

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année : 2017

THÈSE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

ETUDE ET MODELISATION DE L'ANISOTROPIE DES PEROVSKITES ET DES NANOPARTICULES MAGNETIQUES

Option : Physique des matériaux

Par
Mohamed Amine Tag

DIRECTEUR DE THÈSE : Samir Khène Prof U. ANNABA

Devant le jury

PRESIDENT: Hocine Meradji Prof U. ANNABA

EXAMINATEUR : Abdelmalek Boumaali Prof U. TEBESSA

EXAMINATEUR : Nouari Rouag M.C.A U. TEBESSA

EXAMINATEUR : Abdesselam Bouguerra M.C.A U. SOUK AHRAS

Résumé

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales et élastiques des pérovskites cubiques LaAlO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , LaTiO_3 et LaCrO_3 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou simplement DFT) et les pseudo-potentiels (PP), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou simplement GGA). Nous avons également utilisé l'approximation de Green et du potentiel écranté (Green and Screened Potential ou simplement GW) pour étudier les propriétés électroniques de ces pérovskites. Des algorithmes et des programmes en C/C++ ont été développés pour réduire le nombre des diagrammes de Feynman qui sont très utilisés pour simplifier et calculer la Self-énergie pendant l'exécution de la procédure de l'approximation GW. Ces diagrammes peuvent être illustrés par Mathematica en utilisant un code simple. De plus, nous avons également proposé un algorithme pour calculer les intégrales curvilignes en utilisant les arbres couvrant à la place du calcul traditionnel de ces intégrales concernant la Self-énergie. Cette méthode réduit le temps d'exécution de l'approximation de GW. Nos résultats trouvés concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques sont en bon accord avec ceux qui sont obtenus expérimentalement.

Mots clé : DFT, MBPT, GWA, pérovskites ABO_3 , PP, énergie de gap.

Abstract

In this work, we have calculated structural and elastic properties of cubic perovskites LaAlO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , LaTiO_3 and LaCrO_3 using the density functional theory (DFT) and pseudopotentials (PP), by studying the exchange and correlation energy by the generalized gradient approximation (GGA). We have also used the Green and Screened Potential (GW) to study electronic properties of these perovskites. We have developed algorithms and programs in C/C++ to reduce the number of Feynman diagrams that are heavily used to simplify and evaluate the Self-energy during the GW approximation procedure. These diagrams can be illustrated by Mathematica using our simple code. We have also developed an algorithm to calculate contours integrals using the spanning trees instead of the traditional computation of these integrals. This method reduces the execution time of the GW approximation. The results of our study of structural, elastic and electronic properties are in good agreement with experimental values available in the literature.

Key words: DFT, MBPT, GWA, perovskites ABO_3 , PP, gap energy.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بحساب الخصائص البنيوية و الخصائص المرنة للبيروفسكيتات المكعبة LaAlO_3 ، LaTiO_3 و LaCrO_3 باستخدام النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) و الكمونات المساعدة (PP)، حيث تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA). استخدمنا أيضا تقريب قرين-الكمون المصور (GW) لدراسة الخصائص الإلكترونية لهذه البيروفسكيتات. و قمنا كذلك بتطوير خوارزميات وبرامج في ++C/C لتقليل عدد مخططات فينمان التي تستخدم بشكل كبير لتبسيط وحساب الطاقة الذاتية أثناء إجراء التقريب GW. هذه المخططات يمكن تمثيلها عن طريق ماثماتيكا باستخدام برنامج بسيط كتبناه بواسطة هذه اللغة. كما اقترحنا خوارزمية لحساب التكاملات العقدية باستغلال الأشجار الممتدة بدلا من الحساب التقليدي لهذه التكاملات، وهذه الطريقة تقلل من وقت تنفيذ تقريب GW. نتائج دراستنا للخصائص البنيوية و المرنة والالكترونية تتوافق بشكل جيد مع القيم التجريبية المتاحة في الدراسات المعروفة في هذا المجال.

الكلمات المفتاحية: النظرية الوظيفية للكثافة، نظرية الاضطرابات للأجسام المتعددة، نموذج قرين-الكمون المصور، بيروفسكيت ABO_3 ، طاقة الحد.

Remerciements

Avant tout, louange et gratitude à ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé, la force et la patience qu'il nous a donné pour l'accomplissement de ce travail et l'atteinte de cet objectif.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse monsieur Samir Khène, professeur à l'université d'Annaba, d'avoir eu la gentillesse de diriger ce travail de recherche et de m'avoir bien guidé par ses nombreux conseils.

Je remercie monsieur le professeur Hocine Meradji qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à monsieur le professeur Abdelmalek Boumaali de l'université de Tébessa pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes très sincères remerciements à monsieur Nouari Rouag maître de conférences à l'université de Tébessa d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de participer à ce jury.

J'exprime également toute ma gratitude à monsieur Abdesselam Bouguerra, maître de conférences à l'université de Souk Ahras d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens également à remercier aussi toutes les personnes du laboratoire LPAT ou d'ailleurs qui de près ou de loin ont contribué à l'aboutissement de cette thèse (Abdelhamid Ferdi, Mohammed Fareh,...).

Enfin, je présente mes vifs remerciements à mes parents ainsi qu'à toute ma famille pour leurs encouragements et leurs soutiens.

TABLE DES MATIERES

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Généralités sur la structure des pérovskites	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Description de la structure	4
I.3. Facteur de tolérance de Goldschmidt.....	5
I.4. Applications	9
I.5. Références.....	11
Chapitre II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	13
II.1. Introduction	13
II.2. Equation de Schrödinger et problème à plusieurs corps.....	13
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	15
II.2.2. Densité électronique	17
II.2.3. Modèle de Thomas-Fermi.....	17
II.3. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	19
II.4. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	21
II.5. Equations de Kohn-Sham	21
II.6. Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	24
II.6.1. Approximation de la densité locale (LDA)	25
II.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	26
II.6.3. Au-delà de l'approximation du gradient généralisé, l'échelle de Jacob	26
II.7. Implémentations pratiques de la DFT.....	27
II.7.1. Panorama des principaux choix d'implémentation.....	27
II.7.2. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	28
II.7.3. Méthode des pseudopotentiels.....	31
II.8. Référence	35

Chapitre III. Théorie des perturbations à N-corps (MBPT)	37
III.1. Introduction	37
III.2. Seconde quantification	37
III.3. Théorie de perturbation	40
III.3.1. Théorème de Wick	41
III.3.2. Représentation de Hugenholtz.....	42
III.3.3. Méthode de Gaudin	44
III.3.4. Diagrammes connectés et déconnectés	45
III.3.5. Potentiel grand canonique	45
III.3.6. Diagrammes essentiellement distincts	45
III.4. Algorithme pour les diagrammes de Hugenholtz.....	46
III.4.1. Cycles	47
III.4.2. Etapes de l'algorithme.....	48
III.4.3. Description du programme.....	49
III.4.4. Résultats	50
III.5. Diagrammes réductibles et irréductibles	53
III.6. Equation de Dyson	56
III.7. Représentation de Lehmann	58
III.8. Equations de Hedin	60
III.9. L'approximation GW	62
III.10. Méthode de calcul du gap dans l'approximation GW	64
III.10.1. Génération de la structure électronique Kohn Sham.....	64
III.10.2. Génération de la matrice diélectrique.....	64
III.10.3. Calcul de Gap	64
III.11. Méthode d'intégration	65
III.12. Algorithme pour évaluer les diagrammes	70
III.13. Détails techniques.....	70

III.14. Références	72
Chapitre VI. Résultats et discussions	74
VI.1. Introduction	74
VI.2. Méthode de calcul	74
VI.3. Propriétés structurales et élastiques	75
VI.4. Propriétés électroniques	79
VI.4.1. Méthode et paramètres de calcul.....	79
VI.5. Références.....	81
Conclusion générale	85
Annexes	87

Liste des figures

Chapitre I

Fig. I.1. Les deux façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique. (a) positions d'atomes avec B situé au centre du cube ; (b) polyèdre de coordination octaédrique BO_6 ; (c) positions d'atomes avec A situé au centre du cube ; (d) structure de polyèdre octaédrique BO_6 ; (e) cavité cuboctaédrique ; (f) cavité octaédrique..... 8

Chapitre II

Fig. II.1. Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham 24

Fig. II.2. Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons φ_{ret} du potentiel de coeur $[v(r)]$ par une pseudo-fonction d'onde φ_{psr} et un pseudo-potentiel v_{pr} , respectivement. Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'ortho-normalisation permettant ainsi de traiter les pseudo-fonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles [22]. 33

Chapitre III

Fig. III.1. Les diagrammes au second ordre de Goldstone direct (a), d'échange (b) et Hugenholtz (c). 43

Fig. III.2. Représentation des contractions 43

Fig. III.3. Dédoublage de la ligne d'interaction I 44

Fig. III.4. Exemple de diagramme déconnecté (a) et connecté (b) 45

Fig. III.5. Exemple des diagrammes équivalents 46

Fig. III.6. Les diagrammes essentiels avec ces poids de potentiel grand canonique pour l'ordre $n = 4$ 53

Fig. III.7. Exemple de diagramme réductible (a) et irréductible (b) 54

Fig. III.8. Exemple de classe des diagrammes 54

Fig. III.9. Représentation graphique de l'équation de Dyson, le trait gras représente la fonction de Green avec interaction G , et le trait fin représente la fonction de Green sans interaction G_0 56

Fig. III.10. Position des pôles de la fonction de Green dans le plan des fréquences complexe 60

Fig. III.11. La solution auto cohérente de différentes grandeurs physique Σ, G, χ, W et Γ 61

Fig. III.12. Le principe de calcul de l'énergies quasiparticule dans l'approximation GW. 65

Fig. III.13. Exemple de diagramme du 4 ^{ème} ordre.....	66
Fig. III.14. Les arbres couvrants possible pour le diagramme Γ	67
Fig. III.15. Exemple de trois dénominateurs	68

Chapitre IV

Fig. IV.1. Variations de l'énergie totale en fonction du paramètre élémentaire pour des différentes pérovskites (4.1).....	78
Fig. IV.2. Les points de haute symétrie pour une structure cubique	79

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ioniques. Rayons ioniques pris dans Ref. [7].	6
Tableau I.2. Quelques composés pérovskites et leurs facteurs de tolérance (calculés selon le site [8]).	7
Tableau I.3. Quelques applications des matériaux pérovskites.	10

Chapitre II

Tableau II.1. Principaux choix d'implémentation concernant le potentiel, le traitement de l'échange-corrélation et la base dans le cadre de la DFT.	28
--	----

Chapitre III

Tableau III.1. Nombre total de diagrammes de type Hugenholtz sous vide connecté et essentiellement distincts (m : minute, s : seconde).	52
Tableau III.2. Nombre total de diagrammes de Self-énergie.	57

Chapitre IV

Tableau IV.1. Propriétés structurales et élastiques des pérovskites cubiques (4.1), a : constante du réseau ; B : module de compression ; A : facteur d'anisotropie élastique.	77
Tableau IV.2. Largeur de la bande interdite des pérovskites cubiques (4.1).	80

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les oxydes complexes de structure pérovskite ABO_3 forment une gamme de composés, qui ont été utilisés dans plusieurs domaines technologiques, et ce depuis la découverte des propriétés ferroélectriques de l'oxyde $BaTiO_3$. A haute température, les pérovskites ont la même structure cubique. Mais à basse température, ils peuvent développer des distorsions structurales, qui peuvent être de type : magnétique, ferroélectrique, piézoélectrique, optique non linéaire, transition métal-isolant et supraconducteur. Chaque distorsion développe des propriétés propres à certaines applications (stockage d'énergie et de données, mémoire non volatile, DRAM, doubleurs de fréquences, sonars, condensateurs,). Les applications technologiques des oxydes pérovskites suscite un grand intérêt pour une meilleure connaissance de leurs propriétés physiques.

Le progrès effréné de l'outil informatique et la conception de nouveaux algorithmes, de plus en plus performants, ont contribué à l'élaboration des techniques permettant la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique. En effet, en appliquant des algorithmes utilisant les lois fondamentales de la mécanique quantique, il est possible de caractériser les propriétés de plusieurs matériaux.

La chimie quantique et la physique de la matière condensée font appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT). Aujourd'hui, cette théorie est la plus utilisée dans les calculs premiers principes (ab-initio). En effet, elle permet d'avoir un éventail d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux. La DFT apporte une nouvelle méthode de calcul quantique, alternative à celle de Hartree-Fock. Le formalisme DFT a comme intérêt principal la modélisation des systèmes physiques de dimensions relativement grandes (molécules de taille importante, cristallites) avec une bonne précision comparée à la méthode Hartree-Fock. Toutefois, ceci nécessite un effort numérique épuisable pour prendre en compte les corrélations électroniques. L'avantage de la DFT est la prise en considération de la corrélation électronique d'une façon directe au sein de son formalisme. Cet aspect est d'une importance aussi particulière pour traiter les oxydes pérovskites considérés dans cette étude. L'élaboration des bases de calcul appropriées au traitement des matériaux présente une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des oxydes pérovskites. Cette approche numérique permet une

Introduction générale

exploration plus précise des propriétés des matériaux, dans des conditions extrêmes, et ce en absence de données expérimentales.

Cette thèse est subdivisée en quatre chapitres. Le premier chapitre fait le tour des propriétés générales des oxydes pérovskites ABO_3 . Il présente une vue globale de ces matériaux. Le deuxième chapitre porte sur les bases de la théorie de DFT. Le troisième chapitre est consacré à la théorie de perturbation multi-corps (MBPT), ainsi l'implémentation numérique de la DFT à l'aide de MBPT dans le programme ABINIT a été présentée. Le dernier chapitre discute les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites. En fin, l'annexe présente les programmes que nous avons développés dans le cadre de cette thèse.

CHAPITRE I

Généralités sur la structure des péroyskites

Chapitre I. Généralités sur la structure des pérovskites

I.1. Introduction

La pérovskite est un minéral de titanate de calcium (CaTiO_3). Il prêle son nom à la classe des composés qui ont le même type de structure cristalline que CaTiO_3 , connue sous le nom de structure pérovskite. Le minéral a été découvert dans les montagnes de l'Oural en Russie par Gustav Rose en 1839 [22]. Les cristaux naturels ont une dureté de 5,5 à 6 sur l'échelle Mohs et une densité de 4000 à 4300 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Leurs couleurs varient du brun foncé au noir en raison des impuretés ; les cristaux purs sont clairs, leur indice de réfraction est d'environ 2,38. La structure cristalline de ce composé, initialement considérée comme cubique, s'est révélée par la suite orthorhombique.

La pérovskite a donné son nom à une famille de composés appelés pérovskites, qui ont une formule générale proche de ABO_3 . À l'heure actuelle, on connaît plusieurs centaines de composés qui adoptent la structure de la pérovskite. En fait, la pérovskite de structure $(\text{Fe}, \text{MgSiO}_3)$ (bridgmanite), est la plus abondante à l'intérieur de la Terre. Cette phase solide se forme à des profondeurs de 660 à 2900 km mais n'est stable qu'à des températures et à des pressions élevées.

Les pérovskites sont des composés ioniques simples, où A est habituellement un grand cation, B est généralement un cation de taille moyenne et O est un anion. Naturellement, la structure ionique globale doit être électriquement neutre. Si les charges sur les ions sont désignées par q_A , q_B et q_O , alors, on a :

$$q_A + q_B = -3q_O \quad (1.1)$$

Les combinaisons fréquemment rencontrées (mais pas exclusives) sont :

$$(q_A, q_B) = (1,5) ; \text{ par exemple, } \text{NaNbO}_3 ;$$

$$(q_A, q_B) = (2,4) ; \text{ par exemple, } \text{CaTiO}_3 ;$$

$$(q_A, q_B) = (3,3) ; \text{ par exemple, } \text{LaAlO}_3 ;$$

L'importance des pérovskites est apparue avec la découverte des propriétés diélectriques et ferroélectriques du titanate de baryum, BaTiO_3 , dans les années 40. Ce matériau a été utilisé

rapidement dans l'électronique sous forme de condensateurs et de transducteurs. Au cours des décennies qui ont suivi, des tentatives d'améliorer les propriétés de BaTiO_3 ont conduit à la synthèse de plusieurs phases de pérovskite. Rapidement, il s'est avéré que ces matériaux (ABO_3) possédaient des propriétés physiques et chimiques très utiles et beaucoup plus importantes que celles du BaTiO_3 .

I.2. Description de la structure

La structure pérovskite idéale est cubique de formule chimique ABO_3 , comme le montre la figure I.1 :

- L'atome A , un cation de grand rayon, avec une valence nominale variant entre +1 et +3, est un élément à caractère ionique (gros ion alcalin, ion alcalinoterreux ou ion de terre rare).
- L'atome B , un cation de rayon plus faible, avec une valence nominale variant entre +3 et +5, est un élément de transition à caractère plus covalent.
- L'atome de l'oxygène O , un anion O^{-2} .

La pérovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (groupe spatial n° 221 dans les tables cristallographiques internationales). Il existe deux manières de représenter la structure pérovskite ABO_3 qui dépendent de l'origine de la maille et des positions des ions. Le cation A se trouve au milieu de huit octaèdres d'oxygènes, appelé « cavité cuboctaédrique », avec douze oxygènes comme premiers voisins, et l'atome B a comme premiers voisins six oxygènes qui forment un octaèdre autour de lui, appelé « cavité octaédrique BO_6 ».

Les positions des atomes pour la première représentation (Fig I.1 (a,b,d)) sont données par la configuration suivante [21] :

- L'atome de cation A est situé sur les sommets des cubes (0.0,0.0,0.0) ;
- L'atome de cation B est situé sur les centres des cubes (0.5,0.5,0.5) ;
- L'atome de l'anion O est situé sur les centres des faces des cubes (0.5,0.5,0.0).

Par contre, les positions des atomes pour la deuxième représentation (Fig I.1 (c,e)) sont données par la configuration suivante :

- L'atome de cation B est situé sur les sommets des cubes (0.0,0.0,0.0);

- L'atome de cation A est situé dans les centres des cubes (0.5,0.5,0.5) ;
- L'atome de l'anion O est situé dans le milieu des côtes des cubes (0.5,0.0,0.0).

Lorsque la température varie, les transitions de phase des pérovskites sont bien connues. On peut citer le cas de titanate de baryum BaTiO_3 qui est cubique à haute température et qui devient quadratique puis orthorhombique et enfin rhomboédrique lorsque la température diminue [1].

I.3. Facteur de tolérance de Goldschmidt

La structure pérovskite ABO_3 est assez flexible, de telle sorte qu'elle se prête à une large gamme d'applications, selon le choix des positions des atomes A et B. La relation entre les longueurs A-O et B-O est d'un rôle très important dans la détermination des propriétés élastiques du matériau. La structure cubique idéale se caractérise par une distance de $a/2$ entre les ions B et O (a est le paramètre de la maille), tandis que la distance entre les ions A et O est $a/\sqrt{2}$, ce qui donne la relation entre les rayons de A et de B : $R_A + R_O = (R_B + R_O)\sqrt{2}$. Or, pour les composés pérovskites ABO_3 , cette égalité n'est pas toujours respectée. En 1926, Victor Moritz Goldschmidt [2] a proposé une idée sur la mesure de la stabilité structurale des pérovskites en fonction des distances interatomiques R_A, R_B et R_O par un facteur (dite par la suite facteur de tolérance) [21].

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.2)$$

Les structures pérovskites dépendent du facteur t . Ainsi, si le facteur t est proche de 1, les contraintes sont faibles et la symétrie est cubique. Pour $t > 1$, la liaison A-O est allongée et la symétrie est rhomboédrique, alors que pour $0.84 < t < 0.9$, la liaison A-O est retractsée et la structure est plutôt tétragonale ou orthorhombique.

Si $t < 0.84$, la structure pérovskite 3D est instable et on obtient alors des phases en couches de type LiNbO_3 . Le relâchement des contraintes induit des distorsions du réseau, notamment des rotations des octaèdres BO_6 , que l'on désignera par le mot anglais *tilting*. Afin de minimiser les contraintes, les octaèdres BO_6 tournent autour des axes cristallographiques de plus haute symétrie. Glazer [3,4] a réalisé une étude détaillée de la structure de quelques composés pérovskites, une autre étude structurale de ces composés a été menée par Woodward [5,6]. Les travaux de ces auteurs ont notamment permis de caractériser et classer les directions

des *tiltings* possibles selon une nomenclature qui prend en considération le nombre d'axes de rotation des octaèdres. Deux modes de brisure de symétrie sont à signaler : le premier est induit par une modification des directions du *tilting* des octaèdres BO_6 , le deuxième est dû à un déplacement des cations [22].

Une liste d'ions qui forment la plupart des pérovskites avec leurs rayons ioniques est donnée dans le Tableau I.1. Le Tableau I.2 présente quelques pérovskites et leurs facteurs de tolérance.

Tableau I.1. Les atomes les plus fréquents et leurs rayons ioniques qui forment la structure pérovskite [9,21].

Site du cation A	Rayon ionique (Å) pour O^{2-} [7]	Site du cation B	Rayon ionique (Å) pour O^{2-} [8]
Bi^{3+}	1.11	Ti^{4+}	0.605
Na^+	1.32	Nb^{5+}	0.64
Ca^{2+}	1.35	Fe^{3+}	0.645
Sr^{2+}	1.44	Ta^{5+}	0.68
Pb^{2+}	1.49	Zr^{4+}	0.72
Ba^{2+}	1.60	Sc^{3+}	0.73
K^+	1.60	Pb^{4+}	0.775

Tableau I.2. Le facteur de tolérance de quelques oxydes pérovskites [10,21]

oxyde pérovskite	Facteur de tolérance t
BiScO ₃	0.874
BiFeO ₃	0.913
SrZrO ₃	0.942
PbZrO ₃	0.943
CaTiO ₃	0.946
NaNbO ₃	0.972
PbTiO ₃	1.001
SrTiO ₃	1.001
BaTiO ₃	1.063
KTaO ₃	1.085
KNbO ₃	1.090

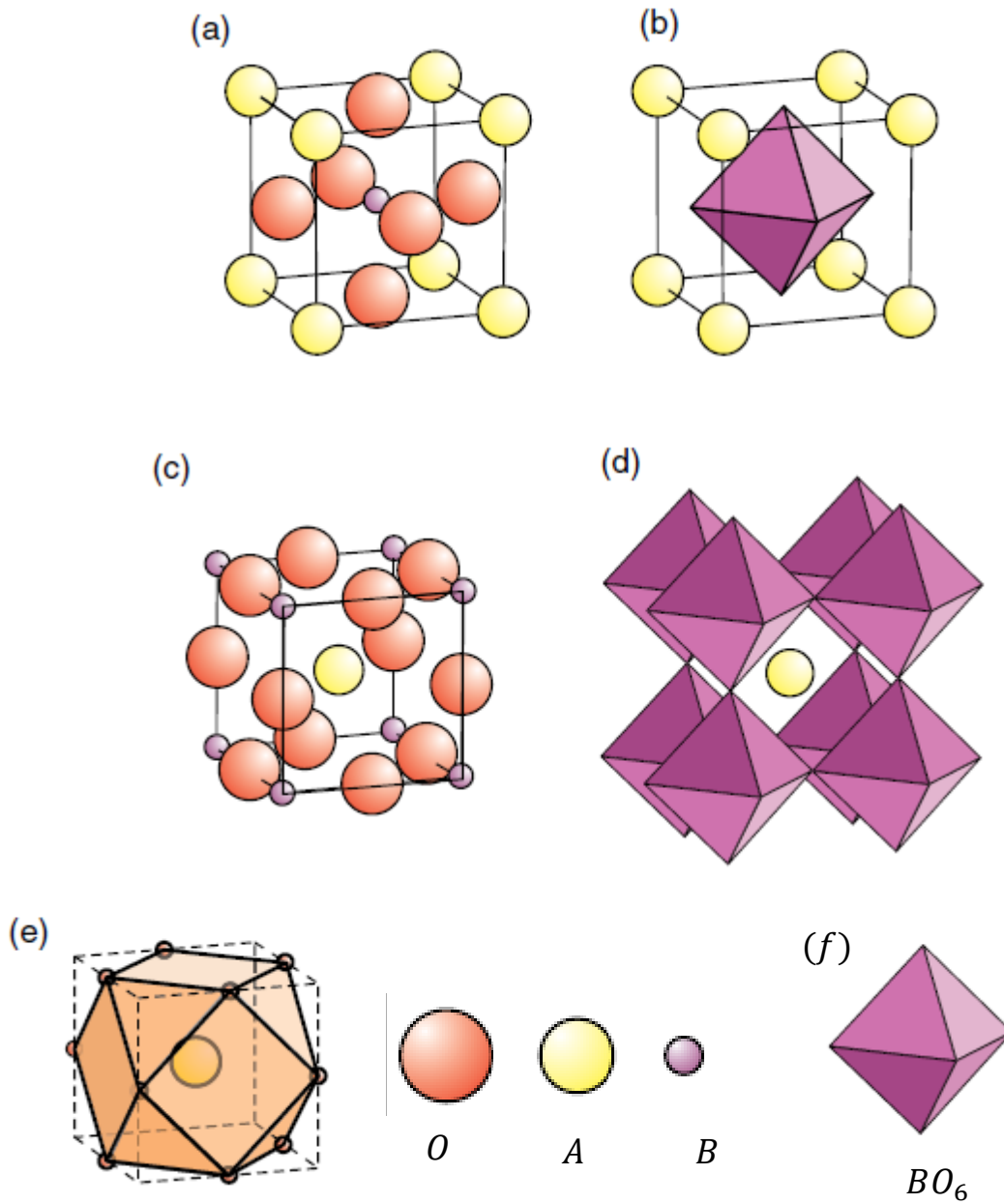


Fig. I.1. Les deux façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique. (a) positions d'atomes avec B situé au centre du cube ; (b) polyèdre de coordination octaédrique BO_6 ; (c) positions d'atomes avec A situé au centre du cube ; (d) structure de polyèdre octaédrique BO_6 ; (e) cavité cuboctaédrique ; (f) cavité octaédrique.

I.4. Applications

Les pérovskites ont une grande application dans le domaine de la microélectronique, en effet, ces composés présentent un coefficient piézoélectrique élevé et une bonne permittivité diélectrique [11-13], ils se caractérisent aussi par leur semi-conductivité [16], leur ferroélectricité [14,15], leur thermoélectricité [18] et leur activité catalytique [17].

Ces propriétés trouvent une large gamme d'applications technologiques dont, les sondes à oxygène à haute températures, les guides d'ondes optiques, les mémoires à accès sélectives dynamiques, les dispositifs d'onde acoustique de surface, les doubleurs de fréquence [19,20].

Dans le domaine de l'optoélectronique, les pérovskites sont utilisées en tant que diélectriques. Le Tableau I.3 donne quelques applications technologiques de ces composés.

Tableau I.3. Les applications connues pour les oxydes pérovskites [21].

Propriété		Applications
Pyroélectrique		Détecteurs thermiques Imageurs IR
Piézoélectricité	directe	Déformation → Champ électrique : Générateurs d'impulsion haute tension (allumage des gaz, briquets) Capteurs (accéléromètres, imageurs IR, télécommande, microphones, hydrophones)
	inverse	Champ électrique → Déformation : Transducteurs ultrasonores de puissance (nettoyage ultrasonore, projecteur sonar en acoustique sous-marine) Actuateurs Moteurs piézoélectriques (ultrasonore) Imprimante jet d'encre
	mixte	Capteur sonar Filtres électromécaniques
Ferroélectricité		Condensateurs Déphaseurs HF Filtres ultrasonores Transducteurs ultrasonores Mémoires non volatiles Diodes optiques Doubleurs Modulateurs
Antiferroélectricité		Transducteurs Condensateurs de stockage d'énergie

I.5. Références

- [1] G. Burns and A. M. Glazer, *Space groups for solid state scientists*, Academic Press, New York (1978).
- [2] V. M. Goldschmidt, *Die Naturwissenschaften* 21, 477-485 (1926).
- [3] A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* 28, 3384 (1972).
- [4] A. M. Glazer, *Acta Cryst. A* 31, 756 (1975).
- [5] P. Woodward, *Acta Cryst. B* 53, 32 (1997).
- [6] P. Woodward, *Acta Cryst. B* 53, 44 (1997).
- [7] W. Cochran, *Adv. Phys.* 9, 387 (1960).
- [8] D. M. Smyth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15, 329 (1985).
- [9] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B* 25, 925 (1969).
- [10] <http://www.me.utexas.edu/~benedekgroup/ToleranceFactorCalculator/#home>
- [11] R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hackenberger and S.-E. Park, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 40, 5999 (2001).
- [12] S. J. Zhang, R. Xia, C. A. Randall, T. R. Shrout, R. R. Duan, and R. F. Speyer, *J. Mater. Res.* 20, 2067 (2005).
- [13] S. J. Zhang, R. Xia, C. A. Randall, T. R. Shrout, R. R. Duan, and R. F. Speyer, *J. Mater. Res.* 20, 2067 (2005).
- [14] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Phys. Rev. Lett.* 52, 2289 (1984).
- [15] C. B. Samantaray, H. Sim, and H. Hwang, *Physica B* 351, 158 (2004).
- [16] H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, and W. R. Hosler, *Phys. Rev.* 134, A442 (1964).
- [17] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, and E. R. Pfeiffer, *Phys. Rev.*

163, 380 (1967).

[18] V. E. Henrich, Rep. Prog. Phys. 48, 1481 (1985).

[19] V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metals Oxides*, Cambridge University Press, New York (1994).

[20] E. Mete, R. Shaltaf, and S. Ellialtioglu, Phys. Rev. B 68, 035119 (2003).

[21] AMISI Safari, *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite*, Thèse de doctorat, Université de Liège (2013).

[22] BOUDALI Abdelkader, *Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques $LaAlO_3$ et $XTiO_3$ ($X = Ca, Sr, Bb$)*, Thèse de doctorat, Université d'Oran (2011).

CHAPITRE II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Chapitre II. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction

Depuis les années 1960, les sciences physiques faisaient appel au calcul numérique, actuellement, il permet d'explorer les propriétés structurales et électriques de la matière sans une connaissance expérimentale préalable des matériaux étudiés. Aujourd'hui, la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps ou TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory) sont considérées comme des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électriques, optiques et thermodynamiques de la matière, aussi bien en chimie quantique qu'en physique de la matière condensée. En 1927, Thomas [1] et Fermi [2] ont mené des travaux dont le but d'introduire la densité électronique dans l'étude des propriétés physique des matériaux. Néanmoins, le formalisme actuel sur lequel repose la méthode DFT n'est apparu qu'au milieu des années 1960, suite aux travaux de Hohenberg, Kohn et Sham [3].

Le but essentiel de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de déterminer la fonction d'onde multiélectronique et l'énergie d'un système quantique, en résolvant l'équation de Schrödinger numériquement sans connaître les valeurs expérimentales. L'idée principale de la théorie de DFT est de remplacer la fonction d'onde multi-électron qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules dans le système) par la densité électronique qui dépend de trois coordonnées spatiales ou la limite de six coordonnées si on considère les deux valeurs possibles des spins (up et down) pour décrire le système dans l'état magnétique ; c'est-à-dire, traiter facilement la fonction d'onde à la fois conceptuellement et mathématiquement.

La théorie de DFT a été développée pour la première fois dans le contexte de l'approximation de Born-Oppenheimer et la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger stationnaire ou indépendante du temps). Notons que cette théorie a été développée pour étudier le système quantique dépendante du temps (TDDFT) et par la suite au système relativiste. Les théories DFT et TDDFT sont également utilisées pour étudier l'état thermodynamique des fluides classique et quantique [27].

Ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Il permet tout d'abord d'indiquer les fondements théoriques (théorème de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham). Par ailleurs, cette présentation

donnera un aperçu des diverses approximations fondamentales (approximation de Born et Oppenheimer, les fonctionnelles d'échange-corrélation) et implémentation numérique que l'on doit sélectionner en vue de son utilisation d'un point de vue pratique, en particulier pour l'étude des réseaux cristallins.

II.2. Equation de Schrödinger et problème à plusieurs corps

En mécanique quantique, l'équation de Schrödinger [4] d'écrit l'état d'un système solide ou moléculaire de N électrons en présence de N_n noyaux interagissent entre eux. Dans le cas indépendant du temps, l'énergie et la fonction d'onde multiélectronique sont déterminés par l'équation :

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (2.1)$$

Avec

- H : L'opérateur hamiltonien non-relativiste total à plusieurs corps ;
- E : L'énergie du système ;
- Ψ : La fonction d'onde multiélectronique indépendante du temps des coordonnées électroniques et nucléaires ;
- $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$: Les coordonnées des électrons et/ou de leurs spins, et $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}$, les coordonnées des noyaux.

L'Hamiltonien de système s'écrit sous la forme suivante :

$$H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (2.2)$$

Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent la forme suivante :

$$T_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{(-i\hbar\nabla_{\alpha})^2}{M_{\alpha}} \quad (2.3)$$

$$T_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_i)^2}{m_i} \quad (2.4)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

$$V_{en} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2.6)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.7)$$

Où T_n et V_{nn} sont les opérateurs respectivement de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des noyaux ; T_e et V_{ee} sont les opérateurs d'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des électrons et V_{en} est l'opérateur de l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux. Z_α , M_α , m_i , et e représentent respectivement le nombre atomique de l'atome α , la masse de l'atome α , la masse de l'électron i et e le module de la charge de l'électron. Les opérateurs nabla $\nabla_\alpha = \partial/\partial\mathbf{R}_\alpha$, $\nabla_i = \partial/\partial\mathbf{r}_i$ représentent respectivement la dérivée partielle par rapport aux coordonnées cartésiennes de noyau α et de l'électron i .

On peut trouver les propriétés physiques d'un système quantique, en résolvant l'équation de Schrödinger. Cependant, le potentiel qui affecte chaque électron est imposé par les autres électrons du système. En effet, une mole de solide contient un très grand nombre d'électrons (de l'ordre de 10^{24}) qui interagissent dans les champs, électrique et magnétique produits par 10^{23} ions qui sont également en interaction entre eux. Donc, la résolution de l'équation de Schrödinger de ce système nécessite une fonction d'onde multiélectronique de plus de 10^{25} variables indépendantes. C'est-à-dire, qu'on est en situation d'incapacité de résoudre une telle équation, même en utilisant des puissants calculateurs, cela nous amène à appliquer quelques approximations [26].

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation appliquée dans la simplification de l'équation de Schrödinger (2.1) est l'approximation de Born-Oppenheimer [5]. Cette approximation offre la possibilité de traiter séparément les noyaux et les électrons de système, elle se base sur le fait que la masse d'un électron m_e est nettement inférieure à celle de noyau M_p ($m_e \approx 5 \times 10^{-4} M_p$). Ainsi, le mouvement des noyaux devient négligeable devant le mouvement des électrons, c'est-

à-dire que les noyaux sont considérés comme immobiles. Par conséquent, cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements électroniques et nucléaires de sorte que les variables nucléaires et électroniques puissent être séparées. La fonction d'onde multiélectronique totale du système étudié peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons, et d'une autre fonction d'onde décrivant les noyaux, c'est-à-dire :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (2.8)$$

Dans ce cas, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires figé (d'où $T_n = 0$). Donc le problème à $(N + N_n)$ corps a été réduit dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les N électrons, chargés négativement, et se déplaçant dans le potentiel des noyaux (considéré maintenant comme un potentiel externe). Les simplifications portées à cette approximation peuvent être considérées en évaluant les grandeurs contenues dans l'hamiltonien total du système (équation (2.2)) et le nouvel hamiltonien résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.9)$$

Avec

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (2.10)$$

Cette approximation est acceptable, étant donné que les termes négligés dans cette approximation sont inférieurs à 10^{-4} (le rapport entre la masse effective des électrons et celle des ions m_e/M_p).

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de réduire le nombre des variables de l'équation de Schrödinger, le Hamiltonien électronique (2.10) reste compliqué à cause du problème à N corps. De plus, on ne peut pas découpler la nouvelle fonction d'onde totale du système quantique étudié en termes d'une seule variable, en raison des interactions entre les électrons, c'est-à-dire que le problème reste encore compliqué. D'où la nécessité de l'utilisation d'approximations supplémentaires.

II.2.2. Densité électronique

En mécanique quantique, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique).

En physique statistique, et en particulier en chimie quantique, la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est une mesure de la probabilité d'un électron occupant un élément infinitésimal $d\mathbf{r}$ de l'espace entourant un point donné [27] :

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.11)$$

Les propriétés importantes de la densité électronique sont :

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r} \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= N \end{aligned} \quad (2.12)$$

On peut dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, elle est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que Ψ est définie dans l'espace des configurations à $3N$ dimensions.

II.2.3. Modèle de Thomas-Fermi

Le modèle de Thomas et Fermi (1927-1928) est une approximation semi-classique qui utilise la statistique de Fermi-Dirac pour décrire la densité électronique. Dans ce modèle, on suppose que le gaz d'électrons comme un gaz de Fermi, c'est-à-dire occupent des niveaux énergétiques caractérisés par de grands nombres quantiques, il donne une densité électronique $n(\mathbf{r})$ homogène et sphérique dans l'espace de phase. L'idée générale utilisée repose sur le fait que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux états électroniques (deux états de spin, up et down) dans chaque élément volumique h^3 de cet espace. Le remplissage d'une sphère uniforme de volume V_F et du rayon maximum p_F (dite sphère de Fermi) est comme suit [27] :

$$V_F = \frac{4}{3} \pi p_F^3(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

La densité électronique dans l'espace de phase est donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = 2 \frac{V_F}{h^3} = \frac{p_F^3(\mathbf{r})}{3\pi^2 \hbar^3} \quad (2.14)$$

L'énergie cinétique totale T_{TF} de ce système est obtenue directement par la résolution de l'équation (2.14) en p_F et la substitution dans l'énergie cinétique classique $\frac{p^2}{2m}$, ce qui conduit à représenter cette énergie comme une fonctionnelle de la densité électrique $n(\mathbf{r})$ (à l'unité atomique $m_e = \hbar = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$) :

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

Il est possible maintenant de calculer l'énergie totale E_{TF} de ce système en combinant la fonctionnelle de l'énergie cinétique totale (2.15) avec l'énergie de l'interaction directe électron-électron et l'énergie externe noyau-électron, ce qui conduit aussi à exprimer cette énergie en fonctionnelle de la densité électronique :

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

L'erreur de calcul de l'énergie selon le modèle de Thomas-Fermi (2.16) est importante, car ce modèle ne tient pas compte de l'énergie d'échange, ni de la corrélation électronique. Ce modèle nous donne l'idée d'inclure la densité électronique comme un fonctionnelle d'énergie.

Paul Dirac en 1930 [6] a introduit la fonctionnelle énergie d'échange. Néanmoins, le modèle de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécis pour la plupart des applications.

En 1935, Carl Von Weizsäcker a proposé une nouvelle écriture de la fonctionnelle de l'énergie cinétique qui tient compte du gradient de la densité électronique [7] :

$$T_W[n] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

Le modèle de Thomas-Fermi se limite particulièrement à l'étude des propriétés des éléments chimiques [8], il ne peut être généralisé à d'autres applications. En 1935, Sheldon [9] remarque l'instabilité du formalisme de Thomas-Fermi sur les molécules d'azote, alors que

Edward Teller montre en 1962 que le modèle de Thomas-Fermi est inapplicable dans la description de la liaison moléculaire [10].

II.3. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour tout système, le potentiel externe V_{ext} , et donc l'énergie totale E , est une fonction unique de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, c'est-à-dire $E = E[n(\mathbf{r})]$ [22,26].

L'état fondamental d'un système composé d'un gaz d'électrons et sa densité de charge correspondante sont déterminés par le potentiel externe agissant sur ces électrons. Hohenberg et Kohn [11] ont déjà démontré que toutes les grandeurs physiques relatives à ce système (à l'instar de l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe, en considérant la correspondance biunivoque existant entre la densité électronique de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$ et le potentiel externe V_{ext} . En d'autres termes, en connaissant la densité de l'état fondamental, nous pouvons déduire le potentiel externe, et une fois le potentiel externe connu, nous pouvons résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons et en fin tout savoir sur le système.

Le but général de la théorie de la fonctionnelle de la densité est d'exprimer l'énergie du système quantique comme une fonctionnelle de la densité électronique au lieu de la fonction d'onde multiélectronique. C'est-à-dire, la base de la théorie de DFT est que toutes les observables d'un système multiélectronique sont fonctionnelles uniques de la densité électronique. A titre d'exemple, le potentiel externe à un corps V_{ext} est le potentiel V_{en} . Ceci signifie que le potentiel total à un corps de ce système représente l'interaction d'un électron avec le réseau cristallin. D'après ce théorème, on peut maintenant déduire que l'énergie de l'état fondamental de ce système s'écrit comme une fonctionnelle unique de la densité électronique [22,26] :

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | T_e + V_{ee} + V_{ext} | \psi \rangle \quad (2.18)$$

La densité électronique exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de l'énergie totale du système $E[n(\mathbf{r})]$:

$$E_0 = \min E[n(\mathbf{r})] \quad (2.19)$$

Ce résultat est le premier théorème de Hohenberg et Kohn [11].

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, le nombre total d'électrons, N , peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. De plus, l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe V_{ext} . Ainsi, la valeur de l'état fondamental de toute observable O est une fonctionnelle unique de la densité électronique à l'état fondamental, c'est-à-dire, $O = O[n(\mathbf{r})]$. En général, la connaissance de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, détermine de façon unique, le hamiltonien de ce système, ce qui conduit à exprimer toute les observables :

$$n(\mathbf{r}) \Rightarrow H \Rightarrow |\psi[n(\mathbf{r})]\rangle \Rightarrow O[n(\mathbf{r})] = \langle \psi[n(\mathbf{r})] | O | \psi[n(\mathbf{r})] \rangle \quad (2.20)$$

Le théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes de la densité de spin up α et de la densité de spin down β :

$$E = E[n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})] \quad (2.21)$$

De plus, ce premier théorème de Hohenberg et Kohn exprime la fonctionnelle de l'énergie $E[n(\mathbf{r})]$ dans un potentiel externe donné $V_{ext}(\mathbf{r})$ selon l'égalité :

$$E[n(\mathbf{r})] = F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

Dans laquelle $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui n'est pas liée au potentiel externe, c'est-à-dire :

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle \quad (2.23)$$

II.4. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Auparavant, l'approche variationnel de Hartree-Fock utilisée pour une fonctionnelle de l'état propre, c'est-à-dire ($\frac{\partial E[\psi]}{\partial \psi} = 0$). Le même principe annoncé par le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [11] mais appliqué ici à une fonctionnelle de la densité électronique, ce qui signifie [26] :

$$\left. \frac{\partial E[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \right|_{n_0(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.24)$$

Ici $n_0(\mathbf{r})$ indique la densité électronique de système à l'état fondamental.

Cette théorie peut être énoncé comme suit :

Pour tout nombre N d'électrons donnés et un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, il existe une fonctionnelle générale de l'énergie, $E[n]$, en fonction de la densité électronique, $n(\mathbf{r})$. Cette énergie atteint sa valeur minimale lorsque la densité $n(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$ [22,26].

L'analyse menée par les deux théorèmes a permis de souligner le fait que la connaissance de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système quantique ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte.

II.5. Equations de Kohn-Sham

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [3] ont proposé une nouvelle méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe connue V_s . C'est-à-dire, exprimer la fonctionnelle de l'énergie totale $E_s[n]$ de Hohenberg et Kohn, par l'expression :

$$E_s[n] = T_s[n] + V_s \quad (2.25)$$

Avec, $T_s[n]$: l'énergie cinétique des électrons sans interaction.

Le potentiel externe de Sham $V_s[n]$ est défini comme la somme du potentiel externe V_{ext} ressenti par les électrons et potentiel d'interaction électron-électron U (Potentiel de Hartree) :

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (2.26)$$

Où $(T - T_s)$ est la correction à l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham.

Par l'analogie de l'équation de Schrödinger à une seule particule, on peut maintenant définir le hamiltonien mono-électronique du système et écrire les équations de Kohn-Sham qui peuvent être résolues de façon auto-cohérente [27] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

Les solutions des équations de Kohn-Sham (2.27) permettent de trouver les orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$, et ceci conduit à déterminer la densité électronique [27]:

$$n(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.28)$$

Le potentiel effectif mono-électronique de Sham $V_s(\mathbf{r})$ apparaissant dans l'équation (2.27) peut être exprimé sous la formule [27] :

$$V_s(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

Où,

$V_{ext}(\mathbf{r})$: Le potentiel externe des noyaux.

$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n_s(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$: Le potentiel de Hartree qui définit l'interaction coulombienne entre les électrons.

Le nouveau terme $V_{xc}(\mathbf{r})$, qui apparaît dans la dernière relation (2.29), est appelé le *potentiel d'échange-corrélation*, obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ par rapport à la densité $n(\mathbf{r})$.

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.30)$$

De plus, $V_{xc}(\mathbf{r})$, est uniquement fonction de la densité de charge $n(\mathbf{r})$. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange-corrélation approximée constitue la principale limitation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Les équations (2.27) doivent être résolues de façon auto-cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_s est obtenu pour lequel l'équation (2.27) et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel amélioré peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Cette approche est dit *self-consistent field* (ou *méthode du champ auto-cohérent*).

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham (2.27) est de l'ordre de N^3 , et cette approche implique que la théorie de DFT est beaucoup plus adoptée pour le traitement des systèmes plus complexe (molécules, solides) contrairement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

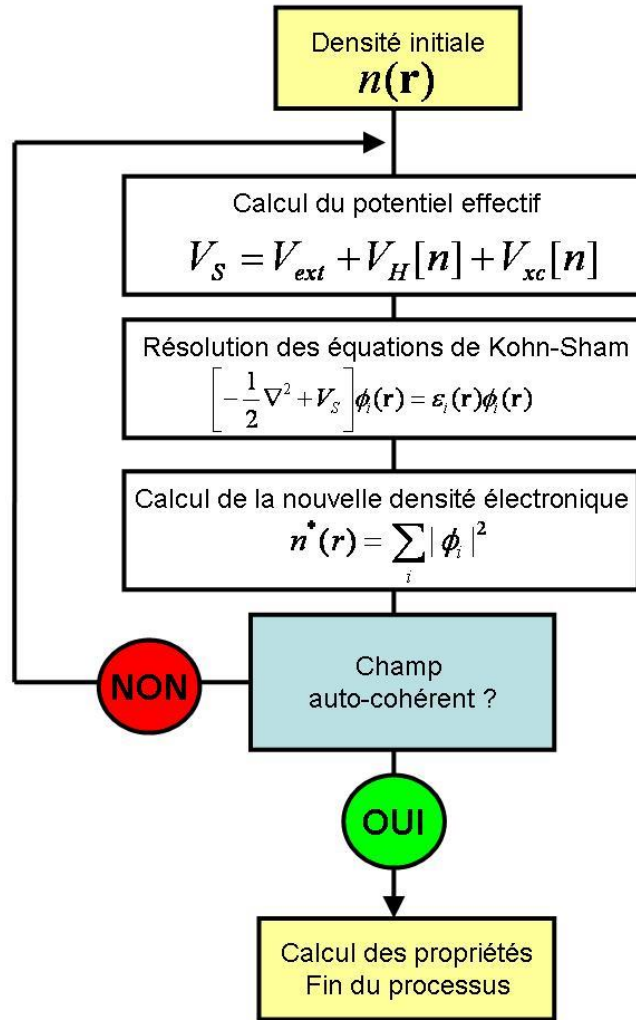


Fig. II.1. Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

II.6. Fonctionnelles d'échange-corrélation

Le développement des équations de Kohn-Sham (2.27) a permis de mettre en évidence le fait que la seule densité fonctionnelle restant inconnue dans ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation. Malheureusement, on est obligé d'utiliser des approximations pour ce terme. La première fonctionnelle proposée correspond à celle considérer le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme (LDA) [13, 14]. Par la suite, d'autres fonctionnelles ont été proposées dans l'objectif d'améliorer l'approximation de traitement de la corrélation au niveau de LDA.

II.6.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale, il est supposé que la densité électronique puisse être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. En d'autres termes, celle-ci est décrite comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

Avec, $\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ désigne la densité de l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. Celle-là, peut être décomposée en une somme de l'énergie d'échange, $\varepsilon_x[n(\mathbf{r})]$, et une autre de corrélation, $\varepsilon_c[n(\mathbf{r})]$

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[n(\mathbf{r})] \quad (2.32)$$

La contribution de l'énergie l'échange $\varepsilon_x[n(\mathbf{r})]$ formulée par Dirac :

$$\varepsilon_x[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (dite LSDA : Local Spin Density Approximation). Cette reformalisassions proposée initialement par John C. Slater [12] et permet de résoudre certains problèmes liés à l'approche LDA. La fonctionnelle d'énergie d'échange dans l'approche de LSDA est exprimée sous la formule suivant :

$$\varepsilon_x[n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})] = \frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}n_\alpha^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})n_\beta^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Où α et β expriment les indices de spins up et down.

L'énergie de corrélation d'un gaz uniforme est généralement déterminée à partir de calculs Monte Carlo quantiques variationnels (VQMC) de D.M. Ceperley [13] et de D.M. Ceperley et B.J. Alder [14] et dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe notamment de nombreuses paramétrisations pour la fonctionnelle de l'énergie de corrélation dont celles de Perdew-Zunger [15] et Volko-Wilkes-Nusair [16].

II.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

En général, tous les systèmes atomiques ou moléculaires réels sont inhomogènes, contrairement le cas d'un gaz d'électrons homogène. L'objectif de l'approximation du gradient généralisé (GGA) est d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation et, en principe, étudier ces systèmes. Cette approximation, possède une densité électronique à une variation spatiale inhomogène. D'autre façon, les fonctionnalités de GGA dépendent uniquement de la densité et de ses premières dérivées en un point donné, \mathbf{r} , et non d'un volume d'espace. Dans l'approximation de GGA, la contribution de l'énergie d'échange à l'énergie totale du système peut être ajoutée de façon empilée à partir de chaque zone du gaz inhomogène non uniforme. De manière générale, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est définie dans cette approximation comme suite :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

Les fonctionnelles de type GGA sont globalement élaborées selon deux processives différentes. La première consiste à construire empiriquement l'interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un nombre suffisant de molécules. Les fonctionnelles d'échange de Becke [17] (notées B), Perdew-Wang (PW) ou Perdew-Wang modifié (mPW) [18] sont construites de cette procédure. La deuxième procédure est construite selon les lois de la mécanique quantique. Par exemple, les fonctionnelles qui sont définies selon ce processus, sont les fonctionnelles d'échange de Becke [17] (notées B88), Perdew (P) ou bien encore Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19,27].

II.6.3. Au-delà de l'approximation du gradient généralisé, l'échelle de Jacob

Au cours de la période (1990-2000), des nouvelles fonctionnelles sont apparus de manière dépasser des résultats obtenus par les approches GGA, afin d'améliorer encore les performances de ces fonctionnelles. Les fonctionnalités d'échange-corrélation de méta-GGA (appelées mGGA) prennent en compte la dérivée seconde de la densité électronique au lieu de la dérivée première classique uniquement. Ces méthodes déterminent les propriétés physiques des molécules et des matériaux avec une précision plus efficace, mais dans certains cas, elles aggravent la stabilité numérique des calculs. La fonctionnelle de l'échange-corrélation de Becke [20] (dite B95) découvrit les fonctionnelles mGGA pour la première fois. Plus récemment, des nouvelles méthodes sont développées en combinant les fonctionnelles de

l'échange-corrélation obtenues par des approximations GGA et LDA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. Ces principes de combinaison sont appelés fonctionnelles *hybrides*, ou *H-GGA (hybrid-GGA)* [27].

D'autres fonctionnelles ont également été développées par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sur des bases purement théoriques. Leurs performances sont tout à fait comparables à celles des fonctionnelles semi-empiriques actuellement utilisées et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride B3LYP représentait ainsi 70% d'utilisation sur la période 1990-2006. Les fonctionnelles HM-GGA (*Hybrid-Meta GGA functional*) représentent une nouvelle méthode de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Les développements actuels visent à corriger une bonne fois pour tout le problème de *self-interaction* et considèrent des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique, constituant ainsi une étape nouvelle à la suite des GGA. De leur côté, Hamprecht, Cohen, Tozer et Handy (HTCH) ont mis au point une fonctionnelle n'utilisant pas une fraction de l'échange exact mais qui donne de meilleurs résultats que B3LYP pour de nombreux systèmes, concernant les énergies mais aussi les géométries. Elle est basée sur la reparamétrisations d'une fonctionnelle proposée par Becke et a récemment subi des améliorations afin d'élargir son champ d'application.

II.7. Implémentations pratiques de la DFT

Dans le but d'appliquer la théorie de la fonctionnelle de densité, selon l'approximation de Born-Oppenheimer, il était nécessaire d'utiliser une forme approximative de la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'approximation fondamentale est celle du terme d'échange-corrélation, alors que les approximations supplémentaires, introduites par le traitement numérique, sont nécessaires pour résoudre les équations de Kohn et Sham (2.27), elles sont néanmoins maîtrisées par l'utilisation d'un code de calcul ab-initio.

Dans la suite, une vue générale des principaux choix d'implémentation de la théorie DFT sera donnée, nous allons introduire aussi les deux approximations numériques : l'échantillonnage de la zone de Brillouin et l'énergie de coupure et en fin, la méthode de pseudopotentiel sera traitée en détail.

II.7.1. Panorama des principaux choix d'implémentation

Le Tableau II.1 illustre la description des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour des calculs des propriétés des atomes, des molécules et des solides. Les critères de l'implémentation numérique de la théorie de DFT sont constitués de potentiel de traitement, de la fonctionnelle d'échange-corrélation et la forme de la base utilisée [22,26].

Tableau II. 1. Les principes de l'implémentation numérique de la théorie de DFT [22,26].

Potentiel	Echange-corrélation	Base
<i>Conditions aux limites</i>	<i>Local</i>	<ul style="list-style-type: none"> ● Ondes planes ● Ondes planes augmentées ● Orbitales atomiques numériques
<ul style="list-style-type: none"> ● Périodiques ● Non-périodiques 	<ul style="list-style-type: none"> ● LDA ● GGA 	<ul style="list-style-type: none"> ● Orbitales de type Slater ● Orbitales de type Slater augmentées
<i>Forme</i>	<i>Semi-local</i>	<ul style="list-style-type: none"> ● Orbitales Gaussiennes + Ondes planes
<ul style="list-style-type: none"> ● "Muffin-tin" 	<ul style="list-style-type: none"> ● meta-GGA 	
<i>Traitement des électrons de cœur</i>	<i>Non local</i>	
<ul style="list-style-type: none"> ● Tous électrons ● Pseudopotentiels 	<ul style="list-style-type: none"> ● hybrides 	<ul style="list-style-type: none"> ● Sans base

Le choix des caractéristiques techniques est basé sur quatre principes généraux [21,22,26] :

- (i) **Les bases** d'ondes planes (PW, LAPW, LAPW+LO, APW+lo, numérique) sont utilisées pour traiter les systèmes périodiques uniquement (réseaux cristallins). Les bases de type Slater et de type Gaussienne (orbitale localisée ou orbitales atomiques) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes non périodiques (molécules) et des systèmes périodiques (macromolécules).
- (ii) **Le fonctionnelle de l'échange-corrélation** est généralement indépendant au choix des conditions de l'implémentation.
- (iii) Le choix de la base et le **potentiel du traitement** utilisé sont infiniment liés. Par exemple, une base "ondes planes augmentées" (APW) n'a pas d'utilisation que dans un traitement en appliquant les conditions aux limites "tous électrons". De plus, la base d'ondes planes (PW) est utilisée dans la méthode "pseudopotentiel".

- (iv) Le traitement relativiste de **l'énergie cinétique** optimise les calculs particuliers pour des systèmes quantiques contenant des éléments lourds. En revanche, dans le cas des éléments légers, le traitement s'établit de façon non relativiste.

II.7.2. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

II.7.2.1. Théorème de Bloch

Un système réel contient un nombre extrêmement grand d'atomes et d'électrons, on se trouve donc dans un problème impossible à résoudre à cause du trop grand nombre de degré de liberté mais pour une structure cristalline la périodicité entraîne des simplifications importantes, en effet pour un potentiel périodique, le théorème de Bloch permet d'écrire un potentiel externe $v(\mathbf{r})$ agissant sur les électrons d'un tel système, comme suit :

$$v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

Où \mathbf{R} est un vecteur de translation du réseau direct $\mathbf{R} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$.

En physique quantique, l'invariance par translation d'un ensemble de particules en interaction coulombienne est une propriété fondamentale, car l'hamiltonien électronique qui décrit ce système est commute avec tous les opérateurs des translations [22,26].

Ainsi, toute fonction propre $\phi(\mathbf{r})$ peut-être écrite comme le produit d'une fonction $u_G(\mathbf{r})$ qui possède la périodicité du réseau et la fonction d'onde plane $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$,

$$\phi(\mathbf{r}) = u_G(\mathbf{r})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.37)$$

Où \mathbf{G} tout vecteur dans l'espace réciproque :

Le théorème de Bloch décrit, d'une façon plus claire, la propriété d'invariance par translation, il est énoncé comme suit :

Pour un Hamiltonien périodique, tout état propre $\phi_{\mathbf{k}}^n$ d'un réseau cristallin peut être mise sous la forme d'une onde plane modulée en amplitude $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ par une fonction $u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$ ayant la symétrie de périodicité du réseau [22,26]:

$$\phi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

Avec :

$$u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

Où, n représente l'indice de bande et \mathbf{k} le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau périodique.

Pour déterminer la fonction d'onde du réseau réciproque $u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$, l'idée la plus simple est de la décomposée en onde planes à l'aide de la série de Fourier

$$u_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}^{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.40)$$

Avec Ω : Le volume de l'échantillon.

L'application de la relation (2.38) avec la transformation de Fourier (2.40) conduit à :

$$\phi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}^{n,\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.41)$$

Les seules constantes à déterminer, dans la formule (2.41), sont les coefficients $C_{\mathbf{G}}^{n,\mathbf{k}}$.

En conséquence, le théorème de Bloch permet de réduire de manière efficace le problème de résolution d'un nombre infini des équations propres en un problème de résolution d'un nombre fini d'équations pour un somme infini de \mathbf{k} -points dans un volume fini de l'échantillon. De plus, des techniques développées permettent de réaliser un choix parfait de grille discret de l'espace de \mathbf{k} -points dans le but d'avoir une interpolation optimale. En effet, on peut simplement choisir ces points dans la partie irréductible de la zone de Brillouin, et cela en utilisant les propriétés de symétrie du cristal étudié, ce qui peut grandement simplifier le problème [22,26].

Afin de faciliter le choix des \mathbf{k} -points, la technique proposée par Monkhorst et Pack [23] offre la possibilité de définir cette grille de points. Cela signifie essentiellement que les \mathbf{k} -points d'échantillonnage sont répartis de manière homogène dans la zone de Brillouin [22,26].

II.7.2.2. Méthode ondes planes : énergie de coupure

Théoriquement, la base d'onde planes utilisée est infinie. Alors que celle employée en pratique est finie. A partir du nombre de vecteurs \mathbf{G} et \mathbf{k} on peut obtenir le nombre d'ondes planes, N_{pw}

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l'énergie de coupure (ou *cut-off*) :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (2.42)$$

A partir de (2.42) on peut déduire le nombre d'ondes planes, N_{pw} :

$$N_{pw} \approx N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (2.43)$$

Où N_k est le nombre de vecteurs \mathbf{k} de la zone de Brillouin.

On peut améliorer la précision du calcul en augmentant le nombre d'ondes planes N_{pw} , ce qui demande beaucoup de temps de calcul.

II.7.3. Méthode des pseudopotentiels

L'idée fondamentale d'un pseudopotentiel est le remplacement d'un potentiel avec un autre. L'application primaire en structure électronique est de remplacer le potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence. L'approche pseudopotentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudopotentiel au moyen d'une technique de transformée de Fourier [22,26].

La famille des méthodes fonctionnelles de densité de Kohn-Sham se diffèrent par deux approches : dans la première on traite les électrons de cœur et de valence, appelée approche de tous-électron (AE ; all-electron), alors que la deuxième est appelée l'approximation de pseudopotentiels qui élimine l'effet des électrons du cœur. Toutes les deux approches sont intimement liées. Les calculs d'AE (All-Electron) sont généralement, en informatique cher et excepte les systèmes avec un petit nombre atomique, puisqu'un grand nombre de fonctions de base sont exigées pour capturer le comportement oscillant de l'onde électronique fonctionnant près des noyaux. Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, la résolution de l'équation de Schrödinger devient difficile à résoudre et les temps de calculs augmentent très vite. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques les plus étudiées dans les systèmes moléculaires ne font intervenir que les électrons de valence [22,26].

Dans un atome, seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques, tandis que les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome. Cette approximation, dite 'frozen core approximation', provient du fait que les électrons proches du noyau restent relativement inertes lorsque l'on change l'environnement chimique de l'atome (Ils ne changent pas d'état). L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c'est à dire seuls les électrons de valence sont pris en compte [22,26].

Les fonctions d'onde relativement oscillantes dans la région de cœur (Fig. II.2), résultant de la contrainte d'orthogonalité avec les états de cœur (principe de répulsion de Pauli) et qui seraient relativement difficiles à décrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs G très élevé), sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde qui sont dépourvues de nœuds dans la région du cœur (Fig. II.2). Le pseudopotentiel est de ce fait construit de manière à ce que les caractéristiques de déphasage qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'onde soient identiques à celles résultant de l'action du cœur ionique sur les vraies fonctions d'onde de valence, tout en générant des pseudo-fonctions d'onde dépourvues d'oscillations (et par conséquent de nœuds) dans la région du cœur ionique. Au-delà de cette région du cœur ionique, délimitée par r_c (dite Rayon de coupure) (Fig. II.2), les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde de valence vraies, qui sont également appelées, par référence à ce modèle de pseudopotentiel, fonctions d'onde de valence « tous électrons » [22,26].

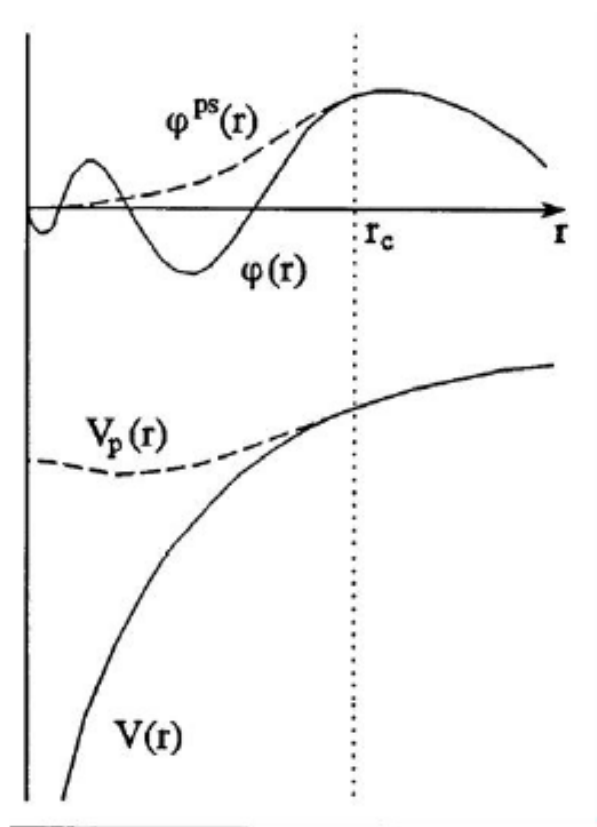


Fig. II.2. Illustration schématisée le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes [22].

La condition principale de l'approche pseudo-potentielle est qu'elle reproduit la densité de charge de valence liée aux liaisons chimiques. De plus, les pseudo-fonctions sont identiques à l'onde de tout-électron (AE ; all-electron) au-delà du rayon r_c de noyau, il est nécessaire que les intégrales des amplitudes carrées des deux fonctions soient les mêmes. C'est équivalent à exiger la norme-conservation des pseudo-fonctions d'onde, c-à-d. que chacune d'elles devrait porter exactement un électron. Cette condition assure que les propriétés de dispersion du pseudopotential soient reproduites correctement. Un pseudopotential valide doit être doux et transférable. Ainsi, la pseudo-charge doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible. Le terme doux signifie que le développement des pseudo-fonctions d'onde de valence doit se faire en utilisant peu d'ondes planes. La transférabilité est liée à la reproduction par un pseudopotential génère par une configuration atomique donnée. Ceci est un point particulièrement important dans le cas des calculs des états solides. Pour arriver à ce but, on utilise le concept de la conservation de norme [22,26].

Ainsi, bien que la méthode pseudo-potentielle simplifie fortement la description des électrons de valence, l'utilisation des pseudopotentials à norme conservée est très coûteuse dans

le cas des métaux de transition ou des terres rares. Ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important. Il est alors nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme. Plusieurs types de pseudopotentiels ont déjà été développés [24]. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudo-fonctions d'onde arbitrairement lisses dans les régions du cœur (*e.g.* pseudopotentiels de Vanderbilt [25] également appelés pseudopotentiels « ultrasoft » (**USPP** : ultrasoft pseudopotentials) [22,26].

II.8. Référence

- [1] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [2] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [4] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927).
- [6] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376 (1930).
- [7] C. F. von Weizsacker, Z. Phys. 96, 431 (1935).
- [8] R. P. Feynman, N. Metropolis, and E. Teller, Phys. Rev. 75, 1561 (1949).
- [9] J. W. Sheldon, Phys. Rev. 99, 1291 (1955).
- [10] E. Teller, Rev. Mod. Phys. 34, 627 (1962).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [12] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [13] D. M. Ceperley, Phys. Rev. B 18, 3126 (1978).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [17] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [20] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 104, 1040 (1996).

- [21] R. M. Martin, *Electronic structure: Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press (1993).
- [22] Ch. Frayret, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*, PhD thesis, Université de Bordeaux I (2004).
- [23] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [24] W. E. Pickett, *Comp. Phys. Rep.* 9, 115 (1989).
- [25] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [26] AMISI Safari, *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite*, Thèse de doctorat, Université de Liège (2013).
- [27] BOUDALI Abdelkader, *Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Bb}$)*, Thèse de doctorat, Université d'Oran (2011).

CHAPITRE III

Théorie des perturbations à N- corps (MBPT)

Chapitre III. Théorie des perturbations à N-corps (MBPT)

III.1. Introduction

Durant ces dernières années, des méthodes très puissantes ont été formulées dans le but de calculer les propriétés électroniques. Celles-ci sont basées sur la théorie des perturbations à N-corps (Many Body Perturbation Theory (MBPT)) et l'approximation GW. Cette dernière approximation apparaît après l'apparition de problème de la bande interdite dans la DFT et ces formalismes.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons introduit le formalisme de seconde quantification et les bases de la théorie des perturbations à N-corps. Ensuite, les diagrammes de Feynman qui simplifient la théorie MPBT sont développés de manière algorithmique dans ce chapitre. D'autre part, on a montré l'application de la fonction de Green sur les diagrammes de Feynman qui permet de définir rigoureusement les énergies d'excitation et Self-énergie. Finalement, nous avons expliqué les principes de calcul des énergies des quasiparticules dans l'approximation GW implémenté dans le code ABINIT et la méthode de calcul de Self-énergie.

III.2. Seconde quantification

La théorie usuelle de la mécanique dite de « première quantification » devient relativement inadaptée pour l'étude des systèmes formés d'un grand nombre de particules indiscernables. En effet, cette théorie est basée sur la connaissance et la caractérisation de l'état quantique du système, c'est-à-dire de sa fonction d'onde. Or, pour un ensemble de particules indiscernables, cette fonction d'onde devient très complexe essentiellement à cause de ses propriétés de symétrie. L'un des principes fondamentaux de la mécanique quantique est que la fonction d'onde d'un ensemble de particules est soit symétrique (bosons) soit antisymétrique (fermions) par permutation de deux particules. Par conséquent, même pour un ensemble de particules indépendantes, la fonction d'onde du système ne se réduit pas au simple produit des fonctions d'onde mais elle fait intervenir une somme de tels produits sur l'ensemble des permutations possibles.

Pour remédier à cela, la théorie dite de « seconde quantification » [1] fut développée. Dans cette théorie, la fonction d'onde $\Psi(x)$ devient un champ, appelé « champ de matière ». La seconde quantification est alors la quantification de ce champ.

Soit un ensemble de N particules identiques placées dans un potentiel $V(x)$. L'Hamiltonien de ces N particules est donc la somme des Hamiltoniens individuels :

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (3.1)$$

Où h_i désigne l'Hamiltonien de la particule i . Il décrit une particule dans un potentiel $V(x)$, s'écrit :

$$h(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x) \quad (3.2)$$

Ici $h(x)$, il s'appelle aussi opérateur d'une seule corp.

Le formalisme de la seconde quantification consiste à décrire cet ensemble de particules par un opérateur champ de matière. L'Hamiltonien s'exprime simplement comme la « moyenne dans l'opérateur champ » de l'Hamiltonien h à une particule :

$$H = \int \Psi^+(x)h(x)\Psi(x)dx \quad (3.3)$$

Où $\Psi(x)$, s'appelle l'opérateur champ, qui détruit une particule au point x , et $\Psi^+(x)$ crée une particule au point x .

Supposons maintenant que les particules interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel à deux corps $V(x, x')$. On montre dans ce cas que l'Hamiltonien décrivant la dynamique du champ de matière présente un terme additionnel. Il s'écrit maintenant :

$$H = \int \Psi^+(x)h(x)\Psi(x)dx + \int \int \Psi^+(x')\Psi^+(x)V(x, x')\Psi(x)\Psi(x')dxdx' \quad (3.4)$$

L'opérateur champ est alors développé sur la base des fonctions d'onde à une particule de la façon suivante :

$$\Psi(x) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(x)c_{\alpha} \quad (3.5)$$

$$\Psi^+(x) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^*(x)c_{\alpha}^+ \quad (3.6)$$

Où $c_\alpha, c_\alpha^\dagger$ sont des opérateurs annihilation et création, bosonique ou fermionique selon le système étudié. Ces opérateurs vérifient les relations de commutations :

$$\begin{aligned} c_\alpha c_\beta^\dagger + \epsilon c_\beta^\dagger c_\alpha &= \delta_{\alpha\beta} \\ c_\alpha c_\beta + \epsilon c_\beta c_\alpha &= 0 \\ c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger + \epsilon c_\beta^\dagger c_\alpha^\dagger &= 0 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Où $\epsilon = -1$, pour les fermions et $\epsilon = 1$, pour les bosons.

Le rôle de $c_\alpha, c_\alpha^\dagger$ est de détruire ou de créer des particules dans l'état individuel de fonction d'onde $\phi_\alpha(x)$. Ainsi, ces opérateurs n'agissent plus sur les coordonnées des particules mais ils font varier le nombre de particules se trouvant dans tel ou tel état individuel. Plus précisément, ils agissent sur des vecteurs $|n_\alpha, n_\beta, \dots\rangle$ appelés *états nombres*, appartenant à un espace vectoriel appelé *espace de Fock* [2]. Cet état décrit alors une situation dans laquelle n_α particule se trouvent dans l'état individuel $\phi_\alpha(x)$, n_β particules se trouvent dans l'état individuel $\phi_\beta(x)$, ... etc. L'action des opérateurs création et annihilation sur de tels états est définie par :

$$c_\alpha |n_\alpha, n_\beta, \dots\rangle = \sqrt{n_\alpha} |n_\alpha - 1, n_\beta, \dots\rangle \tag{3.8}$$

$$c_\alpha^\dagger |n_\alpha, n_\beta, \dots\rangle = \sqrt{n_\alpha + 1} |n_\alpha + 1, n_\beta, \dots\rangle \tag{3.9}$$

La représentation par l'espace de Fock marque un changement de point de vue : on ne s'intéresse plus aux états dans lesquels se trouvent les particules mais aux nombres d'occupation qui caractérisent l'état du système. Pour des bosons de même espèce, le nombre d'occupation est arbitraire. Par contre, pour des fermions de même espèce, ce nombre est égal à 0 ou à 1. Les nombres d'occupation peuvent alors être accrus ou diminués sans que s'introduisent des corrélations en l'absence d'interaction.

Finalement, en substituant l'expression de (3.5) et (3.6) dans (3.4), nous obtenons l'Hamiltonien du système de particules comme somme réduite

$$H = \sum_\alpha \langle \alpha | h | \alpha \rangle c_\alpha^\dagger c_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\delta c_\gamma \tag{3.10}$$

Avec, les éléments matricielle $\langle \alpha|h|\alpha \rangle$, $\langle \alpha\beta|V|\gamma\delta \rangle$ définie par

$$\varepsilon_\alpha = \int \phi_\alpha^*(x)h(x)\phi_\alpha(x)dx \quad (3.11)$$

$$\langle \alpha\beta|V|\gamma\delta \rangle = \int \int \phi_\alpha^*(x')\phi_\beta^*(x)V(x,x')\phi_\gamma(x)\phi_\delta(x)dx dx' \quad (3.12)$$

III.3. Théorie de perturbation

La théorie de la perturbation est un outil important pour la description des systèmes quantiques réels, car trouver des solutions exactes à l'équation de Schrödinger pour des hamiltoniens de systèmes même modérément complexes peut être très difficile. Les hamiltoniens pour lesquels on connaît des solutions exactes, comme ceux de l'atome d'hydrogène, de l'oscillateur harmonique quantique et de la particule dans une boîte, sont trop idéalisés pour décrire de manière adéquate la plupart des systèmes.

L'hamiltonien H de (3.10) d'un système de particules identiques en interaction instantanée peut s'écrire sous la forme

$$H = H_0 + H_I \quad (3.13)$$

La fonction de partition grand canonique $Z_G = \text{Tr}e^{-\beta(H-\mu N)}$ admet le développement en série suivant [3]

$$\frac{Z}{Z_0} = 1 + \sum_{n=1} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n T \langle H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n) \rangle \quad (3.14)$$

Où la notation $\langle A \rangle$ désigne la valeur moyenne au sens de la mécanique statistique, c'est-à-dire

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z_0} \text{Tr}(Ae^{-\beta(H_0-\mu N)}) \quad (3.15)$$

Avec $Z_0 = \text{Tr}(Ae^{-\beta(H_0-\mu N)})$ indique la fonction de partition de système non perturbé et μ le potentiel chimique.

$H_I(\tau)$ est exprimé dans la représentation de l'interaction en fonction des opérateurs $c_k(\tau)$ et $c_k^+(\tau)$ tel que

$$H_I(\tau) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle c_{\alpha}^+(\tau) c_{\beta}^+(\tau) c_{\delta}(\tau) c_{\gamma}(\tau) \quad (3.16)$$

Où

$$\begin{aligned} c_k(\tau) &= c_k e^{-\tau \varepsilon_k} \\ c_k^+(\tau) &= c_k^+ e^{\tau \varepsilon_k} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Enfin, l'opérateur d'ordre chronologique de Dyson T [4] est définie par la relation mathématique suivante :

$$T(H_I(\tau_1)H_I(\tau_2)) = \begin{cases} H_I(\tau_1)H_I(\tau_2), & \tau_2 > \tau_1 \\ \epsilon H_I(\tau_2)H_I(\tau_1), & \tau_1 > \tau_2 \end{cases} \quad (3.18)$$

En substituant l'expression de $H_I(u)$ dans (3.14), nous obtenons

$$\frac{Z}{Z_0} = 1 + \sum_{n=1} \frac{(-1)^n}{n! 2^n} \int_0^{\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\beta} d\tau_n \prod_{i=1}^n \sum_{\alpha_i\beta_i\gamma_i\delta_i} \langle \alpha_i\beta_i | V | \gamma_i\delta_i \rangle G_n \quad (3.19)$$

Où G_n définie par

$$G_n = T \left\langle \prod_{i=1}^n c_{\alpha_i}^+(\tau_i) c_{\beta_i}^+(\tau_i) c_{\delta_i}(\tau_i) c_{\gamma_i}(\tau_i) \right\rangle \quad (3.20)$$

Le problème central est consisté à évaluer la valeur moyenne d'un produit chronologique de $4n$ opérateurs c ou c^+ , intervenant de la formule (3.20).

III.3.1. Théorème de Wick

Le théorème de Wick [5] est un outil particulièrement important de la physique statistique, dans la mesure où il permet de calculer des valeurs moyennes d'observables compliquées, en transformant ces moyennes en produit de moyennes d'observables plus simples, c'est-à-dire

$$T \left\langle \prod_{i=1}^n c_{\alpha_i}^+(\tau_i) c_{\beta_i}^+(\tau_i) c_{\delta_i}(\tau_i) c_{\gamma_i}(\tau_i) \right\rangle = \sum_P (\mp 1)^P \prod_{i=1}^n T \langle c_{\alpha_i}^+(\tau_i) c_{\gamma_i}(\tau_{i(p)}) \rangle \quad (3.21)$$

La somme \sum_P , dans la relation (3.21) Indique la somme de toutes les permutations possibles.

Le théorème de Wick décompose donc G_n en $(2n)!$ systèmes de contractions distincts. En effet, les contractions sont du type $T\langle c^+(\tau)c(\tau)\rangle$ et l'on obtient tous les systèmes en associant de toutes les façons possibles les $2n$ opérateurs c à chacun des $2n$ opérateurs c^+ .

On constate que le nombre de diagrammes $(2n)!$ devient très grand quand n augmente, donc pour réduire ce nombre, on essaie d'utiliser la représentation de Hugenholtz et la méthode de Gaudin.

III.3.2. Représentation de Hugenholtz

Le Hamiltonien (3.10) peut s'écrire sous la forme réduite :

$$H = \sum_{\alpha} \langle \alpha | h | \alpha \rangle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \{ \alpha\beta | V | \gamma\delta \} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\delta} c_{\gamma} \quad (3.22)$$

Où

$$\{ \alpha\beta | V | \gamma\delta \} = \langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle + \epsilon \langle \alpha\beta | V | \delta\gamma \rangle \quad (3.23)$$

Pour faciliter l'évaluation des termes d'ordre supérieur du MBPT, il est utile d'utiliser une représentation par diagramme. Dans ce travail, nous choisissons la technique des diagrammes de Hugenholtz, car elle est moins nombreuse que la technique de Goldstone (à l'ordre n , chaque diagramme de Hugenholtz correspond à 2^n diagrammes de Goldstone). Nous pouvons dériver les diagrammes de Goldstone en remplaçant chaque sommet de Hugenholtz par les lignes directes et échanges de Goldstone (Fig. III.1).

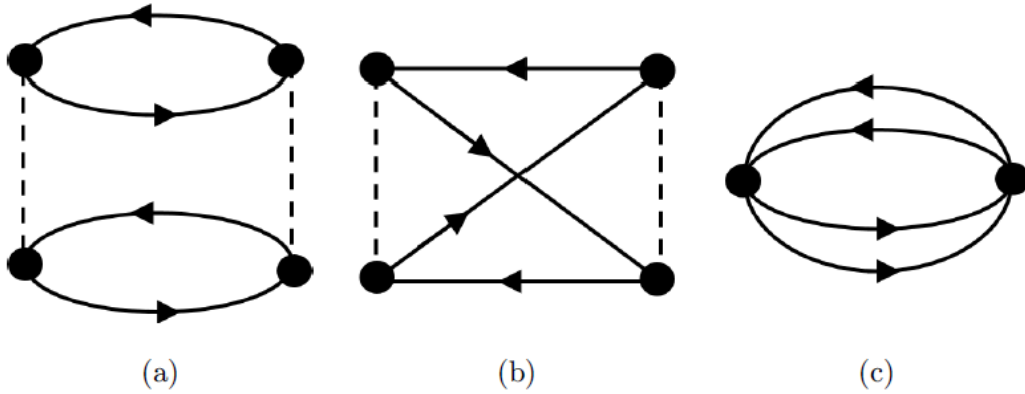


Fig. III.1. Les diagrammes au second ordre de Goldstone direct (a), d'échange (b) et Hugenholtz (c).

La représentation d'un système de contractions par un diagramme est connue [6], on dessine les unes au-dessous des autres n lignes horizontales qui correspondent aux interactions $V(\tau_1), V(\tau_2), \dots, V(\tau_n)$. On affecte à la partie gauche des lignes d'interaction les opérateurs c_α^+ et c_γ et à la partie droite les opérateurs c_β^+ et c_δ que l'on représente par des extrémités de lignes orientées (Fig. III.2).

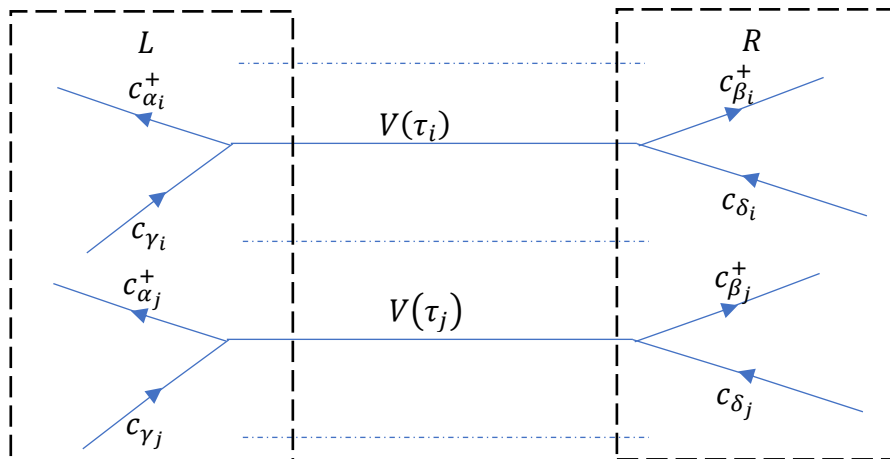


Fig. III.2. Représentation des contractions

III.3.3. Méthode de Gaudin

La méthode de Gaudin [7] consiste à partager le diagramme en un certain nombre de cycles (C), en dédoublant chaque interaction en deux lignes voisines qu'on notera I' et I'' pour l'interaction I . La ligne pointillée I' joint les opérateurs de création et la ligne pointillée I'' joint les opérateurs d'annulation (Fig. III.3).

L'échange de α , et β , se traduit alors par une symétrie gauche-droite sur l'interaction I' et l'échange de, γ et δ , par une symétrie analogue sur l'interaction I'' .

Les cycles (C) sont indépendants les uns des autres quant aux opérations d'échange. Ces cycles, non orientés, sont déterminés de façon unique par un diagramme. Ils sont composés de lignes alternativement orientées dans un sens et dans l'autre, séparées par des lignes d'interaction V' et V'' .

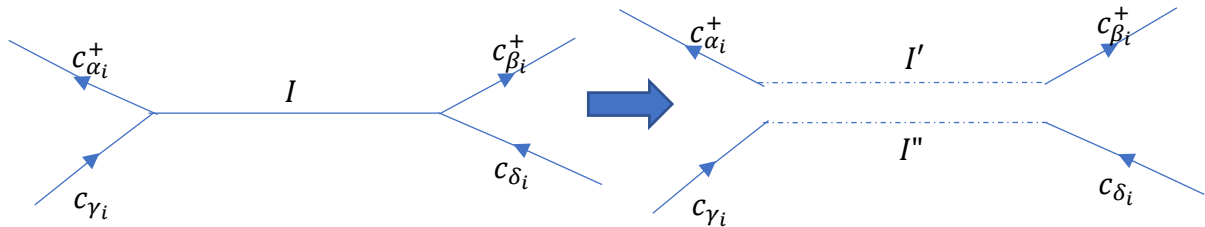


Fig. III.3. Dédoublage de la ligne d'interaction I .

Dans le côté gauche L , la liaison entre c_{α}^+ et c_{γ} indique la permutation entre les sites i et j . On peut trouver toutes les liaisons en appliquant l'opération de permutation P dans ce côté. On utilise une autre procédure dans le côté droit R , par la division de la permutation P en n_c cycles, puis on tourne les chiffres de chaque cycle (voir la section suivante pour une explication plus détaillée). Maintenant, les diagrammes de Hugenholtz H sont une combinaison simple entre la permutation P et ses cycles $H = LR = (L_1R_1, L_2R_2, \dots, L_nR_n)$.

Les éléments de matrice $\{\alpha_i\beta_i|V|\gamma_i\delta_i\}$ ont un caractère de symétrie défini, pour l'échange des états α et β , ou l'échange des états γ et δ . On prend les liaisons de droite R et de gauche L séparément, c'est-à-dire les liaisons entre α_i et γ_j et entre β_i et δ_j . Ce qui réduit le nombre de $(2n)!$ contractions à $\frac{(2n)!}{2^n}$. On constate que le nombre de diagrammes est réduit, mais il reste encore assez élevé.

Dans le but de minimiser le nombre de diagrammes nous proposons d'éliminer les diagrammes déconnectés et les diagrammes équivalents

III.3.4. Diagrammes connectés et déconnectés

Un diagramme qui est constitué de plusieurs parties qui ne sont joints par aucune ligne intérieure est dit déconnecté (Fig. III.4). De tel diagrammes représentent des combinaisons de processus survenant déjà à des ordres inférieurs du calcul de perturbation. Donc il faut ignorer ce genre de diagrammes au cours de calcul. Le diagramme dit connecté quand tous les sommets de ce diagramme sont joints au moins par une ligne.



Fig. III.4. Exemple de diagramme déconnecté (a) et connecté (b)

III.3.5. Potentiel grand canonique

Un potentiel thermodynamique Ω est une fonction d'état particulière qui permet de prédire l'évolution et l'équilibre d'un système thermodynamique, et à partir de laquelle on peut déduire toutes les propriétés (comme les capacités thermiques, le coefficient de dilatation, le coefficient de compressibilité, etc.) du système à l'équilibre, et aussi l'énergie fondamentale de système.

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (3.24)$$

En utilisant le théorème de cluster [8], (3.24) devient :

$$-\beta\Omega = -\beta\Omega_0 + \sum \text{tous les diagrammes connectés} \quad (3.25)$$

III.3.6. Diagrammes essentiellement distincts

Ces diagrammes peuvent être regroupés en ensembles contenant $n!$ diagrammes équivalents qui ne diffèrent qu'en permutant les variables temporelles τ_1, \dots, τ_n (Fig. III.5). Nous

devons donc choisir un diagramme unique à partir de ces diagrammes et ignorer les autres, c'est ce qu'on appelle le diagramme essentiel. On peut trouver la symétrie d'un tel diagramme en appliquant une permutation entre les sommets puis entre les extrémités de ces sommets, c'est-à-dire le facteur de symétrie est le nombre de diagrammes qui ne sont pas déformés lorsque l'on applique la permutation.

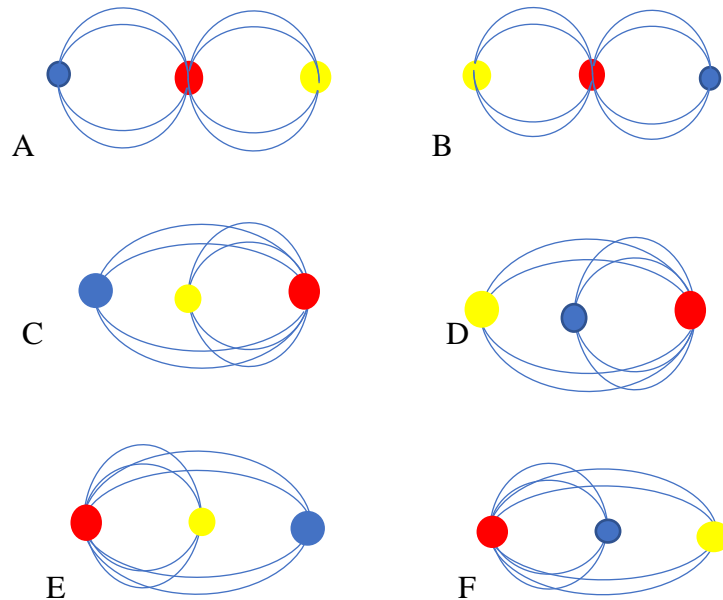


Fig. III.5. Exemple des diagrammes équivalents

Nous avons déjà développé un programme en C/C++ qui évalue le grand potentiel canonique dans un ordre arbitraire n [9]. Ce programme est conçu pour :

- Implémenter la méthode de Gaudin ;
- Ignorer les diagrammes déconnectés ;
- Ignorer les diagrammes et équivalents.

III.4. Algorithme pour les diagrammes de Hugenholtz

L'utilité de cet algorithme est de trouver les liaisons possibles entre les vertex de chaque diagramme à l'ordre n , nous supposons que les sites des sommets sont des nombres. Avant de poursuivre le détail de la méthode, nous devons rappeler quelques notions de base concernant les cycles de permutations.

III.4.1. Cycles

Cycle (voire par exemple [10,11]) ou permutation circulaire est un cas particulier de permutation. Une permutation circulaire agit comme un décalage circulaire pour un certain nombre d'éléments, et laisse tous les autres inchangés.

Les permutations circulaires permettent d'illustrer le fonctionnement général des permutations, puisqu'une permutation quelconque se décompose en un produit de cycles fonctionnant de manière indépendante.

III.4.1.1. Définition

La notation de Cauchy d'une permutation quelconque $P = \{l_1, l_2, \dots, l_n\}$ s'écrit :

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ P(1) & P(2) & \dots & P(n) \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

Avec : $P(i) = l_i$, où i la position de l_i dans la permutation P .

Un cycle $C_k = (x_1 x_2 \dots x_k)$ de longueur k représente un mappage de x_i vers x_{i+1} ($P(x_i) = x_{i+1}$ pour $0 < i < k$). Le dernier élément x_k est mappé vers x_1 ($P(x_k) = x_1$).

Donc les éléments de C_k sont illustré comme suit

$$x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow x_3 \rightarrow \dots \rightarrow x_k \rightarrow x_1$$

Rappelons que toute permutation $P = \{l_1, l_2, \dots, l_n\}$ peut être décomposée en un produit de cycles disjoints.

$$P = C_1 C_2 \dots C_m \quad (3.27)$$

Par exemple, dans la notation de Cauchy de permutation $P = \{4,1,3,2,6,5\}$ est :

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 4 & 1 & 3 & 2 & 6 & 5 \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

Sous la permutation P , 1 va à 4, 4 va à 2, et 2 remonte à 1, fermeture d'un cycle. Maintenant, nous passons à l'entier suivant qui n'appartient pas au cycle précédent, ici l'entier 3, 3 va à 3, qui crée un cycle en soi, et enfin 5 va à 6 et remonte à 5.

$$P = (1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 1)(3 \rightarrow 3)(5 \rightarrow 6 \rightarrow 5)$$

Ou en notation abrégée $P = (142)(3)(56) = C_3 C_1 C_2$.

Soit v_k le nombre de cycles de longueur k dans une permutation P , ainsi pour toutes les permutations P , on a l'identité :

$$\sum_{p=1}^n p v_p = n \quad (3.29)$$

Enfin, le nombre de toutes les permutations possibles du type de cycle (v_1, v_2, \dots, v_n) est

$$\frac{n!}{\prod_{k=1}^n v_k! k^{v_k}} \quad (3.30)$$

III.4.2. Etapes de l'algorithme

Soit $S_q = \{C_i; 1 \leq i \leq n_c\}$ désigne une solution de l'équation

$$C_1 + C_2 + \dots + C_n = n \quad (3.31)$$

Où $C_i = 1, 2, \dots, n$ et $1 \leq C_i \leq C_j \leq n$.

Pour chaque solution q , nous suivons les étapes suivantes :

- 1) Trouver les nombres de la liste L en permutant les nombres entiers ordonnés allant de 1 à n .

$$L = P(1, 2, \dots, n) = \{l_1, l_2, \dots, l_n\} \quad (3.32)$$

Avec $1 \leq l_i \leq n$ et $l_i \neq l_j$

- 2) Partitionner la liste L en n_c groupes g_1, \dots, g_{n_c}

$$L = g_1 g_2 \dots g_{n_c} \quad (3.33)$$

Où

$$g_i = (l_{p_i+1}, l_{p_i+2}, \dots, l_{p_i+C_i}) \quad (3.34)$$

Ici $p_i = C_1 + C_2 + \dots + C_{i-1}$

- 3) Trouver la liste droite R des nombres en tournant les groupes précédents

$$R = gr_1gr_2 \dots gr_{n_c} \quad (3.35)$$

Avec

$$gr_i = Rot(g_i) = (l_{p_i+c_i}, l_{p_i+1}, l_{p_i+2}, \dots, l_{p_i+c_i-1}) \quad (3.36)$$

- 4) Ignorer les diagrammes déconnectés.
- 5) Rechercher et ignorer les diagrammes équivalents :
 - a) On a l'identité suivante : l'application d'une rotation successive sur chaque groupe et son inverse donne le même groupe.

Supposant $g_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & k \\ l_1 & l_2 & \dots & l_k \end{pmatrix}$, on a

$$g_1 = Rot(g_1) = Rot(Rot(g_1)) = \dots = \underbrace{Rot(Rot(\dots Rot(g_1)))}_{q-1}$$

Et aussi pour l'inverse de ce groupe

$$g_1 = Rev(g_1) = Rot(Rev(g_1)) = \dots = \underbrace{Rot(Rot(\dots Rev(g_1)))}_{q-1}$$

Où $Rev(g_1)$ indique l'inverse du groupe g_1 , définie par :

$$Rev(g_1) = \begin{pmatrix} k & k-1 & \dots & 1 \\ l_k & l_{k-1} & \dots & l_1 \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

Au total, nous avons $2q$ diagrammes identiques.

- b) La permutation entre les groupes égalisés abouti au même diagramme. Si $C_1 = C_2 = \dots = C_r$ alors $gr_1gr_2 \dots gr_r = P(gr_1gr_2 \dots gr_r)$. Le nombre total de ces diagrammes est $r!$.

De (a) et (b), nous pouvons conclure que le nombre total de diagrammes équivalents est égale à $r!(2q)^r$. Nous n'avons pas besoin de trouver tous les diagrammes équivalents, mais nous choisissons un seul diagramme parmi les autres.

III.4.3. Description du programme

Ce programme est créé sous la langage C/C++, dans le but d'évaluer les diagrammes essentiels utilisant l'algorithme décrit dans la section précédente (Voir l'Annexe A, ou voir ma page dans le site public de Git [26]).

Le code est défini en termes de fonctions de la manière suivante :

- (i) Le rôle de la première fonction CycGen(const int n) est de trouver toute les solutions S_q .
- (ii) La fonction Distrib(int v , int eps , const int n) répartit toutes les solutions v , de la première solution $q = 0$ à la dernière solution $q = v - 1$, et calculer la signature sig de chaque diagramme ($eps = -1$ pour les fermions et $eps = 1$ pour les bosons) et aussi initialiser toutes les listes pour chaque solution q par la fonction Init(int q , const int n).
- (iii) La fonction Itir(int p , int q , int szALLde, int sig , const int n) a plusieurs tâches :
 - (a) Trouver les listes gauches des nombres L et par la suite les listes R .
 - (b) Ignorer tous les diagrammes déconnectés par la fonction NotDiscStat.
 - (c) Ignorer tous les diagrammes équivalents par la fonction Filtre.
 - (d) Évaluer le facteur de symétrie Sym .

III.4.4. Résultats

Les résultats obtenus de ce programme, enregistrés dans un texte simple (HugenDiag.txt), contiennent une liste d'entiers (Diag) qui représente la position des sommets et une liste des facteurs de symétrie (Sym) de chaque diagramme. Le potentiel grand canonique Ω est formulé sous la forme suivante

$$-\beta\Omega = -\beta\Omega_0 + \sum_{n=1}^{\text{Tous les diagrammes}} \sum_{k=1} \frac{Diag_k}{Sym_k} \quad (3.38)$$

La liste $Diag_k$ prend la forme d'une liste d'entiers $\{l_1, r_1, l_2, r_2, \dots, l_n, r_n\}$ et nous pouvons réécrire-le sous la forme standard suivante.

$$\begin{aligned} & \{l_1, r_1, l_2, r_2, \dots, l_n, r_n\} \\ &= \sum_{\substack{p_1 \dots p_n \\ q_1 \dots q_n}} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \prod_{i=1}^n V_{p_i q_i}^{p_i q_i} g_{p_i}(\tau_i - \tau_{l_i}) g_{q_i}(\tau_i - \tau_{r_i}) \end{aligned} \quad (3.39)$$

Avec $V_{p_i q_i}^{p_i q_i} = \{p_i q_i | V | p_i q_i\}$.

Le propagateur $g_k(\tau - \tau')$ est défini par

$$g_k(\tau - \tau') = e^{-(\tau - \tau')\varepsilon_k} [f_k^+ \theta(\tau - \tau' - 0^+) + \varepsilon f_k^- \theta(\tau' - \tau + 0^+)] \quad (3.40)$$

Où 0^+ est incluse dans la fonction Thêta de Heaviside $\theta(x)$ pour indiquer que le deuxième terme doit être utilisé quand $\tau = \tau'$.

Les fonctions f_k^+ et f_k^- sont les distributions ordinaires de Fermi-Dirac (pour les fermions) ou Bose-Einstein (pour les bosons).

$$f_k^- = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - \varepsilon} \quad (3.41)$$

$$f_k^+ = \frac{1}{1 - \varepsilon e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \quad (3.42)$$

Le propagateur (3.40) est mis sous la forme de la somme de Matsubara [12] :

$$g_k(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_m \frac{e^{(\tau - 0^+)\zeta_m}}{\zeta_m - \varepsilon_k} \quad (3.43)$$

Où $\zeta_m = i \frac{\pi m}{\beta} + \mu$.

La somme sur l'entier m est étendue aux valeurs paires $m \rightarrow 2m$ ou impaires $m \rightarrow 2m + 1$ suivant qu'il s'agit de bosons ou de fermions.

On voit tout de suite qu'en utilisant la formule (3.43), les intégrales sur τ peuvent être calculés aisément.

$$\begin{aligned} & \int_0^\beta g_{p_{l_i}}(\tau_i - \tau_{l_i}) g_{q_{r_i}}(\tau_i - \tau_{r_i}) g_{p_i}(\tau_{l_i} - \tau_i) g_{q_i}(\tau_{r_i} - \tau_i) d\tau_i \\ &= \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_3 m_4}} \frac{\delta_{kr}(m_1 + m_2 - m_3 - m_4)}{(\zeta_{m_1} + \varepsilon_{p_{l_i}})(\zeta_{m_2} + \varepsilon_{q_{r_i}})(\zeta_{m_3} + \varepsilon_{p_i})(\zeta_{m_4} + \varepsilon_{q_i})} \end{aligned} \quad (3.44)$$

Avec δ_{kr} : delta de Kronecker.

Par exemple, la sortie HugenDiag.txt du programme pour les fermions en second ordre $n = 2$ est :

$$Diag = \{\{2,1,1,2\}, \{2,2,1,1\}\};$$

$Sym = \{-2,8\}$;

Donc, le potentiel grand canonique pour $n = 2$ prend la forme suivante

$$\Omega_2 = -\frac{1}{2}\Omega_2^1 + \frac{1}{8}\Omega_2^2 \quad (3.45)$$

Avec

$$\Omega_2^1 = \sum_{\substack{p_1 p_2 \\ q_1 q_2}} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 V_{p_1 q_1}^{p_2 q_1} V_{p_2 q_2}^{p_1 q_2} g_{p_2}(\tau_1 - \tau_2) g_{q_1}(0) g_{p_1}(\tau_2 - \tau_1) g_{q_2}(0) \quad (3.46)$$

$$\Omega_2^2 = \sum_{\substack{p_1 p_2 \\ q_1 q_2}} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 V_{p_1 q_1}^{p_2 q_2} V_{p_2 q_2}^{p_1 q_1} g_{p_2}(\tau_1 - \tau_2) g_{q_2}(\tau_1 - \tau_2) g_{p_1}(\tau_2 - \tau_1) g_{q_1}(\tau_2 - \tau_1) \quad (3.47)$$

Nous pouvons représenter graphiquement tous les diagrammes extraits du texte (HugenDiag.txt) par un simple code de *Mathematica* (Voir l'Annexe B, ou voir ma page Git [26]). Les diagrammes Hartree-Fock (HF), c'est-à-dire les diagrammes contenant au moins une ligne commencée et terminée sur le même sommet, qui peut se représenter par un simple cercle. Les lignes solides représentant les diagrammes des couples équivalents (EP), c'est-à-dire deux lignes qui se commencent à un sommet et se terminent en un autre sommet. Dans la figure III.6, nous montrons un exemple de ces diagrammes pour $n = 4$.

Dans le tableau III.1, nous présentons le nombre total de diagrammes de Hugenholtz connectés et essentiellement distincts pour le potentiel grand canonique trouvé par notre programme et le temps d'exécution (le temps d'exécution sur mon ordinateur personnel Intel I3 génération 2 avec RAM de 4Gb) jusqu'à l'ordre 10. On peut par défaut augmenter l'ordre de calcul, ce qui augmente aussi le temps d'exécution.

Tableau III. 1. Nombre total de diagrammes de type Hugenholtz sous vide connecté et essentiellement distincts (m : minute, s : seconde).

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nombre de diagrammes	1	2	5	14	50	265	1601	11984	101884	973934
Le temps d'exécution	<1s	<1s	<1s	<1s	<1s	<1s	<1s	20s	2m	15 m

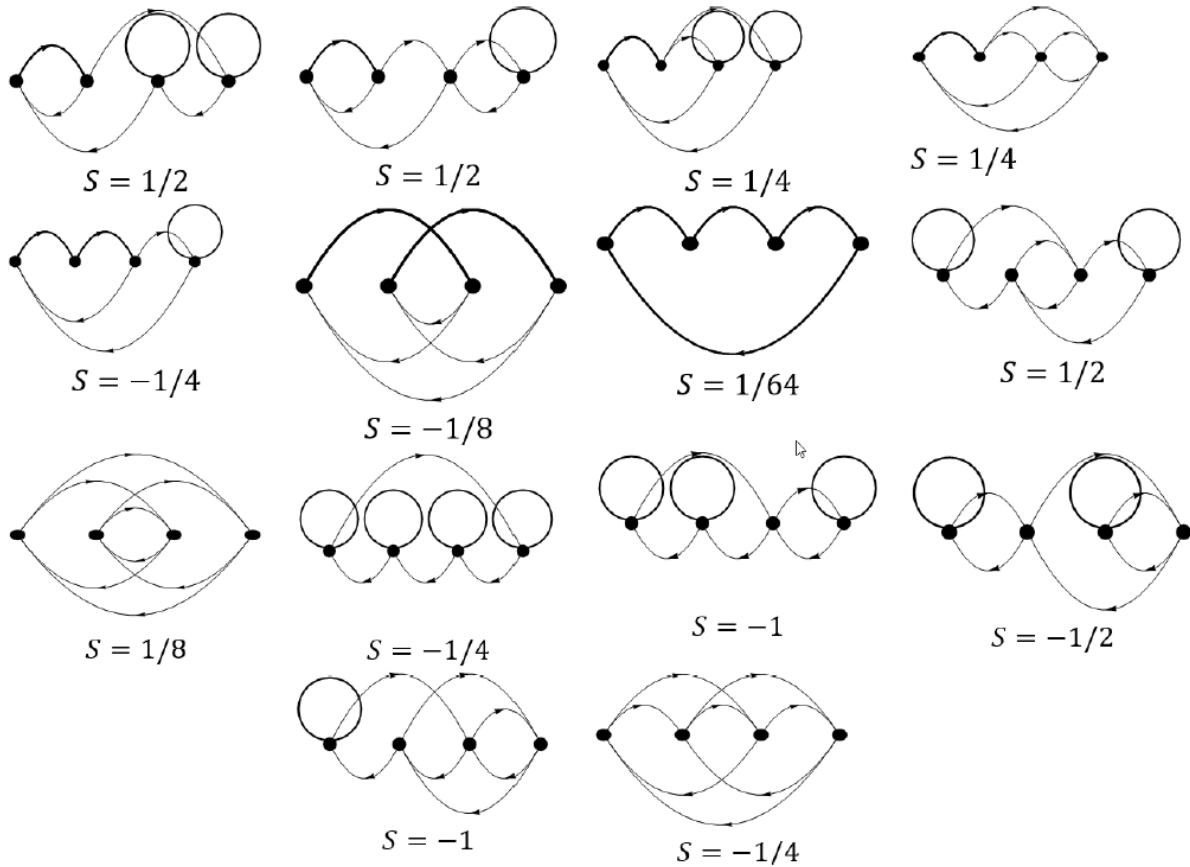


Fig. III.6. Les diagrammes essentiels avec ces poids de potentiel grand canonique pour l'ordre $n = 4$.

Comme on le voit dans le tableau III.1, quoique le nombre de diagrammes est nettement réduit, lorsque on augmente l'ordre n , le temps et le nombre de diagrammes augmentent d'une façon effrénée, ainsi pour calculer le potentiel grand canonique au dixième ordre, nous avons besoin d'environ un million de diagrammes.

Ainsi, afin d'atteindre notre but nous essayons d'éliminer les diagrammes réductibles.

III.5. Diagrammes réductibles et irréductibles

Le diagramme réductible c'est celui qui se scinde en deux par la coupure de deux lignes. Figure III.7 (a) représente un exemple de diagramme réductible et figure III.7 (b) représente diagramme irréductible.

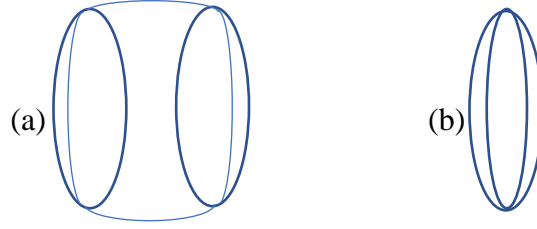


Fig. III.7. Exemple de diagramme réductible (a) et irréductible (b)

Pour bien comprendre l'effet de ce genre de diagrammes, il faut calculer quelques ordres de potentiel grand canonique. On prend par exemple la classe des diagrammes qui est illustrée dans la figure III.8.

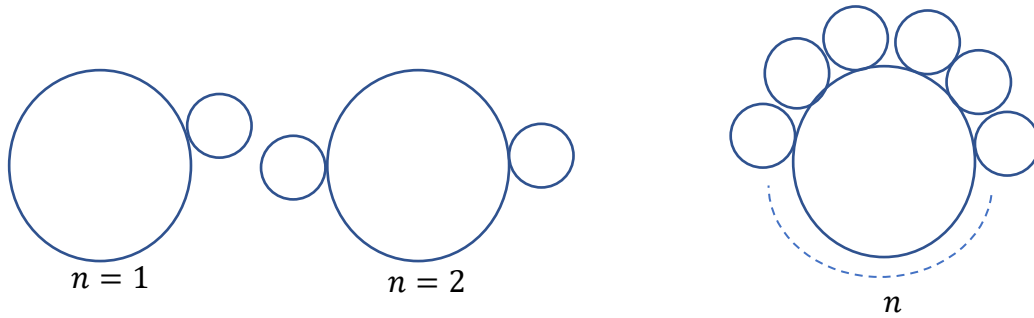


Fig. III.8. Exemple de classe des diagrammes

On peut déduire simplement par notre programme est que la liste *Diag* et la symétrie *Sym* de diagramme n de la figure III.8 est :

$$\begin{aligned} \text{Diag} &= \{n, 1, 1, 2, 2, 3, 3, \dots, n-1, n-1, n\} \\ \text{Sym} &= -\frac{1}{n} \end{aligned} \tag{3.48}$$

Sauf l'ordre 1, qui a une symétrie égale à $-\frac{1}{2} = -1 + \frac{1}{2}$.

Donc, quand on applique la relation (3.39) on trouve :

$$\begin{aligned} G_n^0 &= -\frac{1}{n} \sum_{\substack{p_1 \dots p_n \\ q_1 \dots q_n}} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_2 V_{p_1 q_1}^{p_n q_1} g_{p_n}(\tau_1 - \tau_n) g_{q_1}(0) V_{p_2 q_2}^{p_1 q_2} g_{p_1}(\tau_2 \\ &\quad - \tau_1) g_{q_2}(0) \dots V_{p_n q_n}^{p_{n-1} q_n} g_{p_{n-1}}(\tau_n - \tau_{n-1}) g_{q_n}(0) \end{aligned} \tag{3.49}$$

Notre système est invariant par translation, donc il conserve le moment, c'est-à-dire

$$p_n = p_1 = p_2 = \dots = p_{n-1} \quad (3.50)$$

Donc, la somme sur les indices des propagateurs réduit en somme sur une seule indice p_1 , et par conséquent la relation (3.49) devient :

$$G_n^0 = -\frac{1}{n} \sum_{p_1} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_2 V_{p_1 q_1}^{p_1 q_1} g_{p_1}(\tau_1 - \tau_n) g_{q_1}(0) V_{p_1 q_2}^{p_1 q_2} g_{p_1}(\tau_2 - \tau_1) g_{q_2}(0) \dots V_{p_1 q_n}^{p_1 q_n} g_{p_1}(\tau_n - \tau_{n-1}) g_{q_n}(0) \quad (3.51)$$

On peut simplifier cette somme par :

$$G_n^0 = -\frac{\left(V_{p_1 q_1}^{p_1 q_1} g_{q_1}(0)\right)^n}{n} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \prod_{r=1}^n g_{p_1}(\tau_{r+1} - \tau_r) \quad (3.52)$$

Ici, $\tau_{n+1} = \tau_1$, l'utilisation maintenant de la relation (3.43) donne :

$$\int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \prod_{r=1}^n g_{p_1}(\tau_{r+1} - \tau_r) = \beta \frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)!} \frac{\partial^{n-1}}{\partial \varepsilon_{p_1}^{n-1}} g_{p_1}(0) \quad (3.53)$$

Mais :

$$g_{p_1}(0) = \varepsilon f_{p_1}^- = \varepsilon \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{p_1}} \left(\frac{\varepsilon}{\beta} \ln(1 - \varepsilon e^{-\beta(\varepsilon_{p_1} - \mu)}) \right) = \varepsilon \frac{\partial \Omega_0}{\partial \varepsilon_{p_1}} \quad (3.54)$$

On trouve finalement :

$$G_n^0 = \beta \frac{\left(-V_{p_1 q_1}^{p_1 q_1} g_{q_1}(0)\right)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \varepsilon_{p_1}^n} \Omega_0 \quad (3.55)$$

La somme sur G_n^0 , est simplement connait, est le développement en série de Taylor :

$$\beta \sum_{n=0} \frac{\left(-V_{p_1 q_1}^{p_1 q_1} g_{q_1}(0)\right)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \varepsilon_{p_1}^n} \left(\frac{\epsilon}{\beta} \ln\left(1 - \epsilon e^{-\beta(\varepsilon_{p_1} - \mu)}\right)\right) \quad (3.56)$$

$$= \epsilon \ln\left(1 - \epsilon e^{-\beta(\varepsilon_{p_1} - \mu - V_{p_1 q_1}^{p_1 q_1} g_{q_1}(0))}\right)$$

Donc, l'énergie de système est changée de ε_{p_1} vers $\varepsilon_{p_1} - V_{p_1 q_1}^{p_1 q_1} g_{q_1}(0)$, et cette dernière grandeur est l'énergie de Hartree-Fock qui est connait aussi par le premier ordre de Self-énergie.

III.6. Equation de Dyson

L'équation de Dyson [4], établir la connexion entre le propagateur d'un système en interaction G et le propagateur G_0 sans interaction par l'intermédiaire d'un potentiel (non local, non hermitien et dépendant du temps) appelé Self-énergie Σ .

$$G(r, t; r', t') = G_0(r, t; r', t') + \int dr_1 dt_1 dr_2 dt_2 G_0(r, t; r_2, t_2) \Sigma(r_2, t_2; r_1, t_1) G(r_1, t_1; r', t') \quad (3.57)$$

Qui peut s'écrire sous la forme réduite

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G \quad (3.58)$$

La représentation graphique de cette équation est illustrée dans la figure III.9.

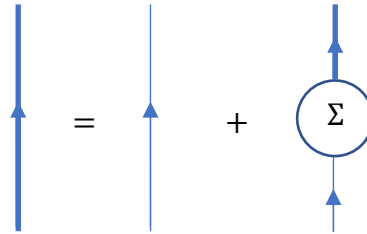


Fig. III.9. Représentation graphique de l'équation de Dyson, le trait gras représente la fonction de Green avec interaction G , et le trait fin représente la fonction de Green sans interaction G_0

Puisque G_0 est supposé être connu exactement, le calcul de G a été réduit au calcul de Self-énergie Σ .

On peut réécrire le potentiel thermodynamique sous la forme [25]

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{1}{2\beta} \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \sum_{l,p} e^{i\zeta_l 0^+} \Sigma_\lambda^*(p, l) G_\lambda(p, l) \quad (3.59)$$

Avec $\Sigma_\lambda^*(p, l)$ est le propre Self énergie pour l'interaction λV , et $G_\lambda(p, l)$ la fonction de green

$$G_\lambda(p, l) = \frac{1}{\zeta_l - \varepsilon_p - \Sigma_\lambda^*(p, l)} \quad (3.60)$$

Pour trouver les diagrammes irréductibles de Self énergie, nous avons développé un programme pour éliminer ces diagrammes réductibles (Voir l'Annex C). Dans le tableau III.2, nous présentons le nombre total des diagrammes de Self-énergie.

Tableau III. 2. Nombre total de diagrammes de Self-énergie.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nombre de diagrammes	1	2	3	4	10	42	204	1466	12415	119856

Comme on le voit dans le tableau III.2, le nombre de diagrammes est nettement réduit, pour calculer le potentiel grand canonique au dixième ordre, nous avons besoin d'environ 120000 de diagrammes.

Self-énergie n'est pas une simple expression mathématique utilisée de manière indirecte pour obtenir G , mais elle a une signification physique directe. La connaissance de l'opérateur de Self-énergie, permet de décrire l'état quantique d'un électron renormalisé dans le système à plusieurs corps en résolvant l'équation quasiparticule (QP) suivante [13]

$$(h_0(r_1) + V_H(r_1))\psi(r_1) + \int \Sigma(r_1, r_2; \varepsilon^{QP})\psi(r_2)dr_2 = \varepsilon^{QP}\psi(r_1) \quad (3.61)$$

Quand les états propres QP obtenus peuvent être utilisés pour construire G selon la représentation de Lehmann.

III.7. Représentation de Lehmann

La fonction de Green (ou propagateur) décrit l'amplitude de probabilité pour la propagation d'un électron ajouté ou retiré dans un système à N-corps, définie par une simple superposition entre l'état final (r', t') et l'état initial (r, t) comme suite

$$G(r, t; r', t') = -i \langle \phi_0^N | T[\Psi(r, t)\Psi^+(r', t')] | \phi_0^N \rangle \quad (3.62)$$

Ici r désigne à la fois la variable d'espace et de spin.

D'où :

$|\phi_0^N\rangle$ est la fonction d'onde de l'état fondamentale d'un système à N électrons en interaction.

$\Psi^+(r', t')$ est l'opérateur du champ de création à l'instant t' , et $\Psi(r, t)$ est l'opérateur du champ d'annihilation à l'instant t .

T est l'opérateur d'ordre chronologique définit par :

$$T[A(t)B(t')] = \theta(t - t')A(t)B(t') - \theta(t' - t)B(t')A(t) \quad (3.63)$$

Dans la représentation de Heisenberg l'opérateur du champ est défini par la relation

$$\Psi(r, t) = e^{iHt}\Psi(r)e^{-iHt} \quad (3.64)$$

Le propagateur (3.62) ne contient qu'une partie de l'information complète portée par la fonction d'onde à N-corps, mais il inclut la partie pertinente pour l'étude des excitations chargées. De plus, tout opérateur à une seule particule agissant sur le système peut être évalué une fois que la fonction de Green est connue.

Des informations physiques utiles sur les énergies d'excitation chargées du système à N-corps peuvent être obtenues en exprimant le propagateur dans la représentation de Lehmann [14].

Utilisant la représentation de Heisenberg (3.64) et introduisant la relation de fermeture de l'espace de Fock entre les deux opérateurs des champs dans l'équation (3.62)

$$\sum_n |\phi_n^{N\pm 1}\rangle \langle \phi_n^{N\pm 1}| = 1 \quad (3.65)$$

Tel que $|\phi_n^{N\pm 1}\rangle$ est l'ensemble des fonctions propres du système à $N \pm 1$ électrons, on obtient alors :

$$\begin{aligned} G(r, t; r', t') &= -i \sum_n e^{-i(E_n^{N+1} - E_0^N)(t-t')} \langle \phi_0^N | \Psi(r) | \phi_n^{N+1} \rangle \langle \phi_n^{N+1} | \Psi^+(r') | \phi_0^N \rangle \theta(t-t') \\ &+ i \sum_n e^{-i(E_0^N - E_n^{N-1})(t-t')} \langle \phi_0^N | \Psi^+(r') | \phi_n^{N-1} \rangle \langle \phi_n^{N-1} | \Psi(r) | \phi_0^N \rangle \theta(t'-t) \end{aligned} \quad (3.66)$$

Où E_0^N représente l'énergie du système à l'état fondamental de N particules, et $E_n^{N\pm 1}$ représente l'énergie d'excitation du système à l'état n de $N \pm 1$ particules.

Il est utile d'introduire la notation suivante pour désigner les énergies d'excitation chargées du système à N particules :

$$\varepsilon_n = \begin{cases} E_n^{N+1} - E_0^N & \varepsilon_n > \mu \\ E_0^N - E_n^{N-1} & \varepsilon_n < \mu \end{cases} \quad (3.67)$$

D'autres quantités importantes qui seront utilisées dans ce qui suit sont les amplitudes définies par la relation :

$$\psi_n(r) = \begin{cases} \langle \phi_0^N | \Psi(r) | \phi_n^{N+1} \rangle & \varepsilon_n > \mu \\ \langle \phi_n^{N-1} | \Psi(r) | \phi_0^N \rangle & \varepsilon_n < \mu \end{cases} \quad (3.68)$$

Utilisant les représentations (3.67) et (3.68), la fonction de Green (3.66) prend la forme

$$G(r, t; r', t') = -i \sum_n \psi_n(r) \psi_n^*(r') e^{-i\varepsilon_n \tau} [\theta(\tau) \theta(\varepsilon_n - \mu) - \theta(\mu - \varepsilon_n) \theta(-\tau)] \quad (3.69)$$

Avec $\tau = t - t'$. Si on prend la transformé de Fourier de cette équation, la représentation de Lehmann de la fonction de Green s'écrit dans le domaine fréquentiel comme suite

$$G(r, r'; \omega) = \sum_n \frac{\psi_n(r) \psi_n^*(r')}{\omega - \varepsilon_n + i\eta \text{Sign}(\varepsilon_n - \mu)} \quad (3.70)$$

Où $\eta \rightarrow 0^+$, et $\text{Sign}(x)$ indique la signature de variable x ,

$$\text{Sign}(x) = \begin{cases} +1, & x > 0 \\ -1, & x < 0 \end{cases} \quad (3.71)$$

Cette fonction de Green admet des pôles qui correspondent exactement aux énergies d'excitations du système à $N \pm 1$ particules :

Pour $\varepsilon_n > \mu$, $\omega = \varepsilon_n - i\eta$ les pôles sont situés juste au-dessus de l'axe réel, ces pôles correspondent aux énergies d'excitation du système à $N + 1$ électrons mesurés par rapport à l'état fondamental du système à N électrons.

Pour $\varepsilon_n < \mu$, $\omega = \varepsilon_n - i\eta$, les pôles sont situés au-dessous de l'axe réel, ces pôles sont associés aux états inoccupés et ils correspondent aux énergies d'excitation du système à $N - 1$ électrons mesurés par rapport à l'état fondamental du système à N électrons (Fig. III.10).

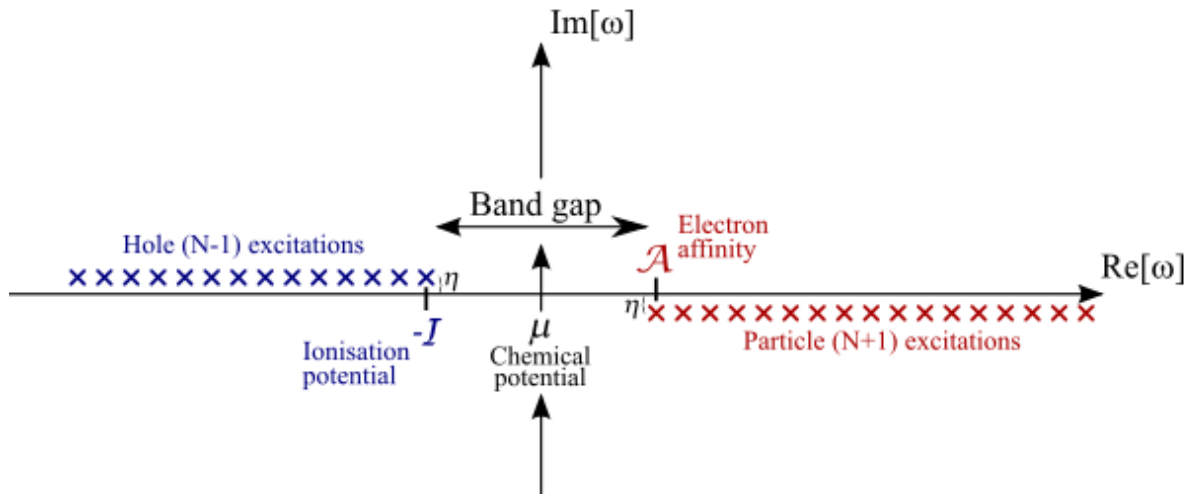


Fig. III.10. Position des pôles de la fonction de Green dans le plan des fréquences complexe

[21]

Le potentiel d'ionisation est l'énergie nécessaire pour retirer un électron du système, l'affinité électronique pour ajouter un électron, et le potentiel chimique est généralement considéré comme le milieu de gap. Pour un système métallique, ces énergies sont toutes égales les unes aux autres, donc il n'y a pas gap.

III.8. Equations de Hedin

En 1965, Lars Hedin a proposé un système d'équations qui mène à la Self-énergie électronique exacte [15]. Ces équations sont basées sur des outils fondamentaux, qui sont les

fonctions de Green G , l'interaction coulombienne écrantée W (Green's function G and screened Coulomb interaction W), la fonction de vertex Γ et la polarisabilité $\tilde{\chi}$

$$\Sigma(1,2) = i \int G(1,3)W(1,4)\Gamma(3,2,4)d(3,4) \quad (3.72)$$

$$\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(2,3) + \int \frac{\delta\Sigma(1,2)}{\delta G(4,5)} G(4,6)G(7,5)\Gamma(6,7,8)d(4,5,6,7) \quad (3.73)$$

$$W(1,2) = v(1,2) + \int W(1,3)\tilde{\chi}(3,4)v(4,2)d(3,4) \quad (3.74)$$

$$\tilde{\chi}(1,2) = -i \int G(2,3)G(4,2)\Gamma(3,4,1)d(3,4) \quad (3.75)$$

Ici, on a utilisé la notation réduite $1 \equiv (r_1, t_1)$; $2 \equiv (r_2, t_2)$; ...

L'ensemble des équations de Hedin avec l'équation de Dyson constitue la solution définitive du problème à N-corps. La solution se fait de façon auto cohérente pour obtenir le Self-énergie du système d'électrons en interaction.

Le pentagone illustré dans la figure III.11, montre comment les différentes grandeurs physiques sont interdépendantes

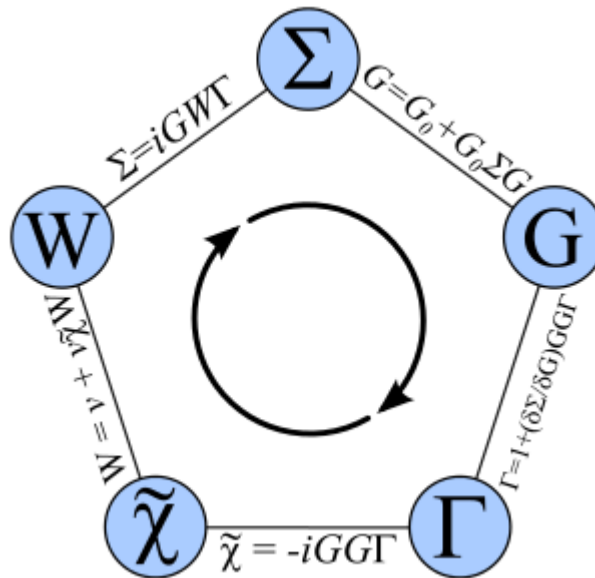


Fig. III.11. La solution auto cohérente de différentes grandeurs physique Σ , G , $\tilde{\chi}$, W et Γ [21]

L'itération commence par régler $G = G_0$. Ensuite, l'ensemble des équations devrait en principe être itéré jusqu'à l'auto cohérence soit atteinte dans tous les termes.

III.9. L'approximation GW

La solution pratique des équations de Hedin est extrêmement compliquée car elles ne sont pas seulement des relations numériques mais contiennent une dérivée fonctionnelle dans l'équation du vertex $\frac{\delta\Sigma}{\delta G}$. L'évaluation directe de la fonction vertex est très difficile. L'ensemble des équations peut cependant être itéré en supposant que seulement quelques itérations sont réellement nécessaires pour obtenir des résultats physiquement significatifs. Une approche largement utilisée de la solution approximative des équations de Hedin est l'approximation GW [15], qui consiste à approximer la fonction vertex comme suivant :

$$\Gamma(1,2,3) \approx \delta(1,2)\delta(2,3) \quad (3.76)$$

$$\tilde{\chi}(1,2) = -iG(1,2)G(2,1) \quad (3.77)$$

$$W(1,2) = v(1,2) + \int W(1,3)P(3,4)v(4,2)d(3,4) \quad (3.78)$$

$$\Sigma(1,2) = iG(1,2)W(1,2) \quad (3.79)$$

L'ensemble des équations GW devrait encore être itéré jusqu'à l'auto-cohérence soit atteinte dans tous les termes ; c'est la méthode GW entièrement auto-cohérente ($scGW$). Cependant, les calculs $scGW$ pour les systèmes réels sont encore très difficiles, et très peu ont été rapportés dans la littérature. En outre, l'utilité des résultats de $scGW$ complets sont toujours en débat au sein de la communauté scientifique.

Le problème est que l'auto-cohérence améliore généralement les énergies totales, mais aggrave les propriétés spectrales (telles que les bandes passantes et les spectres optiques). Puisque l'obtention de l'information spectrale est souvent la raison principale pour faire de tels calculs difficiles en premier lieu, beaucoup d'auteurs s'accordent à dire qu'une approche auto-cohérente utile nécessiterait l'inclusion d'une sorte de correction de vertex pendant la résolution des équations.

Pour cette raison, l'approche la plus commune utilisée dans la communauté *ab initio* consiste à utiliser la meilleure approximation disponible pour G et W comme point de départ et

à ne réaliser qu'une seule itération (la méthode G_0W_0). Dans ce cas, le Self-énergie est simplement donnée par :

$$\Sigma(1,2) = iG_0^{KS}(1,2)W_0(1,2) \quad (3.80)$$

Où $G_0^{KS}(1,2)$ est le propagateur de particules indépendantes de l'hamiltonien Kohn-Sham (KS), et l'interaction W_0 est approchée avec l'approximation de la phase aléatoire (RPA) calculée avec les énergies KS et les fonctions d'onde :

$$\chi^0 = -iG_0^{KS}(1,2)G_0(1,2) \quad (3.81)$$

L'équation de Kohn-Sham est :

$$(h_0(r_1) + V_H(r_1))\psi(r_1) + V_{xc}(r_1)\psi(r_1) = \varepsilon^{KS}\psi(r_1) \quad (3.82)$$

La différence entre l'équation (3.61) et l'équation Kohn-Sham (3.82) est seulement en remplaçant l'opérateur d'échange corrélation V_{xc} par l'opérateur Self-énergie Σ qui contient tous les effets d'échange et de corrélation entre les électrons.

En effet, dans de nombreux cas, les énergies de Kohn-Sham fournissent déjà une estimation raisonnable de la structure de la bande d'énergie et sont généralement en accord qualitatif avec l'expérience.

Cette observation suggère qu'une solution simple, quoique précise, pour les énergies QP peut être obtenue en utilisant la théorie des perturbations du premier ordre, traitant le potentiel d'échange et de corrélation, V_{xc} , comme une approximation d'ordre zéro de Self-énergie [16,17] Sous l'estimation que les fonctions d'onde QP sont égales aux orbitales KS, nous pouvons développer l'opérateur de Self-énergie autour de ε^{KS} en obtenant une expression approximative pour ε^{QP} :

$$\varepsilon^{QP} = \varepsilon^{KS} + Z\langle\psi^{KS}|\Sigma(\varepsilon^{KS}) - V_{xc}|\psi^{KS}\rangle \quad (3.83)$$

Où le facteur de renormalisations Z est définie par :

$$Z = \left(1 - \langle\psi^{KS}|\frac{\partial\Sigma(\omega)}{\partial\omega}\Big|_{\omega=\varepsilon^{KS}}|\psi^{KS}\rangle\right)^{-1} \quad (3.84)$$

III.10. Méthode de calcul du gap dans l'approximation GW

L'approximation GW est implémentée dans le code ABINIT [18], pour faire un calcul GW il faut suivre les trois étapes suivantes (Fig. III.12).

III.10.1. Génération de la structure électronique Kohn Sham

La première étape d'un calcul GW est de déterminer l'énergie ε^{KS} et les fonctions d'ondes ψ^{KS} par un calcul auto cohérent dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité en donnant simplement la position et la nature des atomes constituant le système, le fichier ainsi créé KSS (structure Kohn Sham) sera réservé et utilisé dans la seconde étape.

III.10.2. Génération de la matrice diélectrique

Le calcul de la matrice de susceptibilité se fait sur la base des énergies et des fonctions d'ondes de Kohn Sham, ensuite la détermination de la matrice diélectrique (epsilon) et son inverse (epsilon-1) est effectué dans l'approximation de la phase aléatoire. Le potentiel dynamiquement écranté est aussi calculé par la multiplication de l'inverse de la matrice diélectrique avec la matrice du potentiel de coulomb, un fichier SCR (screening) sera créé qui contient toute ces informations.

III.10.3. Calcul de Gap

Enfin avec les données KSS et SCR, un calcul des éléments de matrice de Self-énergie nommée (sigma) est fait seulement pour les point k de haute symétrie.

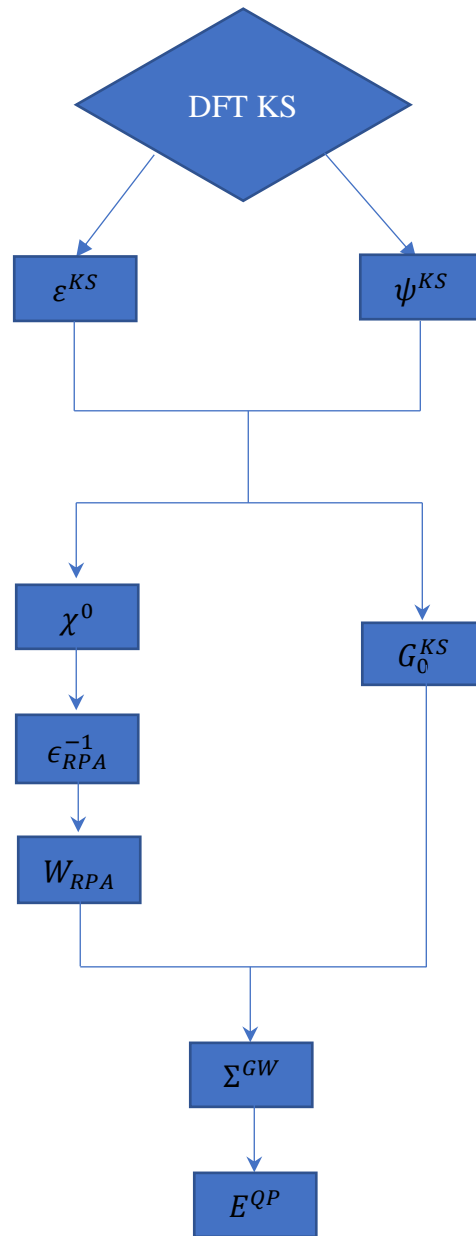
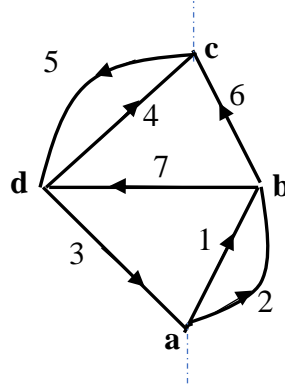


Fig. III.12. Le principe de calcul de l'énergies quasiparticule dans l'approximation GW [21].

III.11. Méthode d'intégration

Pour évaluer les grandeurs de Self-énergie, on utilise la méthode de Gaudin [18]. Le diagramme r de la figure III.13, donne une contribution du 4^{ème} ordre d'un système normal de fermions. On a sept lignes internes k_1, k_2, \dots, k_7 . On note $E_i = \varepsilon_{k_i} - \mu$.

Fig. III.13. Exemple de diagramme du 4^{ème} ordre [18].

A température quelconque, la contribution particulière de ce diagramme Γ à l'énergie $\Sigma_{\Gamma}(k, z)$ s'écrit ainsi, en omettant des coefficients numériques,

$$\begin{aligned} & \Sigma_{\Gamma}(k, z) \\ &= \sum_{\zeta} \int \frac{\{kk_3|V|k_1k_2\}\{k_5k_7|V|k_3k_4\}\{k_1k_2|V|k_6k_7\}\{k_4k_6|V|k_5k\}}{\prod_{i=1}^7(\zeta_i - E_i)} d^3k_1 \dots d^3k_7 \end{aligned} \quad (3.85)$$

Où la somme porte sur les variables discrètes m_i de relation (3.43). Le potentiel V étant invariant par translation, on a dans l'élément de matrice $\{k_5k_7|V|k_3k_4\}$ l'opérateur de Kronecker δ usuelle $\delta(k_5 + k_7 - k_1 - k_2)\delta(m_5 + m_7 - m_1 - m_2)$ dans l'expression ci-dessus, nous avons pris les propagateurs non perturbés $(\zeta_i - E_i)^{-1}$.

Dans une théorie renormalisée, nous écrirons $G_{k_i}(\zeta_i)$ au lieu de $(\zeta_i - E_i)^{-1}$, et nous ferons usage de la représentation spectrale

$$G_k(\zeta) = \int \frac{\rho(k, \varepsilon)}{\varepsilon - \zeta} d\varepsilon \quad (3.86)$$

Avec

$$\rho \geq 0 \quad \text{et} \quad \int \rho(k, \varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (3.87)$$

Nous sommes amenés dans les deux cas au problème de sommer sur les variables ζ liées par les relations de conservation, un produit de la forme $\prod_i (\zeta_i - E_i)^{-1}$. L'utilisation de la méthode classique d'intégration nous conduirait à décomposer Σ_{Γ} en somme de $4!$ contributions associées aux diagrammes ordonnés dans le temps.

Nous exposons maintenant l'application des règles proposées au calcul du diagramme Γ , en définissant sommairement les notions utiles.

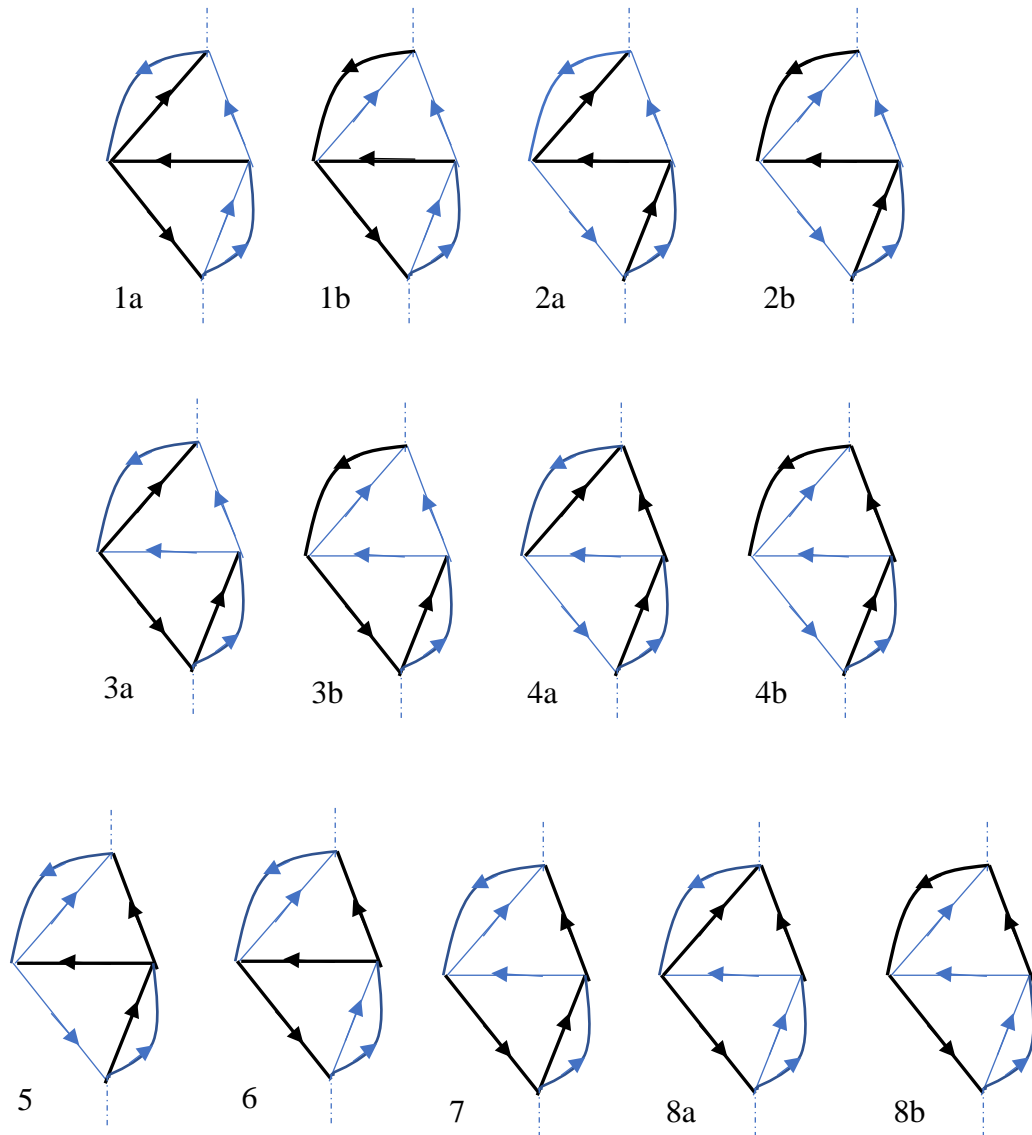


Fig. III.14. Les arbres couvrants possible pour le diagramme Γ [18].

A) On dessine sur le graphe Γ , amputé de ses lignes externes, tous les arbres possibles, c'est-à-dire les graphes connexes sans cycles de quatre sommets et de trois lignes choisies parmi les lignes de Γ . Il existe 21 arbres couvrants \mathcal{A} (spanning tree) sur Γ . En fait, il n'est pas besoin que d'en considérer 13, qui sont représentés sur la figure III.14 : ceci à cause de la, double ligne, 1 et 2, qui joint les deux sommets a et b . C'est toujours le cas pour les doubles lignes, il suffit de considérer seulement un arbre qui passe par l'une d'elle et de doubler le résultat.

Appelons Σ_Γ la somme des contributions $\Sigma_{\mathcal{A}}$ associées à chaque arbre

$$\Sigma_\Gamma(k, z) = \text{somme des } \Sigma_{\mathcal{A}}(k, z) \quad (3.88)$$

Explicitons maintenant la règle du calcul de $\Sigma_{\mathcal{A}}$ pour un arbre particulier, par exemple $\mathcal{A}(a1)$ de la figure III.14.

B) La contribution de l'arbre $\mathcal{A}(a1)$ a l'allure suivante :

Aux lignes de l'arbre $\mathcal{A}(E_3, E_4, E_7)$ sont associés des dénominateurs d'énergie à des états intermédiaires déterminés par \mathcal{A} ; Aux autres lignes de Γ , n'appartenant pas à \mathcal{A} , et formant un ensemble $\mathcal{B}(E_1, E_2, E_5, E_6)$ sont associés les facteurs statistiques $f^+(E)$ ou $f^-(E)$. Il reste donc à préciser comment déterminer le choix entre f^+ et f^- pour chaque ligne de \mathcal{B} , et comment construire les dénominateurs d'énergie relatifs aux lignes de \mathcal{A} .

C) *Dénominateurs d'énergie.* La figure III.15 montre comment sont définis les trois dénominateurs D_3, D_7, D_4 relatifs aux lignes E_3, E_7, E_4 .

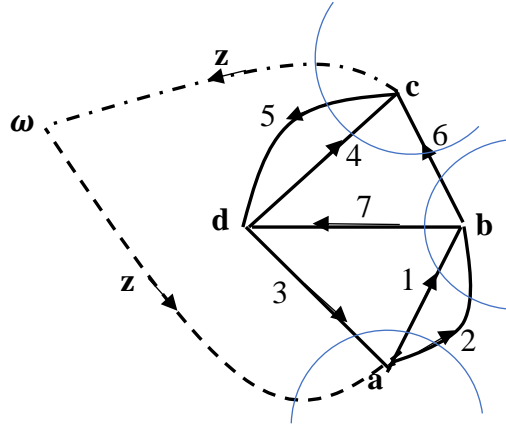


Fig. III.15. Exemple de trois dénominateurs [18].

Au préalable, on joint ensemble sur un sommet auxiliaire ω , les deux lignes externes, affectées de la variable d'énergie z .

Soit à déterminer D_3 . On supprime idéalement la ligne E_3 , de l'arbre \mathcal{A} . Ceci a pour effet de couper l'arbre en deux arbres et de séparer les sommets de Γ en deux groupes. Dans le cas présent, on a le groupe formé du sommet a seul, et le groupe formé des sommets b, c, d .

La ligne en tiré l , est la ligne de séparation des deux groupes : la, ligne de partage l , coupe les lignes de Γ et la ligne externe suivantes : E_3, E_1, E_2, z . Le dénominateur est :

$$D_3 = +E_3 + z - E_1 - E_2 \quad (3.89)$$

Où l'on a mis le signe + devant l'énergie E_3 , de l'unique ligne de \mathcal{A} qui coupe l , et les autres signes suivant le sens relatif par rapport à E_3 des lignes qui coupent l . On lit donc sur la section idéale l , le transfert total d'énergie correspondant à l'état intermédiaire défini par l . On lit de même, relativement aux sections des lignes E_7 par l' et E_4 par l'' :

$$D_7 = E_7 + E_6 - E_1 - E_2 \quad (3.90)$$

$$D_4 = E_4 + E_6 - E_5 - z \quad (3.91)$$

D) *Facteurs statistiques.* Soit à déterminer le facteur $f(E_6)$ relatif à la ligne E_6 de \mathcal{B} . On remarque que l'adjonction mentale de la ligne E_6 à l'arbre \mathcal{A} crée un cycle et un seul formé des lignes E_7, E_4 et E_6 . Définissons l'orientation totale de ce cycle de la façon suivante : on parcourt le cycle dans le sens indiqué par la flèche de la ligne 6. Le nombre total de flèches rencontrées du même sens que la ligne 6, diminué du nombre de flèches orientées dans le sens inverse de 6, est un nombre entier dont le signe est s . Nous avons alors un facteur $sf^s(E)$.

Pour la ligne 6 : cycle $\left(\overset{+}{6}, \overset{-}{4}, \overset{-}{7}\right)$ d'où $s = -1$.

Pour la ligne 5 : cycle $\left(\overset{+}{5}, \overset{+}{4}\right)$ d'où $s = +1$.

Pour la ligne 1 et 2 : cycle $\left(\overset{+}{1}, \overset{+}{7}, \overset{+}{3}\right)$ d'où $s = +1$.

D'où les facteurs :

$$-f^-(E_6)f^+(E_5)f^+(E_1)f^+(E_2) \quad (3.92)$$

Il peut arriver que certains cycles aient une orientation totale nulle. La règle est alors de lever l'ambiguïté en renforçant arbitrairement, une fois pour toutes dans un graphe donné, certaines lignes du diagramme auxquelles on peut associer deux flèches, ou trois flèches, etc. Par exemple dans le cas de la figure III.14 (a), la ligne 2 ajoutée à l'arbre $\mathcal{A}(2a)$ crée un cycle (2, 1) d'orientation totale nulle. On lève l'ambiguïté en mettant deux flèches sur la ligne 1, une

fois pour toutes. Le cas se présente toujours pour les doubles lignes. Il montre aussi que la décomposition que nous donnons n'est pas unique.

Rassemblant facteurs statistiques et dénominateurs d'énergie, on obtient pour la contribution de l'arbre $\mathcal{A}(1a)$

$$\Sigma_{\mathcal{A}(1a)}(k, z) = \int \{kk_3|V|k_1k_2\}\{k_5k_7|V|k_3k_4\}\{k_1k_2|V|k_6k_7\}\{k_4k_6|V|k_5k\} \\ \frac{-f^-(E_{k_6})f^+(E_{k_5})f^+(E_{k_1})f^+(E_{k_2})d^3k_1d^3k_2d^3k_5d^3k_6}{D_3D_4D_7} \quad (3.93)$$

On remarque que les variables d'impulsion qui figurent dans les facteurs statistiques peuvent être choisies comme variables indépendantes d'intégration. Le fait est général. C'est pourquoi on a écrit $E_{k_1+k_2-k}$ pour E_{k_3} , etc. La fonction $\Sigma_{\Gamma}(k, z)$ est la somme de 13 termes analogues. On peut noter le nombre de quatre facteurs f^s pour un diagramme de sept lignes. En général dans un graphe d'ordre n de p lignes on a $p - n + 1$ facteurs statistiques.

III.12. Algorithme pour évaluer les diagrammes

Nous avons développé un programme en Mathematica qui évalué tous les diagrammes par la méthode précédent, il est réparti en quatre étapes :

- 1) Trouver toutes les arbres couvrant \mathcal{A} (spanning tree en Anglais).
- 2) Déterminer tous les dénominateurs de chaque arbre.
- 3) Extraire les facteurs statistiques de chaque arbre \mathcal{B} .
- 4) Déduire $\Sigma_{\mathcal{A}}(k, z)$ et la somme totale $\Sigma_{\Gamma}(k, z)$.

Pour la première étape, il y a plusieurs algorithmes développés pour solver ce problème dans le domaine informatique, on a cité l'algorithme de Winter [19], presque rapide que les autres [20].

III.13. Détails techniques

Les résultats obtenus suite aux travaux de cette thèse ont été réalisés à l'aide de programme du structure électronique ABINIT [21], et basent sur la théorie MBPT et l'approximation GW présentées précédemment. ABINIT est un logiciel libre de chimie et physique quantique fondé sur la méthode DFT. Il est développé par Xavier Gonze et Jean-Michel Beuken de l'unité de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux de l'Université

Catholique de Louvain, en Belgique. Ce code permet de calculer les diverses propriétés physiques telles que l'énergie totale à l'état fondamentale, la densité de charge et la structure électronique et optique des systèmes [27].

Afin de modéliser les effets d'échange et corrélation électroniques, notre travail s'inscrit principalement dans le cadre de l'approximation GGA telle qu'elle a été proposée par Perdew, Burk et Ernzerhof [22]. Nous utilisons une approche d'ondes-planes, avec des pseudopotentiels optimisés, à norme conservée de type RRKJ [23], générés par OPIUM [24,27].

III.14. Références

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 114, 243 (1927).
- [2] V. Fock, Z. Phys. 75, 622-647 (1932).
- [3] J. M. Luttinger and J. C. Ward, Phys. Rev 118, 1417-1427 (1960).
- [4] F. J. Dyson, Phys. Rev. 82, 428 (1951).
- [5] G. C. Wick, Phys. Rev. 80, 268 - 272 (1950).
- [6] N. M. Hugenholtz, Physica 23, 481 (1957).
- [7] M. Gaudin, Nucl. Phys. 20, 513-532 (1960).
- [8] K. A. Brueckner, Phys. Rev. 100, 36 (1955).
- [9] M. A. Tag and S. Khène, Int. J. Mod. Phys. C 28, 1750113 (2017).
- [10] M. Bona, *Combinatorics of Permutations*, Second Edition, CRC Press – Chapman Hall (2012), p. 85.
- [11] R. P. Stanley, *Enumerative combinatorics*, Vol. I, Cambridge University Press (1997), p. 17.
- [12] T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 14, 351 (1955).
- [13] J. Schwinger, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 37, 452 (1951).
- [14] H. Lehmann, Nuov. Cim. 11, 342-357 (1954).
- [15] L. Hedin, Phys. Rev. 139, A796 (1965).
- [16] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. 55, 1418 (1985).
- [17] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B 34, 5390 (1986).
- [18] M. Gaudin, Nuov. Cim. 38, 844 (1965).
- [19] P. Winter, BIT Numer. Math. 26, 44–62 (1986).

- [20] M. Chakraborty and R. Mehera, *Adv. Comp. Sys. Sec.* 567, 19-36 (2017).
- [21] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J. W. Zwanziger, *Comp. Phys. Commun.* 180, 2582–2615 (2009), (<http://www.abinit.org>).
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [23] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 41, 1227 (1990).
- [24] <http://opium.sourceforge.net>
- [25] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Courier Corporation (2012).
- [26] <https://github.com/tagtog12000/EDHD/blob/master/HugenCPP.cpp>
- [27] AMISI Safari, *Étude ab-initio d’oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite*, Thèse de doctorat, Université de Liège (2013).

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

Chapitre VI. Résultats et discussions

VI.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites :

$$\{\text{LaAlO}_3, \text{PbTiO}_3, \text{SrTiO}_3, \text{BaTiO}_3, \text{LaTiO}_3, \text{LaCrO}_3\} \quad (4.1)$$

Nous utiliserons la méthode GGA pour trouver les propriétés structurales et élastiques, et l'approximation GW au long des points de haute symétrie de la Zone de Brillouin Irréductible (ZBI) pour estimer l'énergie de gap. Finalement, on a fait une comparaison de nos résultats obtenus avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

VI.2. Méthode de calcul

Les calculs sont faits en utilisant le code ABINIT [44] basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et aussi sur la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [45-48]. Cette dernière méthode est utilisée pour déterminer les constantes élastiques du cristal, les fréquences optiques des phonons, la susceptibilité diélectrique, la matrice dynamique, la réponse linéaire et non-linéaire, ...etc.

L'approximation de gradient généralisée (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [49] a été utilisé pour l'énergie d'échange et corrélation. De plus, nous avons utilisé le pseudopotentiels à norme conservée de type RRKJ, générés par OPIUM [50] afin de l'utiliser dans l'étude DFT.

L'espace réciproque est échantillonné suivant la procédure de Monkhorst-Pack [51]. Le maillage considéré est $4 \times 4 \times 4$ pour le premier groupe des pérovskites LaAlO_3 , PbTiO_3 et SrTiO_3 , et $6 \times 6 \times 6$ pour le deuxième groupe BaTiO_3 , LaTiO_3 , LaCrO_3 . L'énergie de coupure utilisée est égale à 80 Hartree.

Nous avons effectué un test de convergence pour plusieurs maillages (jusqu'à $8 \times 8 \times 8$). La plus grande différence obtenue sur l'énergie totale est trouvée entre $4 \times 4 \times 4$ et $6 \times 6 \times 6$ pour le premier groupe, et $6 \times 6 \times 6$ et $8 \times 8 \times 8$ pour le deuxième groupe. Nous considérons ce maillage de

$4 \times 4 \times 4$ et $6 \times 6 \times 6$ comme suffisant pour faciliter le calcul. Le processus d'itération a été répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée atteigne la convergence avec une précision de 10^{-4} Ry.

VI.3. Propriétés structurales et élastiques

La flexibilité du réseau cristallin est étroitement liée à la force des liaisons entre les atomes.

Les propriétés élastiques jouant un rôle important en fournissant des informations précieuses sur les contraintes entre les plans atomiques adjacents. Le caractère d'anisotropie des contraintes et la stabilité structurale sont souvent définis par les constantes élastiques C_{ij} . Elles permettent d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques.

Pour déterminer les constantes élastiques, on a utilisé la méthode de Vanderbilt et Haman [52] qui est déjà implémenté dans le code ABINIT [44].

Le module de compression B d'un cristal de forme cubique simple (CS) s'écrit en fonction des constantes élastiques par la relation [56]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.2)$$

Toutes les informations sur les défauts structuraux ou la structure des microfissures au cours du processus de croissance des cristaux sont étroitement liées à la connaissance de l'anisotropie élastique A du solide [4,56].

Pour le cristal de forme cubique simple (CS), le facteur d'anisotropie A s'écrit comme suit [3,56]:

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} \quad (4.3)$$

L'échelle d'anisotropie élastique du matériau étudié est calculée à partir de l'écart négatif ou positif de la valeur du facteur A par rapport à l'unité. Pour $A = 1$, le matériau est parfaitement isotopique [4,56].

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille a . Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l'énergie totale $E(a)$.

Les figures IV.1 représentent les variations de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour les pérovskites (4.1). Dans le tableau IV.1, nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l'équilibre (a), du module de compression (B), des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et du facteur d'anisotropie élastique (A) de (4.1), et les résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Nos résultats calculés sont en bon accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Les résultats obtenus traduisent une certaine stabilité mécanique pour les composés étudiés, car les constantes C_{ij} satisfont aux critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques à savoir que les inégalités suivantes sont respectées [1,2] :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \text{ et } B > 0$$

Tableau IV. 1. Propriétés structurales et élastiques des pérovskites cubiques (4.1), a : constante du réseau ; B : module de compression ; A : facteur d'anisotropie élastique.

	a	B	A
LaAlO ₃	3.82*	139.9*	1.35*
	3.75 ^{a1} [10]	187.9 ^{a1} [19]	1.41 ^{a1} [19]
	3.75 ^b [19]	199.4 ^b [19]	1.55 ^b [19]
	3.79 ^{ex} [8]	192.3 ^{ex} [21]	1.42 ^{ex} [21]
	3.81 ^{ex} [20]		
PbTiO ₃	3.93*	180.22*	1.22*
	3.86 ^{a1} [14]	229 ^{a1} [14]	0.98 ^{a1} [14]
	3.96 ^b [7]	213 ^b [7]	1.14 ^b [7]
	3.95 ^{ex} [16]	144 ^{ex} [17]	1.31 ^{ex} [17]
	3.97 ^{ex} [15]	237 ^{ex} [18]	
SrTiO ₃	3.92*	172.1*	1.05*
	3.90 ^{a1} [6]	191 ^{a1} [9]	0.92 ^{a1} [5]
	3.95 ^b [7]	170 ^b [7]	1.03 ^b [7]
	3.90 ^{ex} [8]	175 ^{ex} [11]	1.10 ^{ex} [13]
		178.8 ^{ex} [12]	
BaTiO ₃	4.01*	181*	1.45*
	3.96 ^{a1} [7]	196 ^{a1} [7]	1.16 ^{a1} [7]
	4.03 ^b [7]	169 ^b [7]	1.22 ^b [7]
	4.00 ^{ex} [22]	162 ^{ex} [22]	1.90 ^{ex} [22]
		134 ^{ex} [17]	1.77 ^{ex} [17]
LaTiO ₃	3.95*	137.4*	1.53*
	3.96 ^b [23]	135.2 ^b [23]	0.75 ^b [23]
LaCrO ₃	3.94*	141*	1.47*
	3.92 ^{ex} [24]		

* : Nos calculs ; a1: LDA; b: GGA; ex : valeur expérimentale.

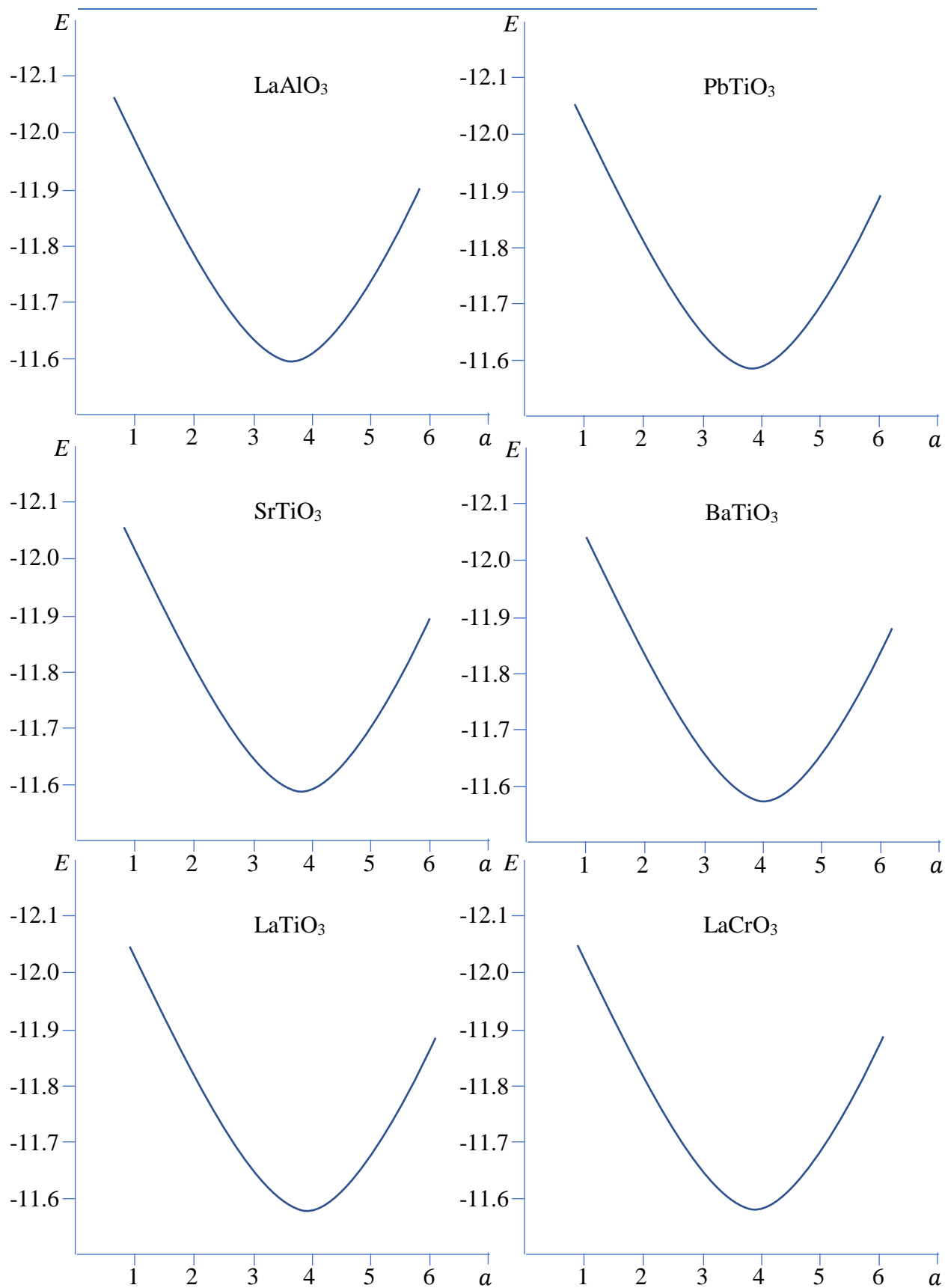


Fig. IV.1. Variations de l'énergie totale en fonction du paramètre élémentaire pour des différentes pérovskites (4.1).

VI.4. Propriétés électroniques

La structure des bandes d'énergie donne les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Selon la répartition de ces bandes, il est possible de faire la distinction entre un conducteur, semi-conducteur...etc. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Nos calculs effectuent dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentée par la figure IV.2. On a utilisé les points de haute symétrie $\Gamma(0,0,0)$, $X(1,0,0)$, $M(1,1,0)$ et $R(1,1,1)$ exprimés en unité π/a .

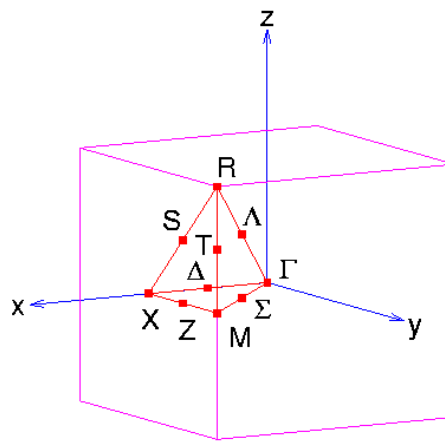


Fig. IV.2. Les points de haute symétrie pour une structure cubique

VI.4.1. Méthode et paramètres de calcul

Nous avons calculé la structure de bandes, pour les pérovskites cubiques (4.1) notamment en ce qui concerne les propriétés électroniques. Toutefois, sa sous-estimation de la largeur du gap reste importante [28], de 30 à 50% généralement en utilisant la méthode GGA. Cette sous-estimation du gap est un artefact bien connu [29] qui n'affecte pas la validité des résultats des calculs des propriétés électroniques. Pour cela nous avons utilisé l'approximation GW [53] avec la correction de la fonction Vertex.

Nous reportons dans le Tableau IV.2 nos valeurs de la largeur de la bande interdite et nous les comparons aux résultats théoriques et expérimentaux obtenus par d'autres auteurs.

Tableau IV. 2. Largeur de la bande interdite des pérovskites cubiques (4.1).

	Nos calculs GW	Théorie	Expérience
LaAlO ₃	5.95	3.1 ^{a1} [25,35] ; 3.13 ^b [30] ; 4.77 ^f [38]	5.60 [37]
PbTiO ₃	3.83	1.6 ^{a1} [26] ; 1.7 ^b [27]	3.45 [32]
SrTiO ₃	3.72	1.81 ^{a1} [34]; 2.04 ^{a1} [7]; 3.63 ^c [7] 3.07 ^f [34]; 4.15 ^g [40]; 3.28 ^{d1} [40]	3.25 [31]
BaTiO ₃	3.95	1.73 ^{a1} [34] ; 2.1 ^{a1} [33] ; 3.7 ^c [33] ; 2.92 ^f [34]	3.20 [39]
LaTiO ₃	3.78	2.79 ^b [23]	
LaCrO ₃	3.68	1.02 ^{d2} [41]; 1.56 ^b [36]; 3.25 ^h [41]	3.4 [42]

a1: LDA; a2: LSDA; b: GGA; c: B3LYP; d1: LDA+U;

d2: LSDA+U; f: HSE; g: GW; h: GW+U

[HSE]: screened hybrid density functional of Heyd, Scuseria [43].

On constate dans le Tableau IV.2 que notre valeur de gap est en bon accord avec l'expérience et les autres travaux théorique (excepté LDA et GGA). D'autre part, l'approximation GW produit des énergies de gap qui sont souvent en très bon accord avec l'expérience. Il est connu que le problème majeur des calculs ab initio basé sur la DFT (LDA ou GGA) est la sous-estimation de l'énergie de gap, qui peut aller jusqu'à 50% par rapport à l'expérience.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux-ci de l'expériences qui sont variés entre 1.01 et 1.23, et aussi avec le calcul théorique hybride B3LYB, HSE et GW+U.

Il est à noter qu'il n'y a pas de plusieurs résultats expérimentaux concernant le calcul de l'énergie de gap pour faire une bonne comparaison avec nos résultats. Les effets relativistes sur les orbitales atomiques et leurs conséquences sur la structure électronique sont négligés dans cette étude et ceci influe à nos résultats [54,55].

VI.5. Références

- [1] B. B. Karki, G. C. Ackland, and J. Crain, *J. Phys. Condens. Matter.* 9, 8579 (1997).
- [2] O. Beckstein, J. E. Klepeis, G. L. W. Hart, and O. Pankratov, *Phys. Rev. B* 63, 134112 (2001).
- [3] Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, and J. M. Schneider, *Solid. State. Commun.* 129, 589–592 (2004).
- [4] D. Iotova, N. Kioussis, J. Blanco, S. P. Lim, and R. Wu, *Properties of Complex Inorganic Solids*, Springer (1997), pp. 389–395.
- [5] O. Diéguez, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 72, 144101 (2005).
- [6] W. Luo, W. Duan, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 70, 214109 (2004).
- [7] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, and G. Borstel, *Comput. Mater. Sci.* 29, 165 (2004).
- [8] A. Ohkubo, A. Ohmoto, J. Nishimura, T. Makino, Y. Segawa, and M. Kawasaki, *Appl. Surf. Sci.* 52, 2488 (2006).
- [9] E. Mete, R. Shaltaf, and S. Ellialtioglu, *Phys. Rev. B* 68, 035119 (2003).
- [10] A. A. Knizhnik, I. M. Iskandarova, A. A. Bagatur'yants, B.V. Potapkin, L. R. C. Fonseca, and A. Korkin, *Phys. Rev. B* 72, 235329 (2005).
- [11] M. Fischer, B. Bonello, A. Polian, and J.M. Leger, in *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, A. Navrotsky and D.J. Weidner (eds), AGU, Washington DC (1987), pp. 125-130.
- [12] G.J. Fischer, Z. Wang, and S.-I. Karato, *Phys. Chem. Minerals.* 20, 97 (1993).
- [13] R.O. Bell and G. Rupprecht, *Phys. Rev.* 129, 90 (1963).
- [14] Y. Liu, G. Xu, C. Song, Z. Ren, G. Han, and Y. Zheng, *Mater. Sci. Eng. A* 472, 269 (2008).
- [15] Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.* 87, 217601 (2001).
- [16] R.J. Nelmes and W.F. Kuhs, *Solid. State. Commun.* 54, 721 (1985).

-
- [17] Z. Li, M. Grimsditch, C.M. Foster, and S.-K. Chan, *J. Phys. Chem. Solids.* 57, 1433 (1996).
- [18] A. Sani, M. Hanfland, and D. Levy, *J. Solid. State. Chem.* 167, 446 (2002).
- [19] X. Luo and B. Wang, *J. Appl. Phys.* 104, 073518 (2008).
- [20] A.A. Demkov, R. Lui, X. Zhang, and H. Loechelt, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 2338 (2000).
- [21] P. Bouvier and J. Kreisel, *J. Phys. Condens. Matter.* 14, 3981 (2002).
- [22] K. H. Hellwege, A. M. Hellwege, *Ferroelectrics and Related Substances, New Series*, vol. 3, Landolt-Bornstein, Springer Verlag, Berlin (1969).
- [23] S. Nadeem, S. Tariq, M. I. Jamil, E. Ahmed, S. M. S. Gilani, and K. S. Munawar, *J. Theo. Comp. Chem* 15, 1650044 (2016).
- [24] S. Geller and P.M. Raccah, *Phys. Rev. B* 2, 1167 (1970).
- [25] J. Robertson, K. Xiong, and S.J. Clark, *Thin. Solid. Films* 496, 1 (2006).
- [26] S. M. Hosseini, T. Movlaroooy, and A. Kompany, *Physica. B* 391, 316 (2007).
- [27] S. M. Hosseini, T. Movlaroooy, and A. Kompany, *Eur. Phys. J. B* 46, 463 (2005).
- [28] S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35, 5856 (1987).
- [29] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
- [30] J.-L. Tang, J. Zhu, W.-F. Qin, J. Xiong, Y. Zhang, and Y.-R. Li, *Phys. Lett. A* 365, 149 (2007).
- [31] K. van Benthem, C. Elsässer, and R.H. French, *J. Appl. Phys.* 90, 6156 (2001).
- [32] C. H. Peng, J. F. Chang, and S. Desu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 243, 21 (1992).
- [33] D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G. M. Rignanese, J. Iniguez, and P. Ghosez, *Phys. Rev. B* 77, 165107 (2008).
- [34] R. Wahl, D. Vogtenhuber, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* 78, 104116 (2008).
- [35] S. Gemming and G. Seifert, *Acta materiala* 54, 4299 (2006).

- [36] N. Soltani, S. M. Hosseini, and A. Kompany, *Physica B: Condensed Matter* 404, 4007-4014 (2009).
- [37] S.-G. Lim, S. Kriventsov, T. N. Jackson, J. H. Haeni, D. G. Schlom, A. M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J. L. Freeouf, and G. Lucovsky, *J. Appl. Phys.* 91, 4500 (2002).
- [38] F. El-Mellouhi, E. N. Brothers, M. J. Lucero, I. W. Bulik, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* 87, 035107 (2013).
- [39] S. H. Wemple, *Phys. Rev. B* 2, 269 (1970).
- [40] M. S. Kim and C. H. Park, *J. Kor. Phys. Soc* 56, 12 (2010).
- [41] Y. Nohara, S. Yamamoto, and T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* 79, 195110 (2009).
- [42] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* 48, 17006 (1993).
- [43] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 124, 219906 (2006).
- [44] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J.W. Zwanziger: *Comp. Phys. Commun.* 180 (2009), pp. 2582–2615, (<http://www.abinit.org>).
- [45] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, *Phys. Rev. B* 43, 7231 (1991).
- [46] X. Gonze, *Phys. Rev. B* 55, 10337 (1997).
- [47] X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B* 55, 10355 (1997).
- [48] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud, and X. Gonze, *Phys. Rev. B* 58, 6224 (1998).
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [50] <http://opium.sourceforge.net>
- [51] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5189 (1976).

[52] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 71, 35117 (2005).

[53] L. Hedin, *Phys. Rev. A* 139, 796-823 (1965).

[54] F. Boutaiba, A. Zaoui, and M. Ferhat, *Superlattices Microstruct.* 46, 823 (2009).

[55] M. Briki, M. Abdelouhab, A. Zaoui, and M. Ferhat, *Superlattices Microstruct.* 45,80 (2009).

[56] BOUDALI Abdelkader, *Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques $LaAlO_3$ et $XTiO_3$ ($X = Ca, Sr, Bb$)*, Thèse de doctorat, Université d'Oran (2011).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les propriétés structurales et élastiques des pérovskites cubiques LaAlO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , LaTiO_3 et LaCrO_3 ont été calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) et les pseudopotentiels, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA). Nous avons également utilisé l'approximation de Green et du potentiel écranté (Green and Screened Potential ou simplement GW) pour étudier les propriétés électroniques de ces pérovskites.

Notre manuscrit contient une revue aussi complète que possible des travaux théoriques sur la théorie des perturbations à N-corps et l'approximation GW. En effet, nous avons développé des algorithmes et des programmes en C/C++ pour réduire le nombre des diagrammes de Feynman qui sont très utilisés pour simplifier et calculer la Self-énergie pendant l'exécution de la procédure de l'approximation GW. Ces diagrammes peuvent être illustrés par notre code créé par le langage Mathematica. Nous avons à cet effet proposé un algorithme pour calculer les intégrales curvilignes en utilisant les arbres couvrant à la place du calcul traditionnel de ces intégrales. Cette méthode réduit le temps d'exécution de l'approximation GW de $n!$ vers 4^{n-1} .

Les propriétés structurales et élastiques des pérovskites ont été étudiées dans ce travail, tels que le paramètre de maille à l'équilibre (a), le module de compression à l'équilibre (B), et le facteur d'anisotropie élastique (A). Le calcul de ces paramètres est en bon accord avec ceux qui sont obtenus expérimentalement. La méthode utilisée dans cette étude est très importante et efficace puisqu'elle permette de trouver les paramètres des propriétés structurales et élastiques des pérovskites dans le cas où aucun résultat expérimental de ces propriétés (exemple : LaTiO_3 et LaCrO_3). Notons que le facteur d'anisotropie élastique (A) obtenu augmente progressivement dans les composés : SrTiO_3 , PbTiO_3 , LaAlO_3 , BaTiO_3 , LaCrO_3 , LaTiO_3 respectivement.

En ce qui concerne l'étude des propriétés électroniques, nous avons calculé la bande d'énergie de ces pérovskites par l'approximation GW. Un désaccord GW avec l'approximation GGA et LDA apparait dans nos résultats. Lesquels résultats sont en bon accord avec ceux de

Conclusion générale

l'expérience qui varient entre 1.01 et 1.23, et aussi avec le calcul théorique hybride B3LYB, HSE et GW+U.

Il est à noter qu'il n'y a pas suffisamment de résultats expérimentaux concernant le calcul de l'énergie de gap pour pouvoir faire une bonne comparaison avec nos résultats. Les effets relativistes sur les orbitales atomiques et leurs conséquences sur la structure électronique sont négligés dans cette étude et ceci influe sur nos résultats.

Nous trouvons au final que notre algorithme de calcul des intégrales curvilignes dans l'approximation GW réduit le temps d'exécution et que les valeurs obtenues de l'énergie de gap sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

La méthode de GGA avec pseudopotentiel est donc performante pour l'étude des propriétés structurales et élastiques alors que l'approximation GW l'est pour l'étude des propriétés électroniques. Notons que l'approximation GW nécessite un temps d'exécution très long. Pour diminuer ce temps, nous proposons un algorithme basé sur les arbres couvrants à la place des intégrales curvilignes. Ces dernières représentent une partie importante de l'approximation GW.

Annexes

Annexes

Annexe A

Programme pour les diagrammes de Hugenholtz en C/C++

```
#include <iostream>

#include <fstream>

#include <cmath>

#include <sstream>

using namespace std;

typedef short int uint;

const unsigned int MAX_LN_FIL = 12000000, MAX_2N=32,MAX_N=16, MAX_CYC =
10000;

int NumCyEv(int p);

bool Itir(int, int, int, int, const int);

bool Filtre(int, int, int, uint*, uint*, uint*, int, const int);

bool PermuteFiltre(int, int, uint*, uint*, uint*, int, int, const int);

void Distrib(int, int, const int);

void CycGen(const int);

int Init(int, const int);

inline bool NotDiscStat(uint*, uint*, int, const int);

inline bool Equal(uint*,uint*, const int);

inline bool Mini(uint*, uint*, const int);
```

```
inline void ADD(uint *L1, uint *L2, const int);

inline void recswap(int, int, uint*, uint*);

inline void REV(int, int, uint*, uint*);

inline void FindR(int, int, uint*, uint*);

inline void Swap(uint*, uint*, const int, const int);

void write_L(const int n);

uint  L[MAX_N],  R[MAX_N],  PosL[MAX_N],  tpL[MAX_N],  tpR[MAX_N],
tpPosL[MAX_N];

uint LisGenDet[MAX_N], LisSizDet[MAX_N], Matbeg[MAX_N];

uint tpLk[MAX_N][MAX_N], tpPosLk[MAX_N][MAX_N];

uint  FIL[MAX_CYC][MAX_N]= {0},  CFIL[MAX_CYC][MAX_N]=
{0},Indx[MAX_CYC][MAX_N]= {0};

uint Inc[MAX_CYC]= {0};

uint Dsz[MAX_CYC][MAX_N]={0}, Hsz[MAX_CYC][MAX_N]={0};

uint ALLGI[MAX_LN_FIL][MAX_2N];

int SymM[MAX_LN_FIL];

int ic[MAX_N], jc[MAX_N];

static unsigned int tt=0, LN = 0, v = 0, dv = 1;

static bool syy = false;

int main()

{
```

```
int n;

cout << "Enter the order n" << endl;

cin>>n;

CycGen(n);

Distrib(v, -1, n); // -1 for fermions and +1 for bosons

cout << "All " << LN << " diagrams saved in HugenDiag.txt" << endl;

write_L(n);

return 0;

}

void CycGen(const int n)

{

    ic[0]=1;

    jc[0]=n;

    ic[1]=ic[0];

    jc[1]=jc[0]-ic[0];

    NumCyEv(1);

    FIL[v][n]=1;

    v++;

    int r = 1;

    for(int q=0; q<v; q++)
```

```
{  
  r=1;  
  for(int k=1; k<=n; k++)  
  {  
    Inc[q]+=FIL[q][k];  
    if(FIL[q][k]!=0)  
    {  
      for(int l=1; l<=FIL[q][k]; l++)  
      {  
        CFIL[q][r]=k;  
        Dsz[q][r] = 2*CFIL[q][r];  
        Hsz[q][r] = CFIL[q][r]/2;  
        Indx[q][r]=k;  
        Indx[q][r]+=Indx[q][r-1];  
        r++;  
      }  
    }  
  }  
}  
return;
```

}

```
int Init(int q, const int n)
```

```
{
```

```
  for(int i=1; i<=n; i++)
```

```
  {
```

```
    L[i] = i;
```

```
    PosL[i] = i;
```

```
    LisGenDet[i]=0;
```

```
    LisSizDet[i]=0;
```

```
    Matbeg[i]=0;
```

```
  }
```

```
  int r = 1, j = 1;
```

```
  for(int i=1; i<=n; i++)
```

```
  {
```

```
    if(FIL[q][i]!=0)
```

```
    {
```

```
      if(FIL[q][i]>1)
```

```
      {
```

```
        LisGenDet[r]=FIL[q][i];
```

```
        LisSizDet[r]=i;
```

```
Matbeg[r]=j-1;

r++;

}

j=j+FIL[q][i];

}

}

return r-1;

}

void Distrib(int v, int eps, const int n)

{

int szALLdet = 0;

for(int q=0; q<v; q++)

{

szALLdet = Init(q,n);

int sig = 1;

if(eps == -1)

for(int k=1; k<=lnc[q]; k++)

sig=sig*eps;

else

sig = pow(-1,n);
```



```
    Itir(1,q,szALLdet, sig, n);

}

return;

}

bool Itir(int p, int q, int szALLde, int sig, const int n)

{

    int i, j, k;

    if(p==n+1)

    {

        for(k=1; k<=lnc[q]; k++)

        {

            R[Indx[q][k-1]+1]=L[Indx[q][k]];

            for(j=Indx[q][k-1]+2; j<=Indx[q][k]; j++)

                R[j]=L[j-1];

        }

        if(NotDiscStat(L,R,q,n))

        {

            ADD(tpL,L,n);

            ADD(tpPosL,PosL,n);

            dv=1;

        }

    }

}
```

```
syy=false;

if(!Filtre(1, Inc[q], q, L, tpL, tpPosL, szALLde, n))

{

    for(k=1; k<=n; k++)

    {

        ALLGI[LN][2*k-1]=R[k];

        ALLGI[LN][2*k]=L[k];

    }

    SymM[LN]=sig*(dv-1);

    LN++;

}

}

}

else

{

    for(i=p; i<=n; i++)

    {

        swap(L[i],L[p]);

        PosL[L[i]]=i;

        PosL[L[p]]=p;

        Itir(p+1, q, szALLde, sig, n);

    }

}
```

```
    swap(L[i],L[p]);  
  }  
}  
  
return true;  
}
```

```
inline void ADD(uint *L1, uint *L2, const int n)  
{  
  for(int k=1; k<=n; k++)  
    L1[k]=L2[k];  
}
```

```
int NumCyEv(int p)  
{  
  while(ic[p]<=jc[p])  
  {  
    for(int k=1; k<=p; k++)  
      FIL[v][ic[k]]++;  
  
    FIL[v][jc[p]]++;  
  
    v++;  
  
    ic[p+1]=ic[p];  
  }  
}
```

```
    jc[p+1]=jc[p]-ic[p];

    NumCyEv(p+1);

    ic[p]++;

    jc[p]--;

}

return 0;

}

inline bool Equal(uint *L1,uint* L2, const int n)

{

    for(int i=1; i<=n; i++)

        if(L1[i]!=L2[i])

            return false;

    return true;

}

inline bool Mini(uint *L1, uint *L2, const int n)

{

    for(int i=1; i<=n; i++)

    {

        if(L1[i]==L2[i]) continue;

    }

}
```

```
if(L1[i]>L2[i])
    return true;
else
    break;
}
return false;
}
```

```
bool Filtre(int k, int fin, int q, uint *L, uint *tpL, uint *tpPosL, int szALLde, const int n)
{
    if(syy)
        return syy;
    if(k==fin+1)
    {
        if(szALLde!=0)
        {
            if(PermuteFiltre(q,1, L, tpL, tpPosL, szALLde, 1, n))
            {
                syy = true;
                return syy;
            }
        }
    }
}
```

```
}  
  
else  
  
{  
  
    if(Equal(L,tpL,n))  
  
        dv++;  
  
    if(Mini(L,tpL,n))  
  
        {  
  
            syy = true;  
  
            return syy;  
  
        }  
  
    }  
  
}  
  
else  
  
{  
  
    for(int ki=0; ki<Dsz[q][k]; ki++)  
  
        {  
  
            if(syy)  
  
                break;  
  
            if(ki==CFIL[q][k])  
  
                REV(q, k, tpL, tpPosL);  
  
            if(ki!=0)
```

```
    recswap(q, k, tpL, tpPosL);

    ADD(tpLk[k],tpL,n);

    ADD(tpPosLk[k],tpPosL,n);

    if(ki>=CFIL[q][k])

        FindR(q,k,tpL, tpPosL);

    Filtre(k+1, fin, q, L, tpL, tpPosL, szALLde, n);

    ADD(tpL,tpLk[k],n);

    ADD(tpPosL,tpPosLk[k],n);

}

}

if(syy)

    return true;

else

    return false;

}

bool PermuteFiltre(int q, int p, uint *L, uint *tpL,uint *tpPosL, int szALLde, int ld, const int n)

{

    if(syy)

        return syy;

    if(p==LisGenDet[ld]+1)
```

```
{  
  ld++;  
  
  if(ld==szALLde+1)  
  {  
    if(Equal(L,tpL,n))  
      dv++;  
  
    if(Mini(L,tpL,n))  
    {  
      syy = true;  
  
      return syy;  
    }  
  }  
  
  else  
  
    PermuteFiltre(q, 1, L, tpL,tpPosL, szALLde, ld, n);  
}  
  
else  
  
{  
  
  for(int i=p; i<=LisGenDet[ld]; i++)  
  {  
  
    if(syy)  
  
      break;  
  }  
}
```



```
if(i!=p)

    for(int j=0; j<LisSizDet[lid]; j++)

        Swap(tpL, tpPosL, Indx[q][i+Matbeg[lid]-1]+1+j, Indx[q][p+Matbeg[lid]-1]+1+j);

    PermuteFiltre(q,p+1, L,tpL, tpPosL, szALLde,lid, n);

if(i!=p)

    for(int j=0; j<LisSizDet[lid]; j++)

        Swap(tpL, tpPosL, Indx[q][i+Matbeg[lid]-1]+1+j, Indx[q][p+Matbeg[lid]-1]+1+j);

    }

}

if(syy)

    return true;

else

    return false;

}

inline void recswap(int q, int k, uint *L, uint *PosL)

{

    Swap(L, PosL, Indx[q][k-1]+1, Indx[q][k]);

    for(int i=1; i<=CFIL[q][k]-2; i++)

        Swap(L, PosL, Indx[q][k]-i+1, Indx[q][k]-i);

    return;

}
```

}

```
inline void REV(int q, int k, uint *L, uint *PosL)
```

```
{
```

```
    for(int i=0; i<Hsz[q][k]; i++)
```

```
        Swap(L,PosL, Indx[q][k-1]+1+i,Indx[q][k]-i);
```

```
    return;
```

```
}
```

```
inline void FindR(int q, int k, uint *L, uint *PosL)
```

```
{
```

```
    swap(L[Indx[q][k-1]+1],L[Indx[q][k]]);
```

```
    PosL[L[Indx[q][k-1]+1]]=Indx[q][k-1]+1;
```

```
    PosL[L[Indx[q][k]]]=Indx[q][k];
```

```
    for(int i=1; i<=CFIL[q][k]-2; i++)
```

```
        {
```

```
            swap(L[i+Indx[q][k-1]],L[i+Indx[q][k-1]+1]);
```

```
            PosL[L[i+Indx[q][k-1]]]=i+Indx[q][k-1];
```

```
            PosL[L[i+Indx[q][k-1]+1]]=i+Indx[q][k-1]+1;
```

```
        }
```

```
    return;
```

}

```
inline void Swap(uint *L, uint *PosL, const int v1, const int v2)
```

```
{
```

```
    swap(L[v1],L[v2]);
```

```
    PosL[L[v1]]=v1;
```

```
    PosL[L[v2]]=v2;
```

```
    swap(L[PosL[v1]],L[PosL[v2]]);
```

```
    swap(PosL[v1],PosL[v2]);
```

```
    return;
```

```
}
```

```
inline bool NotDiscStat(uint *L, uint *R, int q, const int n)
```

```
{
```

```
    if(lnc[q]==1)
```

```
        return true;
```

```
    bool VL[n+1] = {false}, VR[n+1] = {false};
```

```
    int indx = 1, indx0 = 1, dis = 0, j=1;
```

```
    VR[1] = true;
```

```
    while(j<=n)
```

```
    {
```

```
for(int i=1; i<=n; i++)
{
    if(!VL[i]&&VR[i])
    {
        if(j==1)
        VR[1]=false;

        indx=i;

        indx0=i;

        while(true)
        {
            indx=L[indx];

            VL[indx]=true;

            dis++;

            if(indx==indx0)

                break;

        }

        break;
    }

    else if(VL[i]&&!VR[i])
    {
```

```
    indx=i;

    indx0=i;

    while(true)

    {

        indx=R[indx];

        VR[indx]=true;

        dis++;

        if(indx==indx0)

            break;

    }

    break;

}

j++;

}

if(dis<2*n)

    return false;

return true;

}
```

```
void write_L(const int n)
{
    ofstream myfile;

    myfile.open("HugenDiag.txt");

    myfile<<"Diag = {";

    for(int ff=0; ff<LN-1; ff++)
    {
        myfile<<"{";

        for(int k=1; k<2*n; k++)

            myfile<<ALLGl[ff][k]<<",";

        myfile<<ALLGl[ff][2*n]<<"},";

    }

    myfile<<"{";

    for(int k=1; k<2*n; k++)

        myfile<<ALLGl[LN-1][k]<<",";

    myfile<<ALLGl[LN-1][2*n]<<"}}";

    myfile<<endl;

    myfile<<"Sym = {";

    for(int ff=0; ff<LN-1; ff++)

        myfile<<SymM[ff]<<",";

    myfile<<SymM[LN-1]<<"}}";
```

```
myfile<<endl;  
myfile.close();  
return;  
}
```

Annexe B

Code pour représenter graphiquement les diagrammes de Hugenholtz en Mathematica

(*Here we past the results obtained from HugenDiag.txt*)

```
eps = 0.10;
```

```
ListDisks := Table[Disk[{i, 0}, eps], {i, 1, n/2}];
```

```
Grph[R_] := (s = n/2;
```

```
  ListGraph = {ListDisks};
```

```
  For[k = 1, k <= n/2, k++,
```

```
    If[R[[2 k - 1]] == R[[2 k]], AppendTo[ListGraph, Thick]; s--,
```

```
      AppendTo[ListGraph, Thin];
```

```
    If[R[[2 k - 1]] == k || R[[2 k]] == k,
```

```
      AppendTo[
```

```
        ListGraph, {Black, Thick, Arrowheads[{{Automatic, 0.5}}]},
```

```
        Circle[{k, 0.5}, 0.45]}];
```

```
    If[R[[2 k - 1]] != k,
```

```
      AppendTo[
```

```
        ListGraph, {Arrowheads[{{Automatic, 0.5}}]},
```

```
        Arrow[BezierCurve[{{k, 0}, {(k + R[[2 k - 1]])/2,
```

```
          R[[2 k - 1]] - k}, {R[[2 k - 1]], 0}]]];
```

```
    If[R[[2 k]] != k,
```

```
      AppendTo[
```



```
ListGraph, {Arrowheads[{{Automatic, 0.5}}],  
  
Arrow[BezierCurve[{{k, 0}, {(k + R[[2 k])/2,  
  
R[[2 k] - k}, {R[[2 k], 0}}]}]]];  
  
Return[ListGraph];  
  
n = Length[Diag[[1]]];  
  
LN = Length[Diag];  
  
LisGr = {};  
  
LisT = {};  
  
Num1 = {};  
  
ALL = 0;  
  
For[i = 1, i <= LN, i++,  
  
Gr[i] = Graphics[Grph[Diag[[i]], ImageSize -> {300, 300}];  
  
Num1 = AppendTo[Num1, S == 1/Sym[[i]]];  
  
LisGr = AppendTo[LisGr, Gr[i]];  
  
If[Mod[i, 4] == 0 || i == LN, LisT = AppendTo[LisT, LisGr];  
  
LisT = AppendTo[LisT, Num1]; LisGr = {}; Num1 = {}];  
  
grd = Grid[LisT, Frame -> {True}];  
  
nb = CreateDocument[grd];
```

Annexe C

Code pour éliminer des diagrammes irréductibles en Mathematica

(*Here we past the results obtained from HugenDiag.txt*)

```
LN=Length[Diag];

LNS=0;

n=Length[Diag[[1]]]/2;

For[k=1,k<=LN,k++,

Lb=Diag[[k]];

L={};

R={};

For[i=1,i<=n,i++,

L=AppendTo[L,Lb[[2i-1]]];

R=AppendTo[R,Lb[[2i]]];

];

indxL=1;

indxR=1;

SumEqL={};

SumEqR={};

While[True,

indxL=L[[indxL]];

SumEqL=AppendTo[SumEqL,indxL];
```

```
indxR=R[[indxR]];

SumEqR=AppendTo[SumEqR,indxR];

If[indxL==1||indxR==1,Break[]];

];

LL0=Table[0,{jj,1,2n}];

yR=True;

If[Length[SumEqL]!=n,

For[j=1,j<=Length[SumEqL],j++,

i=SumEqL[[j]];

L0=Table[0,{jj,1,2n}];

L0=ReplacePart[L0,2i-1->1];

L0=ReplacePart[L0,2i->1];

L0=ReplacePart[L0,2*L[[i]]-1->-1];

L0=ReplacePart[L0,2*R[[i]]->-1];

LL0=LL0+L0;

nZero=Count[LL0,0];

If[nZero==2n-2,yR=False;LNS++;Break[]];

];

];

LL0=Table[0,{jj,1,2n}];
```

```
If[Length[SumEqR]!=n&&yR,
For[j=1,j<=Length[SumEqR],j++,
i=SumEqR[[j]];
L0=Table[0,{j,1,2n}];
L0=ReplacePart[L0,2i-1->1];
L0=ReplacePart[L0,2i->1];
L0=ReplacePart[L0,2*L[[i]]-1->-1];
L0=ReplacePart[L0,2*R[[i]]->-1];
LL0=LL0+L0;
nZero=Count[LL0,0];
If[nZero==2n-2,LNS++;Break[]];
];
];
];
Print["Initial length is ",LN];
Print["Length of reducible is ",LNS];
Print["Length of irreducible is ",LN-LNS];
```