab initio procedure for constructing effective models of correlated materials with entangled band structure» ; Phys. Rev. B **80**, p. 155 134 (2009). – Page 46
- [67] E. ŞAŞIOĞLU, C. FRIEDRICH & S. BLÜGEL ; «Effective Coulomb interaction in transition metals from constrained random-phase approximation» ; Phys. Rev. B **83**, p. 121 101 (2011). – Page 46
- [68] B.-C. SHIH, Y. ZHANG, W. ZHANG & P. ZHANG ; «Screened Coulomb interaction of localized electrons in solids from first principles» ; Phys. Rev. B **85**, p. 045 132 (2012). – Pages 46, 49, et 53
- [69] B. AMADON, T. APPLENCOURT & F. BRUNEVAL ; «Erratum : Screened Coulomb interaction calculations : cRPA implementation and applications to dynamical screening and self-consistency in uranium dioxide and cerium [Phys. Rev. B 89, 125110 (2014)]» ; Phys. Rev. B **96**, p. 199 907 (2017). – Page 47
- [70] J.-B. MORÉE & B. AMADON ; «First-principles calculation of Coulomb interaction parameters for lanthanides : Role of self-consistence and screening processes» ; Phys. Rev. B **98**, p. 205 101 (2018). – Page 49
- [71] J.-B. MORÉE, R. OUTEROVITCH & B. AMADON ; «First-principles calculation of the Coulomb interaction parameters U and J for actinide dioxides» ; Phys. Rev. B **103**, p. 045 113 (2021). – Pages 49, 57, 62, et 65

- [72] P. SETH, P. HANSMANN, A. VAN ROEKEGHEM, L. VAUGIER & S. BIERMANN; «Towards a First-Principles Determination of Effective Coulomb Interactions in Correlated Electron Materials : Role of Intershell Interactions»; Phys. Rev. Lett. **119**, p. 056 401 (2017). – Pages 49, 50, 51, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 69, 70, et 97
- [73] Y. NOMURA, M. KALTAK, K. NAKAMURA, C. TARANTO, S. SAKAI, A. TOSCHI, R. ARITA, K. HELD, G. KRESSE & M. IMADA; «Effective on-site interaction for dynamical mean-field theory»; Phys. Rev. B **86**, p. 085 117 (2012). – Page 53
- [74] L. VAUGIER, H. JIANG & S. BIERMANN; «Hubbard U and Hund exchange J in transition metal oxides : Screening versus localization trends from constrained random phase approximation»; Phys. Rev. B **86**, p. 165 105 (2012). – Page 53
- [75] K. NAKAMURA, Y. YOSHIMOTO, Y. NOMURA, T. TADANO, M. KAWAMURA, T. KOSUGI, K. YOSHIMI, T. MISAWA & Y. MOTOYAMA; «RESPACK : An ab initio tool for derivation of effective low-energy model of material»; Computer Physics Communications **261**, p. 107 781 (2021). ISSN 0010-4655. – Page 53
- [76] B. ARNAUD & M. ALOUANI; «All-electron projector-augmented-wave GW approximation : Application to the electronic properties of semiconductors»; Phys. Rev. B **62**, p. 4464–4476 (2000). – Page 53
- [77] R. SAKUMA & F. ARYASETIAWAN; «First-principles calculations of dynamical screened interactions for the transition metal oxides MO ($M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$)»; Phys. Rev. B **87**, p. 165 118 (2013). – Pages 58, 59, 60, 97, et 98
- [78] S. K. PANDA, H. JIANG & S. BIERMANN; «Pressure dependence of dynamically screened Coulomb interactions in NiO : Effective Hubbard, Hund, intershell, and intersite components»; Phys. Rev. B **96**, p. 045 137 (2017). – Pages 58, 59, 60, et 97
- [79] F. DECREMPS, L. BELHADI, D. L. FARBER, K. T. MOORE, F. OCCELLI, M. GAUTHIER, A. POLIAN, D. ANTONANGELI, C. M. ARACNE-RUDDLE & B. AMADON; «Diffusionless $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ Phase Transition in Polycrystalline and Single-Crystal Cerium»; Phys. Rev. Lett. **106**, p. 065 701 (2011). – Page 60
- [80] M. J. LIPP, A. P. SORINI, J. BRADLEY, B. MADDOX, K. T. MOORE, H. CYNN, T. P. DEVEREAUX, Y. XIAO, P. CHOW & W. J. EVANS; «X-ray Emission Spectroscopy of Cerium Across the γ - α Volume Collapse Transition»; Phys. Rev. Lett. **109**, p. 195 705 (2012). – Page 60
- [81] J. SCHOENES; «Optical properties and electronic structure of UO_2 »; Journal of Applied Physics **49**, p. 1463–1465 (1978). – Pages 62, 67, et 71
- [82] T. MARK MCCLESKEY, E. BAUER, Q. JIA, A. K. BURRELL, B. L. SCOTT, S. D. CONRADSON, A. MUELLER, L. ROY, X. WEN, G. E. SCUSERIA & R. L. MARTIN; «Optical band gap of NpO_2 and PuO_2 from optical absorbance of epitaxial films»; Journal of Applied Physics **113**, p. 013 515 (2013). – Page 62
- [83] Q. YIN, A. KUTEPOV, K. HAULE, G. KOTLIAR, S. Y. SAVRASOV & W. E. PICKETT; «Electronic correlation and transport properties of nuclear fuel materials»; Phys. Rev. B **84**, p. 195 111 (2011). – Page 64
- [84] U. DIEBOLD; «The surface science of titanium dioxide»; Surface Science Reports **48**, p. 53–229 (2003). ISSN 0167-5729. – Pages 67 et 73

- [85] R. OUTEROVITCH & B. AMADON; «Electronic interaction U_{pp} on oxygen p orbitals in oxides : exemples of UO_2 and TiO_2 , and role of correlated orbitals»; (2022); arXiv:2207.14137. – Page 68
- [86] S.-G. PARK, B. MAGYARI-KÖPE & Y. NISHI; «Electronic correlation effects in reduced rutile TiO_2 within the LDA + U method»; Phys. Rev. B **82**, p. 115 109 (2010). – Pages 68, 73, 76, 78, et 83
- [87] O. K. ORHAN & D. D. O'REGAN; «First-principles Hubbard U and Hund's J corrected approximate density functional theory predicts an accurate fundamental gap in rutile and anatase TiO_2 »; Phys. Rev. B **101**, p. 245 137 (2020). – Pages 68 et 73
- [88] N. E. KIRCHNER-HALL, W. ZHAO, Y. XIONG, I. TIMROV & I. DABO; «Extensive Benchmarking of DFT+ U Calculations for Predicting Band Gaps»; Applied Sciences **11** (2021). ISSN 2076-3417. – Page 68
- [89] M. SETVIN, X. HAO, B. DANIEL, J. PAVELEC, Z. NOVOTNY, G. S. PARKINSON, M. SCHMID, G. KRESSE, C. FRANCHINI & U. DIEBOLD; «Charge Trapping at the Step Edges of TiO_2 Anatase (101)»; Angewandte Chemie International Edition **53**, p. 4714–4716 (2014). – Page 70
- [90] Y. BAER & J. SCHOENES; «Electronic structure and Coulomb correlation energy in UO_2 single crystal»; Solid State Communications **33**, p. 885–888 (1980). – Page 71
- [91] L. A. AGAPITO, S. CURTAROLO & M. BUONGIORNO NARDELLI; «Reformulation of DFT + U as a Pseudohybrid Hubbard Density Functional for Accelerated Materials Discovery»; Phys. Rev. X **5**, p. 011 006 (2015). – Page 73
- [92] M. E. ARROYO-DE DOMPABLO, A. MORALES-GARCÍA & M. TARAVILLO; «DFT+ U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO_2 polymorphs»; The Journal of Chemical Physics **135**, p. 054 503 (2011). – Page 75
- [93] X. MA, Y. WU, Y. LV & Y. ZHU; «Correlation Effects on Lattice Relaxation and Electronic Structure of ZnO within the GGA+ U Formalism»; The Journal of Physical Chemistry C **117**, p. 26 029–26 039 (2013). – Page 76
- [94] J. J. PLATA, A. M. MÀRQUEZ & J. F. SANZ; «Communication : Improving the density functional theory+ U description of CeO_2 by including the contribution of the O $2p$ electrons»; The Journal of Chemical Physics **136**, p. 041 101 (2012). – Pages 76, 78, et 83
- [95] K. J. MAY & A. M. KOLPAK; «Improved description of perovskite oxide crystal structure and electronic properties using self-consistent Hubbard U corrections from ACBN0»; Phys. Rev. B **101**, p. 165 117 (2020). – Pages 76, 78, et 83
- [96] S. L. DUDAREV, G. A. BOTTON, S. Y. SAVRASOV, Z. SZOTEK, W. M. TEMMERMAN & A. P. SUTTON; «Electronic Structure and Elastic Properties of Strongly Correlated Metal Oxides from First Principles : LSDA + U , SIC-LSDA and EELS Study of UO_2 and NiO »; physica status solidi (a) **166**, p. 429–443 (1998). – Pages 76 et 78

- [97] P. VINET, J. R. SMITH, J. FERRANTE & J. H. ROSE ; «Temperature effects on the universal equation of state of solids» ; Phys. Rev. B **35**, p. 1945–1953 (1987). – Page 76
- [98] S. C. ABRAHAMS & J. L. BERNSTEIN ; «Rutile : Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure» ; The Journal of Chemical Physics **55**, p. 3206–3211 (1971). – Page 79
- [99] I. TIMROV, F. AQUILANTE, L. BINCI, M. COCCIONI & N. MARZARI ; «Pulay forces in density-functional theory with extended Hubbard functionals : From nonorthogonalized to orthogonalized manifolds» ; Phys. Rev. B **102**, p. 235 159 (2020). – Page 104
- [100] I. TIMROV, F. AQUILANTE, L. BINCI, M. COCCIONI & N. MARZARI ; «Erratum : Pulay forces in density-functional theory with extended Hubbard functionals : From nonorthogonalized to orthogonalized manifolds [Phys. Rev. B 102, 235159 (2020)]» ; Phys. Rev. B **105**, p. 199 901 (2022). – Page 104

Annexe A

Résultats complets pour les calculs cRPA

A.1 NiO

NiO (eV)	modèle	schéma	U_{dd}	U_{dp}	U_{pp}	J_{dd}	J_{pp}	v_{dd}	v_{dp}	v_{pp}
(i)	$dp - dp$	(a)	8.1	1.1	5.5	1.17	1.20	24.84	4.06	17.29
(ii) [72]	$dp - dp$	(a)	8.6	2.2	6.8					
(iii) [77]	$dp - dp$	(a)	8.9	1.2	5.7	0.9	0.6	26.25	4.08	18.65
(iv) [78]	$dp - dp$	(a)	8.3	1.2	6.8	0.85				
(v)	$dp - dp$	(b)	8.2	1.2	5.6	1.03	1.26	24.79	4.20	17.20
(vi)	$d - dp$	(a)	5.7	0.9	4.0	1.14	1.14	24.84	4.05	17.29
(vii) [72]	$d - dp$	(a)	6.1							
(viii) [77]	$d - dp$	(a)	6.2	1.0	4.1	0.9	0.6			
(ix) [78]	$d - dp$	(a)	6.0			0.84				
(x)	$d - dp$	(b)	1.8			1.01		24.86		
(xi) [77]	$d - dp$	(b)	2.5	<0.1	2.8	0.8	0.6			

TABLE A.1 – Interactions effectives U_{dd} , U_{dp} , U_{pp} , interactions nues v_{dd} , v_{dp} et v_{pp} et termes d'échanges J_{dd} et J_{pp} pour NiO en phase paramagnétique, calculés en cRPA. Comparaison des résultats aux résultats de Seth *et al.* [72], Sakuma et Aryasetiawan [77] et Panda *et al.* [78].

La table A.1 présente des informations complémentaires pour les calculs de la partie 5.1.2. En plus des interactions effectives U_{dd} , U_{dp} et U_{pp} , on peut aussi comparer les termes d'échanges ainsi que les interactions nues.

Comme précisé dans la partie 4.5.2, les termes d'échanges inter-orbitaux ne sont pas calculés, on a donc seulement J_{dd} et J_{pp} . La définition des J étant différente pour les références [77, 78] et notre implémentation (éq. 11 de la ref. [77]), les valeurs de J ne sont pas directement comparables.

En revanche les valeurs d'interactions nues v_{dd} , v_{pp} et v_{dp} ne dépendent que de la construction des fonctions de Wannier puisque les quantités cRPA n'interviennent pas dans le calcul de l'interaction nue. Les fonctions de Wannier étant toujours construites

avec les mêmes bandes d et p , il est normal de constater que les valeurs d'interactions nues ne changent pas en fonction du modèle ou du schéma (lignes i, v, vi et x). On se compare aussi avec une assez bonne précision aux calculs de la référence [77].

A.2 Cérium

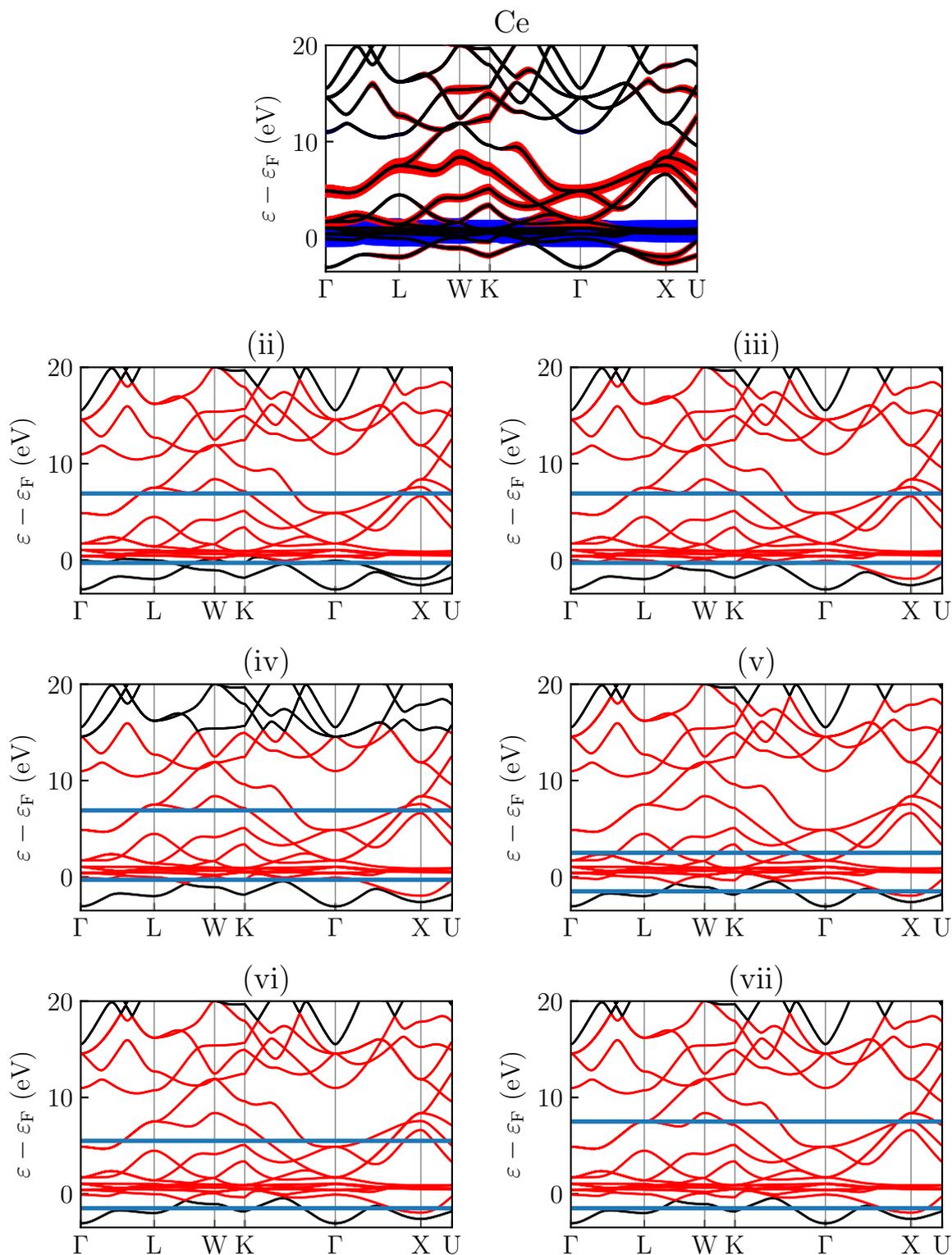


FIGURE A.1 – Représentations des différents modèles de calcul pour le cérium (table 5.3). La fenêtre d'énergie est représentée entre les deux lignes bleues et les fonctions de Wannier sont construites avec les bandes colorées en rouge.

Annexe B

Formulation de la DFT+ U en utilisant des fonctions de Wannier

Nous écrivons dans cette partie la formulation des équations de la DFT+ U , utilisant des fonctions de Wannier comme base d'orbitale corrélées pour exprimer les quantités locales. L'implémentation de cette formulation n'étant pas encore terminée et testée, nous n'avons pas de résultat.

Bien que cette implémentation ne soit pas encore terminée, nous montrons dans le chapitre 6, que la prise en compte des électrons issues des orbitales corrélées secondaires (par exemple $O-p$ pour les oxydes ou d pour les métaux f) nécessite l'utilisation des fonctions de Wannier.

Une implémentation de la DFT+ U traitant plusieurs orbitales par atome nécessite donc une première implémentation de la DFT+ U utilisant des fonctions de Wannier, telle que décrite ici.

B.1 Définitions

On définit $n_{i,j}^{\text{ato}}$, ainsi que $|W_i\rangle$, avec Ψ_n une fonction d'onde de KS et ϕ_i une fonction atomique. On simplifie les notations avec $n = n, k$ bande et point- k et $i = R, l, m$ indice d'atome, d'orbitale et de moment angulaire.

Une matrice d'occupation locale atomique se calcule comme la projection des fonctions d'onde de KS sur des orbitales atomiques, soit

$$n_{i,j}^{\text{ato}} = \sum_n f_n \langle \Psi_n | \phi_i \rangle \langle \phi_j | \Psi_n \rangle. \quad (\text{B.1})$$

Afin de calculer des fonctions de Wannier projetées, on commence par calculer une projection des fonctions d'ondes de KS sur des orbitales atomiques, *restreinte à un ensemble d'orbitales* \mathcal{W} , notée $\tilde{\chi}_i$, soit

$$|\tilde{\chi}_i\rangle = \sum_{n \in \mathcal{W}} \langle \Psi_n | \phi_i \rangle |\Psi_n\rangle. \quad (\text{B.2})$$

Les fonctions des Wannier sont obtenues par ortho-normalisation des $|\tilde{\chi}_i\rangle$, pour cela on utilise un schéma d'orthogonalisation de Löwdin. On commence par calculer

des matrices d'overlap des fonctions $|\tilde{\chi}_i\rangle$ deux à deux, notées $O_{i,j}$,

$$O_{i,j} = \langle \tilde{\chi}_j | \tilde{\chi}_i \rangle = \sum_{n', n \in \mathcal{W}} \langle \Psi_n | \phi_i \rangle | \Psi_n \rangle \langle \Psi_{n'} | \phi_j \rangle | \Psi_{n'} \rangle = \sum_n \langle \Psi_n | \phi_i \rangle \langle \phi_j | \Psi_n \rangle. \quad (\text{B.3})$$

On orthogonalise ensuite les fonctions de Wannier à partir des racines carrées des matrices d'overlap,

$$|W_i\rangle = \sum_{i'} O_{i,i'}^{-1/2} |\tilde{\chi}_{i'}\rangle = \sum_{i'} O_{i,i'}^{-1/2} \sum_{n \in \mathcal{W}} \langle \Psi_n | \phi_{i'} \rangle | \Psi_n \rangle. \quad (\text{B.4})$$

On note ici deux propriétés des ces matrices d'overlap et de leurs racines carrées qui nous resserviront plus tard

$$O_{i,j}^* = O_{j,i}, \quad (\text{B.5})$$

et

$$O_{i,j}^{*-1/2} = O_{j,i}^{-1/2}. \quad (\text{B.6})$$

B.2 Occupation

On définit $n_{i,j}^{\text{wan}}$, les matrices d'occupation locales calculées à partir des fonctions de Wannier, de la même manière que l'équation B.1 en remplaçant les orbitales atomiques par des fonctions de Wannier, soit

$$n_{1,2}^{\text{wan}} = \sum_n f_n \langle \Psi_n | W_1 \rangle \langle W_2 | \Psi_n \rangle \quad (\text{B.7})$$

On fait apparaître les matrices d'overlap inverses $O^{-1/2}i, i'$ dans chaque terme

$$\langle \Psi_n | W_1 \rangle = \langle \Psi_n | \sum_{1'} O_{1,1'}^{-1/2} \sum_{n' \in \mathcal{W}} \langle \Psi_{n'} | \phi_{1'} \rangle | \Psi_{n'} \rangle = \sum_{1'} O_{1,1'}^{-1/2} \langle \Psi_n | \phi_{1'} \rangle \quad (\text{B.8})$$

et

$$\langle W_2 | \Psi_n \rangle = \sum_{2'} O_{2,2'}^{*-1/2} \sum_{n' \in \mathcal{W}} \langle \Psi_{n'} | \langle \phi_{2'} | \Psi_{n'} \rangle | \Psi_n \rangle = \sum_{2'} O_{2',2}^{-1/2} \langle \phi_{2'} | \Psi_n \rangle \quad (\text{B.9})$$

Si l'on réunit ces deux termes, on voit apparaître la matrice d'occupation initiale B.1, calculée avec les orbitales atomiques

$$n_{1,2}^{\text{wan}} = \sum_{1',2'} O_{1,1'}^{-1/2} O_{2',2}^{-1/2} \sum_n f_n \langle \Psi_n | \phi_{1'} \rangle \langle \phi_{2'} | \Psi_n \rangle = \sum_{1',2'} O_{1,1'}^{-1/2} O_{2',2}^{-1/2} n_{1',2'}^{\text{ato}}. \quad (\text{B.10})$$

Les matrices d'occupation utilisant les fonctions de Wannier peuvent donc s'exprimer simplement à partir des matrices d'occupation atomiques B.1 et des matrices d'overlap inverses utilisées pour ortho-normaliser les fonctions de Wannier.

B.3 Potentiel

Les matrices d'occupation servent à calculer le terme d'énergie E_U utilisé en DFT+ U . Cependant, afin de pouvoir obtenir un schéma de calcul auto-cohérent, il est nécessaire d'avoir un potentiel qui dérive de l'énergie. On calcule alors $\frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = V | \Psi_n \rangle$.

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = \sum_{i,j} \frac{\delta E}{\delta n_{i,j}} \frac{\delta n_{i,j}}{\delta \Psi_n^*} = \sum_{i,j} V_{i,j} \frac{\delta n_{i,j}}{\delta \Psi_n^*} \quad (\text{B.11})$$

où $V_{i,j}$ est un terme de potentiel indépendant des orbitales locales.

Dans le cas atomique, $n_{i,j} = n_{i,j}^{\text{ato}}$, on a simplement

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = \sum_{i,j} V_{i,j} \frac{\delta}{\delta \Psi_n^*} \left[\sum_n f_n \langle \Psi_{n'} | \phi_{i'} \rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_n \rangle \right] = \sum_{i,j} V_{i,j} f_n \langle \phi_{j'} | \Psi_n \rangle | \phi_{i'} \rangle. \quad (\text{B.12})$$

Dans le cas Wannier $n_{i,j} = n_{i,j}^{\text{wan}}$, le terme prend la forme

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = \sum_{i,j} V_{i,j} \frac{\delta}{\delta \Psi_n^*} \left[\sum_{n',i',j'} f_{n'} O_{i',i'}^{-1/2} \langle \Psi_{n'} | \phi_{i'} \rangle O_{j',j}^{-1/2} \langle \phi_{j'} | \Psi_{n'} \rangle \right], \quad (\text{B.13})$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = \sum_{i,j} \left[V_{i,j} \sum_{i',j'} \left(f_n O_{i',i'}^{-1/2} | \phi_{i'} \rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_n \rangle O_{j',j}^{-1/2} + \sum_{n',i',j'} f_{n'} \langle \Psi_{n'} | \phi_{i'} \rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_{n'} \rangle O_{j',j}^{-1/2} \frac{\delta O_{i',i'}^{-1/2}}{\delta \Psi_n^*} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{n',i',j'} f_{n'} \langle \Psi_{n'} | \phi_{i'} \rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_{n'} \rangle O_{i',i'}^{-1/2} \frac{\delta O_{j',j}^{-1/2}}{\delta \Psi_n^*} \right) \right]. \quad (\text{B.14}) \end{aligned}$$

On peut identifier trois termes principaux dans cette équation, dont deux contenant une dérivée de la matrice d'overlap inverse. Concentrons nous pour le moment sur le premier terme.

B.3.1 Sans dérivée de l'overlap

Si l'on considère que $\frac{\delta O_{i',i'}^{-1/2}}{\delta \Psi_n^*}$ et $\frac{\delta O_{j',j}^{-1/2}}{\delta \Psi_n^*}$ sont négligeables, on peut se concentrer sur le premier terme

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = \sum_{i,j} \left[V_{i,j} \sum_{i',j'} \left(f_n O_{i',i'}^{-1/2} | \phi_{i'} \rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_n \rangle O_{j',j}^{-1/2} \right) \right] \quad (\text{B.15})$$

En changeant l'ordre des sommes on peut écrire

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = \sum_{i',j'} \left[| \phi_{i'} \rangle \sum_{i,j} \left(f_n O_{i',i'}^{-1/2} V_{i,j} O_{j',j}^{-1/2} \right) \langle \phi_{j'} | \Psi_n \rangle \right] \quad (\text{B.16})$$

En inversant les indices on obtient

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = \sum_{i,j} \left[| \phi_i \rangle \sum_{i',j'} \left(f_n O_{i',i}^{-1/2} V_{i',j'} O_{j,j'}^{-1/2} \right) \langle \phi_j | \Psi_n \rangle \right]. \quad (\text{B.17})$$

Dans ABINIT, on ne calcule pas directement ce terme, mais un D_{ij} qui s'écrit tel que $\langle \Psi_n | \frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = | \tilde{p}_i \rangle D_{ij} \langle \tilde{p}_j |$. Les $f_n V_{i',j'}$ étant déjà calculés en atomique (dans `vpawu`) à partir des occupations Wannier, il ne reste qu'à faire la somme

$$\sum_{i',j'} \left(f_n V_{i',j'} O_{i',i}^{-1/2} O_{j,j'}^{-1/2} \right) \quad (\text{B.18})$$

Ce terme ressemble à l'occupation calculée en Wannier (éq. B.10), bien que les indices i et j soient inversés.

B.3.2 Avec dérivée de l'overlap

Si l'on prend maintenant en compte la dérivée de la matrice d'overlap, il faut repartir de la forme générale de la dérivée de l'énergie

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = \sum_{i,j} \left[V_{i,j} \sum_{i',j'} \left(f_n O_{i,i'}^{-1/2} |\phi_{i'}\rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_n \rangle O_{j',j}^{-1/2} + \sum_{n',i',j'} f_{n'} \langle \Psi_{n'} | \phi_{i'} \rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_{n'} \rangle O_{j',j}^{-1/2} \frac{\delta O_{i,i'}^{-1/2}}{\delta \Psi_n^*} \right. \right. \quad (\text{B.19})$$

$$\left. + \sum_{n',i',j'} f_{n'} \langle \Psi_{n'} | \phi_{i'} \rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_{n'} \rangle O_{i,i'}^{-1/2} \frac{\delta O_{j',j}^{-1/2}}{\delta \Psi_n^*} \right) \quad (\text{B.20})$$

D'après l'article de Timrov *et al.* [99, 100], on peut écrire la dérivée de la matrice d'overlap inverse comme

$$\frac{\delta O_{i,i'}^{-1/2}}{\delta \Psi_n^*} = - \sum_{1,2} \frac{U_{i,1} (U^\dagger \frac{\delta O}{\delta \Psi_n^*} U)_{1,2} U_{2,i'}^\dagger}{z_1(z_2)^{1/2} + z_2(z_1)^{1/2}} \quad (\text{B.21})$$

On peut sortir le terme de dérivée de l'overlap en explicitant les indices

$$\frac{\delta O_{1,2}^{-1/2}}{\delta \Psi_n^*} = - \sum_{1,2,3,4} \frac{U_{i,1} U_{1,3}^\dagger \frac{\delta O_{3,4}}{\delta \Psi_n^*} U_{4,2} U_{2,i'}^\dagger}{z_1(z_2)^{1/2} + z_2(z_1)^{1/2}} = - \sum_{1,2,3,4} \frac{U_{i,1} U_{1,3}^\dagger U_{4,2} U_{2,i'}^\dagger}{z_1(z_2)^{1/2} + z_2(z_1)^{1/2}} \frac{\delta O_{3,4}}{\delta \Psi_n^*} \quad (\text{B.22})$$

Les termes U et z sont définis dans la procédure qui permet de passer de $O_{i,j}$ à $O_{i,j}^{-1/2}$. On commence par décomposer $O_{i,j}$.

$$O_{i,i'} = U Z U^\dagger = \sum_1 U_{i,1} Z_1 U_{1,i'}^\dagger \quad (\text{B.23})$$

où U est une matrice de passage permettant d'exprimer $O_{i,j}$ dans la base où elle est diagonale. La matrice diagonale est alors notée Z et ses éléments sont notés z . On obtient la matrice $O_{i,j}^{-1/2}$ en inversant les éléments de Z .

$$O_{i,i'}^{-1/2} = \sum_1 U_{i,1} Z_1^{-1/2} U_{1,i'}^\dagger \quad (\text{B.24})$$

$$Z_i^{-1/2} = \text{diag}(z_i^{-1/2}) \quad (\text{B.25})$$

À partir de B.3, on sait que

$$\frac{\delta O_{3,4}}{\delta \Psi_n^*} = |\phi_3\rangle \langle \phi_4 | \Psi_n \rangle \quad (\text{B.26})$$

En définitive la dérivée de la matrice d'overlap inverse s'écrit

$$\frac{\delta O_{i,i'}^{-1/2}}{\delta \Psi_n^*} = - \sum_{1,2,3,4} \frac{U_{i,1} U_{1,3}^\dagger U_{4,2} U_{2,i'}^\dagger}{z_1(z_2)^{1/2} + z_2(z_1)^{1/2}} |\phi_3\rangle \langle \phi_4 | \Psi_n \rangle \quad (\text{B.27})$$

Afin de simplifier les notations, on écrit

$$A^{1,2,3,4} = -\frac{U_{1,3}^\dagger U_{4,2}}{z_1(z_2)^{1/2} + z_2(z_1)^{1/2}}. \quad (\text{B.28})$$

Ainsi on obtient

$$\frac{\delta O_{i,i'}^{-1/2}}{\delta \Psi_n^*} = \sum_{1,2,3,4} U_{i,1} A^{1,2,3,4} U_{2,i'}^\dagger |\phi_3\rangle \langle \phi_4 | \Psi_n \rangle \quad (\text{B.29})$$

En prenant ce terme dans l'équation de la dérivée de l'énergie B.20, on a

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = & \sum_{i,j} \left[V_{i,j} \left(\sum_{i',j'} f_n O_{i,i'}^{-1/2} |\phi_{i'}\rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_n \rangle O_{j',j}^{-1/2} \right. \right. \\ & + \sum_{n'} f_{n'} \langle \Psi_{n'} | \phi_{i'} \rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_{n'} \rangle O_{j',j}^{-1/2} \sum_{1,2,3,4} U_{i,1} A^{1,2,3,4} U_{2,i'}^\dagger |\phi_3\rangle \langle \phi_4 | \Psi_n \rangle \\ & \left. \left. + \sum_{n'} f_{n'} \langle \Psi_{n'} | \phi_{i'} \rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_{n'} \rangle O_{i,i'}^{-1/2} \sum_{1,2,3,4} U_{j',1} A^{1,2,3,4} U_{2,j}^\dagger |\phi_3\rangle \langle \phi_4 | \Psi_n \rangle \right) \right] \quad (\text{B.30}) \end{aligned}$$

Par définition de l'équation B.1, on sait que $\sum_{n'} f_{n'} \langle \Psi_{n'} | \phi_{i'} \rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_{n'} \rangle = n_{i',j'}^{\text{ato.}}$, donc

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = & \sum_{i,j} \left[V_{i,j} \left(\sum_{i',j'} f_n O_{i,i'}^{-1/2} |\phi_{i'}\rangle \langle \phi_{j'} | \Psi_n \rangle O_{j',j}^{-1/2} \right. \right. \\ & + n_{i',j'}^{\text{ato.}} O_{j',j}^{-1/2} \sum_{1,2,3,4} U_{i,1} A^{1,2,3,4} U_{2,i'}^\dagger |\phi_3\rangle \langle \phi_4 | \Psi_n \rangle \\ & \left. \left. + n_{i',j'}^{\text{ato.}} O_{i,i'}^{-1/2} \sum_{1,2,3,4} U_{j',1} A^{1,2,3,4} U_{2,j}^\dagger |\phi_3\rangle \langle \phi_4 | \Psi_n \rangle \right) \right] \quad (\text{B.31}) \end{aligned}$$

On cherche maintenant à séparer la somme en deux termes indépendants, l'un sans dérivée de l'overlap (comme B.17), l'autre avec.

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = & \sum_{i',j'} \left(|\phi_{i'}\rangle \sum_{i,j} \{ f_n O_{i,i'}^{-1/2} V_{i,j} O_{j',j}^{-1/2} \} \langle \phi_{j'} | \Psi_n \rangle \right) \\ & + \sum_{3,4} \left[|\phi_3\rangle \sum_{\substack{i,j \\ i',j'}} \left(n_{i',j'}^{\text{ato.}} V_{i,j} \left\{ O_{j',j}^{-1/2} \sum_{1,2} U_{i,1} A^{1,2,3,4} U_{2,i'}^\dagger + O_{i,i'}^{-1/2} \sum_{1,2} U_{j',1} A^{1,2,3,4} U_{2,j}^\dagger \right\} \right) \langle \phi_4 | \Psi_n \rangle \right] \quad (\text{B.32}) \end{aligned}$$

Les deux termes étant indépendants, on peut renommer comme on souhaite les indices du premier terme.

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \Psi_n^*} = & \sum_{3,4} \left(|\phi_3\rangle \sum_{i,j} \{ f_n O_{i,3}^{-1/2} V_{i,j} O_{4,j}^{-1/2} \} \langle \phi_4 | \Psi_n \rangle \right) \\ & + \sum_{3,4} \left[|\phi_3\rangle \sum_{\substack{i,j \\ i',j'}} \left(n_{i',j'}^{\text{ato.}} V_{i,j} \left\{ O_{j',j}^{-1/2} \sum_{1,2} U_{i,1} A^{1,2,3,4} U_{2,i'}^\dagger + O_{i,i'}^{-1/2} \sum_{1,2} U_{j',1} A^{1,2,3,4} U_{2,j}^\dagger \right\} \right) \langle \phi_4 | \Psi_n \rangle \right] \quad (\text{B.33}) \end{aligned}$$

On peut maintenant tout refactoriser avec $|\phi_3\rangle\langle\phi_4|\Psi_n\rangle$.

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta\Psi_n^*} &= \sum_{3,4} |\phi_3\rangle \left[\sum_{i,j} \{f_n O_{i,3}^{-1/2} V_{i,j} O_{4,j}^{-1/2}\} \right. \\ &+ \left. \sum_{\substack{i,j \\ i',j'}} \left(n_{i',j'}^{\text{ato}} V_{i,j} \left\{ O_{j',j}^{-1/2} \sum_{1,2} U_{i,1} A^{1,2,3,4} U_{2,i'}^\dagger + O_{i,i'}^{-1/2} \sum_{1,2} U_{j',1} A^{1,2,3,4} U_{2,j}^\dagger \right\} \right) \right] \langle\phi_4|\Psi_n\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

En melangeant les sommes sur i, j on obtient

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta\Psi_n^*} &= \sum_{3,4} |\phi_3\rangle \left[\sum_{i,j} \{f_n O_{i,3}^{-1/2} V_{i,j} O_{4,j}^{-1/2} + \right. \\ &\left. \sum_{i',j'} n_{i',j'}^{\text{ato}} V_{i,j} \left(O_{j',j}^{-1/2} \sum_{1,2} U_{i,1} A^{1,2,3,4} U_{2,i'}^\dagger + O_{i,i'}^{-1/2} \sum_{1,2} U_{j',1} A^{1,2,3,4} U_{2,j}^\dagger \right) \right] \langle\phi_4|\Psi_n\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

Si l'on change les indices ($3 \rightarrow i|i \rightarrow i'|i' \rightarrow 3$) et ($4 \rightarrow j|j \rightarrow j'|j' \rightarrow 4$)

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta\Psi_n^*} &= \sum_{i,j} |\phi_i\rangle \left[\sum_{i',j'} \{f_n O_{i',i}^{-1/2} V_{i',j'} O_{j,j'}^{-1/2} + \right. \\ &\left. \sum_{34} n_{3,4}^{\text{ato}} V_{i',j'} \left(O_{4,j'}^{-1/2} \sum_{1,2} U_{i,1} A^{1,2,i,j} U_{2,3}^\dagger + O_{i',3}^{-1/2} \sum_{1,2} U_{4,1} A^{1,2,i,j} U_{2,j'}^\dagger \right) \right] \langle\phi_j|\Psi_n\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

B.4 $n_{i,j}^{\text{ato}}$ en fonction de $n_{i,j}^{\text{wan}}$

Dans l'équation B.36, on a l'apparition de matrices d'occupation atomique. Afin de faciliter le calcul, il est utile de calculer les matrices d'occupation atomique à partir des matrices d'occupation Wannier. On sait que B.10

$$n_{1,2}^{\text{wan}} = \sum_{1',2'} O_{1,1'}^{-1/2} O_{2',2}^{-1/2} n_{1',2'}^{\text{ato}} \quad (\text{B.37})$$

On peut donc écrire la transformation inverse

$$n_{1,2}^{\text{ato}} = \sum_{1',2'} O_{1,1'}^{+1/2} O_{2',2}^{+1/2} n_{1',2'}^{\text{wan}} \quad (\text{B.38})$$

Et on relie $O^{-1/2}$ à $O^{+1/2}$ via l'équation B.23

$$O_{i,i'} = \sum_1 U_{i,1} Z_1 U_{1,i'}^\dagger \quad (\text{B.39})$$

$$O_{i,i'}^{-1/2} = \sum_1 U_{i,1} Z_1^{-1/2} U_{1,i'}^\dagger \quad (\text{B.40})$$

$$O_{i,i'}^{+1/2} = \sum_1 U_{i,1} Z_1^{+1/2} U_{1,i'}^\dagger \quad (\text{B.41})$$

Les termes U et Z sont stockés afin de d'être utilisés dans l'équation B.36, on peut donc facilement calculer $O^{+1/2}$.

B.5 Calcul des forces en DFT+U

Dans ABINIT et grâce à l'approximation locale PAW, le calcul des forces interatomiques et du potentiel passent par le calcul d'un seul terme qui est utilisé pour les deux formulations. On calcule un terme $D_{i,j}^U$ (équation 8 de la référence [37]) qui contient toute l'information. Une implémentation complète du potentiel, prenant en compte la dérivée de l'overlap, fournira donc ce $D_{i,j}^U$ qui sera utilisé pour évaluer les forces interatomiques.

Annexe C

Approximation du shell folding

À partir d'un double comptage FLL et en prenant $J = 0$, il est possible d'écrire l'énergie E_U telle que

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq i'} n_i n_{i'} - \frac{U}{2} N_i (N_i - 1) \quad (\text{C.1})$$

avec n_i une matrice d'occupation diagonale et $N_i = \sum_i n_i$.

Prenons un système constitué de 2 orbitales, une f , une p . On note respectivement n_f et n_p les matrices d'occupation locales de ces orbitales, ainsi que $N_f = \sum_f n_f$ le nombre total d'électrons f , $N_p = \sum_p n_p$ le nombre total d'électrons p et $N = N_f + N_p$. On prend en compte l'interaction effective entre électrons f , notée U_{ff} , celle entre électrons p , notée U_{pp} et l'interaction inter-orbitale U_{fp} .

Ainsi le terme d'énergie E_U pour ces trois orbitales venant du Hamiltonien 4.40 est

$$E_U = E_{U_{ff}} + E_{U_{pp}} + E_{U_{fp}} \quad (\text{C.2})$$

avec

$$E_{U_{ff}} = \frac{U_{ff}}{2} \sum_{f \neq f'} n_f n_{f'} - \frac{U}{2} N_f (N_f - 1) = \frac{U_{ff}}{2} \sum_f (n_f - n_f^2) \quad (\text{C.3})$$

$$E_{U_{pp}} = \frac{U_{pp}}{2} \sum_{p \neq p'} n_p n_{p'} - \frac{U}{2} N_p (N_p - 1) = \frac{U_{pp}}{2} \sum_p (n_p - n_p^2) \quad (\text{C.4})$$

$$E_{U_{fp}} = U_{fp} \sum_{fp} n_f n_p = U_{fp} N_f N_p \quad (\text{C.5})$$

Au total on peut donc écrire que

$$E_U = E_{U_{ff}} + E_{U_{pp}} + U_{fp} N_f N_p \quad (\text{C.6})$$

L'approximation du shell folding propose d'ignorer $E_{U_{fp}}$ mais de remplacer U_{ff} et U_{pp} par $\tilde{U}_{ff} = U_{ff} - U_{fp}$ et $\tilde{U}_{pp} = U_{pp} - U_{fp}$. Ainsi le terme d'énergie shell folding s'écrit

$$E_U^{\text{SF}} = E_{\tilde{U}_{ff}} + E_{\tilde{U}_{pp}} \quad (\text{C.7})$$

avec

$$E_{\tilde{U}_{ff}} = \frac{U_{ff} - U_{fp}}{2} \sum_f (n_f - n_f^2) = E_{U_{ff}} - \frac{U_{fp}}{2} \sum_f (n_f - n_f^2) \quad (\text{C.8})$$

$$E_{\tilde{U}_{pp}} = \frac{U_{pp} - U_{fp}}{2} \sum_p (n_p - n_p^2) = E_{U_{pp}} - \frac{U_{fp}}{2} \sum_p (n_p - n_p^2) \quad (\text{C.9})$$

Afin de quantifier l'erreur de l'approximation, on écrit la différence entre le terme d'énergie totale et l'énergie shell folding

$$E_U - E_U^{\text{SF}} = U_{fp} N_f N_p + \frac{U_{fp}}{2} \sum_f (n_f - n_f^2) + \frac{U_{fp}}{2} \sum_p (n_p - n_p^2) \quad (\text{C.10})$$

Ce terme vient du double comptage ajouté en DFT+ U . Afin de l'annuler, il serait possible de considérer \tilde{U}_{ff} et \tilde{U}_{pp} pour calculer la partie E_{ee} mais U_{ff} et U_{pp} pour la partie double comptage.

Annexe D

Implémentation de la cRPA dans ABINIT

Cette annexe présente les différents mots clés utilisés dans la nouvelle implémentation de la cRPA dans ABINIT. Dans ABINIT, un calcul de cRPA se déroule en 3 étapes :

- Calcul des fonctions de Wannier à partir des fonctions d’ondes¹ ;
- calcul de la polarisabilité χ_0^r (éq. 4.23) ;
- calcul de W_r (éq. 4.29 et éq. 4.30) et projection de W_r sur la base des fonctions de Wannier (eq. 4.34).

Ces étapes sont séparées dans ABINIT dans trois “dataset” distincts. Détaillons ici les mots clés nécessaires dans les trois datasets.

D.1 Calcul des fonctions de Wannier

Au préalable, les fonctions de Wannier utilisées par la cRPA étaient calculées en détournant l’utilisation des routines de la DFT+DMFT. Une partie du travail a donc été de modifier et d’adapter des routines dédiée au calcul des fonctions de Wannier pour pouvoir les utiliser en cRPA.

Afin de calculer des fonctions de Wannier, il est nécessaire d’avoir au préalable calculé des fonctions d’ondes, avec n’importe quelle méthode disponible dans ABINIT.

Il faut ensuite activer ce calcul en ajoutant dans le 1^{er} dataset

```
plowan_compute 1 #Calcul des fonctions de Wannier
```

Il faut ensuite définir calcul sur quel(s) atome(s) et quelle(s) orbitale(s) on souhaite calculer les fonctions de Wannier. On ajoute donc les mots clés suivants :

```
plowan_natom 1 #Nombre d'atomes  
plowan_iatom 1 #Indice des atomes  
plowan_nbl 1 #Nombre d'orbitales  
plowan_lcalc 3 #Indice des orbitales (3->f)  
plowan_projcalc 7 #Indice du projecteur PAW
```

1. Ces fonctions d’ondes peuvent être calculées en DFT ou en DFT+U

Enfin, il est nécessaire de définir les bandes de Kohn et Sham utilisées :

```
plowan_bandi 5 #Première bande
plowan_bandf 15 #Dernière bande
```

On peut noter que la définition des fonctions de Wannier nécessite l'ajout du mot clé `plowan_projcalc`. Celui-ci indique quel projecteur PAW utilisé pour le calcul des fonctions de Wannier (quel $\phi^{m,l}$ dans l'équation 3.20). Afin de choisir, il est nécessaire de regarder le fichier contenant les données PAW afin de sélectionner le bon projecteur.

D.1.1 Exemple du calcul des fonctions de Wannier f pour du cérium

Pour le cérium, si l'on calcule des fonctions uniquement de type f , on aura un seul atome et une seule orbitale d'indice 3.

```
plowan_compute 1 #Calcul des fonctions de Wannier
plowan_natom 1 #Nombre d'atomes
plowan_iatom 1 #Indice des atomes
plowan_nbl 1 #Nombre d'orbitales
plowan_lcalc 3 #Indice des orbitales (3->f)
plowan_projcalc 7 #Indice du projecteur PAW
plowan_bandi 5 #Première bande
plowan_bandf 15 #Dernière bande
```

D.1.2 Exemple du calcul des fonctions de Wannier dp pour NiO

Dans le cas de NiO on calcule les fonctions de Wannier pour 2 atomes différents, en ne considérant qu'une seule orbitale par atome (d pour Ni et p pour O). On utilise pour cela les bandes contenant la majeure partie des électrons d et p à savoir les bandes 6 à 13 (voir figure 5.1).

```
plowan_compute 1 #Calcul des fonctions de Wannier
plowan_natom 2 #Nombre d'atomes
plowan_iatom 1 2 #Indice des atomes (1->Ni, 2->O)
plowan_nbl 1 1 #Nombre d'orbitales (Ni->1, O->1)
plowan_lcalc 2 1 #Indice des orbitales (2->d, 1->p)
plowan_projcalc 5 3 #Indice du projecteur PAW
plowan_bandi 6 #Première bande
plowan_bandf 13 #Dernière bande
```

D.1.3 Exemple du calcul des fonctions de Wannier fp pour UO_2

Enfin pour de l' UO_2 , on aura deux types d'atomes différents mais bien trois atomes à considérer, un uranium et deux oxygène. Ici encore on sélectionne les bandes qui

concentre la majeure partie de l'occupation fp (voir figure 5.3).

```

plowan_compute 1 #Calcul des fonctions de Wannier
plowan_natom 3 #Nombre d'atomes
plowan_iatom 1 2 3 #Indice des atomes (1->U, 2->O, 3->O)
plowan_nbl 1 1 1 #Nombre d'orbitales (U->1, O->1, O->1)
plowan_lcalc 3 1 1 #Indice des orbitales (3->f, 1->p, 1->p)
plowan_projcalc 5 3 3 #Indice du projecteur PAW
plowan_bandi 5 #Première bande
plowan_bandf 31 #Dernière bande

```

Une fois ces fonctions de Wannier calculées, on écrit un fichier `data.plowann` contenant la valeur des termes $\langle W_{\mathbf{k},m}^{\mathbf{R},l} | \psi_{\mathbf{k},n}^\sigma \rangle$ pour tous les atomes (\mathbf{R}), orbitales (l), projection du moment magnétique (m), point- \mathbf{k} (\mathbf{k}) et bandes (n) considérés.

L'ensemble des routines relatives au calcul et à l'utilisation des fonctions des Wannier sont regroupées dans le module `m_plowannier`, situé dans le dossier `src/70_gw` de l'arborescence du projet ABINIT.

D.2 Calcul de la polarisabilité

D.2.1 Utilisation du code

Afin de calculer la polarisabilité, il n'est nécessaire de fournir que deux paramètres :

- Le choix du modèle à utiliser pour retirer les transitions 4.4.1 ;
- la fenêtre de bandes (ou d'énergie) sur lesquelles appliquer ce modèle 4.4.3.

Ainsi on active le calcul de la polarisabilité contrainte en cRPA à l'aide du mot clé

```
ucrpa 1 #Activation de la cRPA
```

On précise les bandes sur lesquelles appliquer la cRPA en utilisant

```
ucrpa_bands 7 19 #Première et dernière bande pour la cRPA
```

L'utilisation de ces deux mots clés permet de faire un calcul de cRPA dans le modèle (a) (4.4.1) utilisant les bandes 7 à 19.

Le calcul de la polarisabilité est effectué dans les modules `m_chi0` et `m_chi0q0`.

D.2.2 Exemple dans le modèle(b)

Le modèle (b) faisant intervenir les fonctions de Wannier, on active la lecture de celles-ci à partir du fichier `data.plowann`, avec le mot clé `plowan_compute 10`.

```

ucrpa 2 #Activation de la cRPA, modèle (b)
ucrpa_bands 7 19 #Première et dernière bande pour la cRPA
plowan_compute 10 #Lecture des fonctions de Wannier

```

À noter que dans un modèle (b), la définition de `ucrpa_bands` est en général la même que celle de `plowan_bandi` et `plowan_bandf` définis au *dataset* précédent (partie D.1).

D.2.3 Exemple utilisant une fenêtre d'énergie

```
ucrpa 1          #Activation de la cRPA
ucrpa_window -5 5 eV #Fenêtre d'énergie pour la cRPA
```

Dans le modèle utilisant une fenêtre d'énergie², toutes les transitions sont retirées au sein de cette fenêtre. On utilise alors `ucrpa 1`.

D.3 Calcul de la matrice d'interaction U

La dernière étape du calcul ne fait plus intervenir de paramètres spécifiques. Il suffit pour ce calcul d'avoir les fonctions d'ondes, l'écrantage contraint du *dataset* précédent ainsi que les fonctions de Wannier.

```
ucrpa 1          #Utilisation de la cRPA3
plowan_compute 10 #Lecture des fonctions de Wannier
```

Le calcul de la matrice d'interaction se fait en deux parties, d'abord le calcul des matrices $M_{m,m'}^{\mathbf{R},\mathbf{R}',l,l',\sigma}(\mathbf{G},\mathbf{q})$ (voir partie 4.6.3 est effectué dans le module `m_prep_calc_crpa`, puis la projection de ces matrices sur les orbitales concernées est faite dans le module `m_calc_crpa`.

D.4 Spécificités de l'implémentation

D.4.1 Parallélisme des structures de données

Du fait de l'utilisation de structures de données fortement typées, les outils de parallélisme usuelles utilisés dans ABINIT n'ont pas pu être utilisés. Afin de faciliter l'implémentation, les différentes structures de données ne sont pas partagées en mémoire, il est donc nécessaire à la fin d'une portion parallèle du code d'effectuer une réduction sur ces quantités.

En particulier, les $M_{m,m'}^{\mathbf{R},\mathbf{R}',l,l',\sigma}(\mathbf{G},\mathbf{q})$ sont calculés parallèlement sur les différents vecteurs \mathbf{q} , mais leurs structures de données ne permet pas d'utiliser la routine de réduction MPI usuel. Nous passons donc par la création d'un buffer temporaire à une dimension, qui est réduit sur les différents processus, afin de repeupler la structure de donnée initiale. Cette technique de création d'un buffer temporaire pour la réduction est utilisée dans plusieurs portions du code et présente l'inconvénient d'une forte empreinte mémoire.

D.4.2 Optimisation et compilation

Au moment de fusionner cette nouvelle version de la cRPA avec la branche principale d'ABINIT, il a été constaté que certaines version du compilateur intel pour For-

2. Attention, dans ABINIT, l'unité par défaut pour une énergie est le Hartree et non l'eV, il faut donc le préciser.

3. On peut aussi utiliser `ucrpa 2`

tran⁴ passait un temps anormalement long dans l'optimisation des routines contenant les structures de données.

Après une réécriture de certaines routines, le problème étant encore présent, nous avons choisis de rajouter un mot clé dans le système de compilation d'ABINIT, ainsi que des directives de pré-compilation pour `ifort` permettant de désactiver l'optimisation des routines cRPA.

Bien qu'imparfaite, cette solution permet aux utilisateurs d'ABINIT ne souhaitant pas utiliser intensivement la cRPA de compiler ABINIT de manière efficace, et aux utilisateurs confirmés souhaitant utiliser la cRPA d'optimiser ces routines et donc d'accélérer les calculs, au prix d'une compilation plus longue.

D.4.3 Tests automatiques et tutoriaux

Lors de l'ajout d'une nouvelle fonctionnalité dans ABINIT, il est nécessaire de s'assurer que cet ajout ne casse pas d'anciennes fonctionnalités. Pour cela, des fichiers d'entrées qui utilisent différents aspects du code sont utilisés et le résultat est comparé à une référence. L'infrastructure de l'organisation d'ABINIT permet de tester automatiquement sur un ensemble de machines avec des architectures matérielles et logicielles différentes. Avec l'ajout de la nouvelle implémentation de la cRPA, il a donc fallu s'assurer que nous reproduisons les résultats de l'ancienne implémentation. Nous avons en conséquence adapté les fichiers d'entrées qui testaient l'ancienne implémentation aux nouveaux mots clés.

En plus de ces tests, ABINIT est réputé pour la qualité de ces tutoriaux. Un tutoriel sur les calculs de cRPA présentait l'ancienne implémentation. Ce tutoriel a été adapté à la nouvelle implémentation. Cette nouvelle version du tutoriel est présente dans la dernière version du projet ABINIT, mais pas encore disponible sur le site internet.

4. En particulier les versions antérieures à `ifort 19`.

Titre : Études des interactions électroniques effectives dans les solides fortement corrélés

Mots clés : corrélations, DFT, DMFT

Résumé :

La résolution du problème à N -corps quantique est un problème dont la taille augmente factoriellement avec le nombre d'éléments. Afin de traiter les solides, la DFT utilise des approximations afin de réduire la complexité du problème. Cependant, certains matériaux présentent des propriétés qui ne sont pas décrites correctement par ces approximations. Cela est dû à la présence de fortes corrélations, mal prises en compte par les approximations standards de la DFT.

Différentes méthodes ont été développées afin de traiter ces fortes corrélations. Certaines de ces méthodes (DFT+ U et DFT+DMFT) proposent de calculer exactement les interactions électroniques entre les électrons du système qui présentent les corrélations les plus importantes. Ces méthodes nécessitent pour cela de connaître la va-

leur de l'interaction effective entre électrons corrélés. On utilise la cRPA, qui prend en compte les effets d'écrantage dans les matériaux afin de calculer la valeur des interactions effectives.

Nous mettons en place une nouvelle implémentation de la cRPA permettant de calculer les interactions effectives au sein de plusieurs orbitales corrélées par système. Cette implémentation est ensuite testée par rapport à des résultats de la littérature. Enfin, le calcul d'interactions effectives auto-cohérentes en DFT+ U /cRPA nous pousse à évaluer la pertinence de la prise en compte des corrélations sur les orbitales p des oxygènes dans les oxydes. On montre l'importance du choix des orbitales corrélées utilisées en DFT+ U et nous proposons sur la base d'arguments physiques, l'utilisation de fonctions de Wannier.

Title : Study of Effective Electronic Interactions in Strongly Correlated Solids

Keywords : correlations, DFT, DMFT

Abstract :

The many body quantum problem size grows factorially with respect to the number of elements. In order to treat solids, the DFT uses approximations to reduce the complexity of the problem. However, some materials present properties that are not correctly described by these approximations. This is due to the presence of strong correlations, which are not well taken into account by the standard approximations of DFT.

Different methods have been developed to deal with these strong correlations. Some of these methods (DFT+ U and DFT+DMFT) propose to calculate exactly the electronic interactions between the electrons of the system which present the most important correlations. These methods require to

know the value of the effective interaction between correlated electrons. We use the cRPA, which takes into account the screening effects in materials, to calculate the value of effective interactions.

We set up a new implementation of the cRPA allowing to calculate the effective interactions within several correlated orbitals per system. This implementation is then tested against results from the literature. Finally, the calculation of self-consistent effective interactions in DFT+ U /cRPA, leads us to evaluate the relevance of taking into account the correlations on the p -orbitals of the oxygens in the oxides. We show the importance of the choice of correlated orbitals used in DFT+ U and we propose, on a physical basis, to use Wannier functions.