

Université de Montréal

**Effet des corrélations locales sur le couplage
électron-phonon dans le LSCO en DFT+DMFT.**

par

Julien Groulx

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

3 juillet 2017

SOMMAIRE

Ce mémoire est consacré à l'étude de l'effet de fortes corrélations électroniques sur la force du couplage électron-phonon à l'aide de méthodes de simulations numériques. En premier lieu, les aspects théoriques importants pour le calcul sont présentés : la DFPT et la DFT+DMFT. La DFPT est utilisée pour obtenir les modes de phonons qui seront par la suite utilisés pour calculer les éléments de matrice du couplage électron-phonon à l'aide d'une méthode de différence finie. La DMFT permet d'obtenir une *self energy* pour les électrons près du niveau de Fermi et de corriger les énergies des états électroniques qui sont essentielles dans le calcul des effets du couplage électron-phonon. En second lieu, la méthode est utilisée pour calculer certains éléments de matrices du couplage électron-phonon pour le $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Des mesures ARPES montrent un *kink* dans la dispersion électronique du $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ autour de 75 meV. L'origine de ce *kink* fait toujours l'objet de débats. La dispersion des modes de phonon est cohérente avec la présence d'un *kink* à cette énergie, mais d'autres études ont montré que le couplage électron-phonon calculé dans le cadre de la DFT avec une fonctionnelle GGA est trop faible pour reproduire le *kink* observé. Par contre, certains travaux ont montré que le couplage électron-phonon pouvait être sous-estimé par le traitement avec des fonctionnelles LDA/GGA. Pour cette raison, nous étudions l'effet des corrélations électroniques causées par les électrons *d* du Cu sur les calculs d'éléments de matrices de couplage électron-phonon.

Mots clés : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, supraconductivité, DFT, DFPT, DMFT, couplage électron-phonon, différence finie, cuprates, matériaux corrélés

ABSTRACT

Presented here is a study of the effect of strong electronic correlations on the strength of the electron-phonon coupling using numerical calculation. First, important theoretical aspects necessary for the calculations are presented, DFPT and DFT+DMFT. DFPT is used to obtain information on the phonon modes that will be used to calculate the electron-phonon matrix elements using the Frozen Phonon method. From DMFT calculations, a self energy is obtained for the electrons near the Fermi level that allows for a correction of the energy of the electronic levels that are of paramount importance in the calculation of the effects of electron-phonon coupling. Then, this method is applied to calculate electron-phonon coupling matrix elements for $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. ARPES measurements show a kink in the electron dispersion of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ around 75 meV. The cause of this kink is still under debate. The phonon spectrum is consistent with a kink at that energy but previous studies have demonstrated that the response of the electron-phonon coupling calculated with the framework of density functional theory (DFT) with a GGA functional is too weak to account for the observed kink. However, other works have shown that the electron-phonon coupling is underestimated by LDA/GGA functionals. For this reason, we investigate the effect of the strong local correlation caused by Cu "d" electrons to the calculation of electron-phonon matrix elements.

Keyword : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, superconductivity, DFT, DFPT, DMFT, electron-phonon coupling, Frozen phonon, correlated materials, cuprates

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire	ii
Abstract	iii
Liste des figures	vi
Abbréviation	vii
Chapitre 1. Introduction	1
1.1. Projet.....	2
1.2. Le LSCO et la supraconductivité.....	3
1.3. Couplage électron-phonon dans le LSCO.....	5
1.4. Effet de la corrélation.....	7
1.5. LSCO et DMFT.....	8
Chapitre 2. Retour sur la DFT	10
2.1. Fonctionnelle de la densité.....	10
2.2. Pseudopotentiel.....	12
2.3. Méthode de dopage.....	12
Chapitre 3. Calcul des propriétés de phonon	14
3.1. Modèle pour les phonons.....	14
3.2. La méthode <i>Frozen Phonon</i>	16
3.3. Principe de base de la DFPT.....	17
3.4. Factorisation de la phase.....	21
3.5. LO-TO splitting.....	21
3.6. Couplage électron-phonon.....	23

3.7. Force du couplage	25
Chapitre 4. La méthode DFT+DMFT	28
4.1. Motivations	28
4.2. Modèle de Hubbard	30
4.3. Approche champs moyens.....	31
4.4. Le modèle d'impureté d'Anderson	33
4.4.1. Résoudre le modèle d'impureté	33
4.5. DMFT	36
4.6. DFT+DMFT.....	37
4.7. Traitement de la <i>self energy</i>	39
4.7.1. Continuation analytique.....	39
4.7.2. Analyse de la fonction de Green	40
Chapitre 5. Résultats.....	42
5.1. État fondamental.....	42
5.2. DFT+DMFT.....	44
5.3. Phonons.....	48
5.4. Différence finie	51
Chapitre 6. Conclusion	55
Bibliographie	58
Annexe A. Détails de calculs	A-i
A.1. DFT.....	A-i
A.2. DFPT	A-i
A.3. DFT+DMFT	A-ii

LISTE DES FIGURES

1.1	Structure atomique du LSCO	3
1.2	Effet du couplage électron-phonon sur la dispersion électronique	5
1.3	Dispersion électronique du LSCO à partir de données ARPES	6
2.1	Schéma de la DFT auto cohérente	11
3.1	Modèle de phonon au premier voisin	14
3.2	Modes de phonon optiques	22
3.3	Phonon du AlAs sans LO-TO splitting	22
4.1	Fonction spectrale	30
4.2	Isolant de Mott	31
4.3	Schéma de la DMFT autocohérente	37
4.4	Schéma de la DFT+DMFT auto cohérente	38
5.1	Paramètres de la structure du LSCO	44
5.2	Contribution des électrons d à la dispersion électronique	45
5.3	Effet de la DMFT sur le potentiel locale	46
5.4	Renormalisation de la masse	48
5.5	Exemple de fonction spectrale	48
5.6	Dispersion des phonons en LDA et GGA	49
5.7	Phonon pour l'étude par différence finie	50
5.8	Surface de Fermi	52
5.9	Exemple d'extraction de g_{kq}	53
5.10	Résultat g_{kq}	54

ABBREVIATION

AMF	Méthode de calcul du DC par champs moyens, de l'anglais <i>Around Mean Field</i>
ARPES	Spectroscopie de photoémission résolue en angle, de l'anglais <i>Angle-resolved photoemission spectroscopy</i>
BCS	Théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer
CTQMC	Méthode de Monte-Carlo quantique en temps continu, de l'anglais <i>Continuous Time Quantum Monte-Carlo</i>
cRPA	Méthode de calcul pour obtenir les paramètres DMFT de l'anglais <i>constrained Random Phase Approximation</i>
DC	partie de la <i>self energy</i> calculée 2 fois en DFT+DMFT, de l'anglais <i>Double Counting</i>
DMFT	Théorie des champs moyens dynamique, de l'anglais <i>Dynamical Mean Field Theory</i>
DFPT	Théorie de la fonctionnelle de densité perturbative, de l'anglais <i>Density Functional Perturbation Theory</i>
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité, de l'anglais <i>Density Functional Theory</i>
DFT+DMFT	combinaison de la DFT et DMFT
FLL	Méthode de calcul du DC qui ajoute une correction à AMF, de l'anglais <i>Fully Localised Limit</i>
GGA	Type de fonctionnelle d'échange-corrélation qui dépend de la densité locale et de sa dérivée, de l'anglais <i>Generalized Gradient Approximation</i>

GW	Méthode de calcul qui approxime les équations de Hedin, du symbol des paramètres G , la fonction de Green et W le potentiel coulombien écranté
HTT	phase tétragonale à haute température, de l'anglais <i>High Temperature Tetragonal</i>
LDA	Type de fonctionnelle d'échange-corrélation qui dépend uniquement de la densité locale, de l'anglais <i>Local Density Approximation</i>
Lo-To splitting	Séparation des modes de phonon optiques longitudinal et transverse, de l'anglais <i>Longitudinal optical-Transverse optical splitting</i>
LSCO	Abréviation du nom du composé, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
NRG	Groupe de renormalisation numérique, de l'anglais <i>Numerical Renormalisation Group</i>
PAW	Type de pseudopotentiel, de l'anglais <i>Projector Augmented Waves</i>
PBE	Fonctionnelle d'échange-corrélation GGA, <i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
QMC	Méthode de Monte-Carlo quantique, de l'anglais <i>Quantum Monte-Carlo</i>

Chapitre 1

INTRODUCTION

Le projet présenté ici fait partie de l'étude des matériaux corrélés. En simulation numérique, les corrélations électrons-électrons sont difficiles à calculer et on va généralement utiliser des méthodes sophistiquées pour attaquer le problème. C'est le cas, par exemple, de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui permet de prendre en compte des corrélations électroniques faibles. Par contre, quand les corrélations sont importantes, la DFT sera incapable de bien reproduire ce qu'on observe en laboratoire. En matière condensée, les systèmes qui exhibent ce genre de corrélations sont appelés les matériaux corrélés. Par exemple, certains composés ont une phase antiferromagnétique à basse température qui résulte des effets de corrélations [1]. Le modèle de Hubbard est un Hamiltonien modèle qui permet d'aller explorer ces effets, il permet entre autres de voir la phase antiferromagnétique du La_2CuO_4 qui est la version non dopée du matériau qui va nous intéresser [2]. Pour résoudre le modèle de Hubbard on va généralement utiliser une méthode de champs moyens dynamique (DMFT) qui sera expliquée en détail au Ch. 4.

Cependant, l'utilisation de modèles implique plusieurs paramètres qui peuvent être choisis arbitrairement ce qui n'est pas le cas en DFT. Une solution populaire est de combiner les deux approches, d'utiliser la DFT qui est très efficace et d'ajouter les effets de corrélation à l'aide de la DMFT. Cette méthode, appelée DFT+DMFT, a remplacée la DFT pour les matériaux corrélés [3].

On va rencontrer le même genre de limitations dans l'étude des modes de vibrations (phonons) et de l'influence de ces vibrations sur les électrons (couplage électron-phonon)

pour les matériaux corrélés. On utilise des méthodes perturbatives sur la DFT (DFPT) pour étudier les matériaux peu corrélés, mais il n'existe pas de méthode équivalente pour traiter les phonons dans les matériaux corrélés. On peut à nouveau se tourner vers le modèle de Hubbard et utiliser la DMFT pour avoir une idée de l'effet des corrélations sur le couplage électron-phonon [4]. Par contre, on doit encore utiliser des paramètres dans le modèle. L'utilisation de la DFT+DMFT devrait permettre d'aller sonder l'effet des corrélations sur le couplage électron-phonon, c'est une idée qui commence à être explorée dans la communauté [5].

1.1. PROJET

On propose d'explorer les effets de fortes corrélations électroniques locales sur la force du couplage électron-phonon. C'est un effet qui a été probablement sous-estimé par les études précédentes du calcul de couplage électron-phonon, qui n'arrivent pas à reproduire les résultats expérimentaux [6]. Dans ces études, on utilise des fonctionnelles d'échange-corrélation qui font une approximation sommaire des effets de corrélations. Avec ces méthodes, on utilise un système auxiliaire sans corrélations électroniques qui a la même énergie totale, mais l'énergie des niveaux électroniques n'est pas nécessairement la même, surtout pour un système fortement corrélé. Il est donc important de voir l'effet des corrélations électroniques, car la dispersion électronique autour du niveau de Fermi doit être connue avec précision afin de calculer le couplage électron-phonon. Quand on a une orbitale localisée, dans notre cas ce sera les orbitales $3d$ du cuivre, on peut avoir un fort effet de répulsion Coulombienne et selon les positions des atomes voisins et le recouvrement des orbitales atomiques de ces voisins avec celles du cuivre on va avoir un effet plus ou moins important. L'idée est donc de voir comment la corrélation affecte l'énergie des niveaux électroniques quand on introduit les variations des positions atomiques dues aux phonons et de voir si on trouve un impact sur la force du couplage électron-phonon.

Pour cette étude, on a choisi d'utiliser le $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) comme exemple de matériau qui exhibe les corrélations locales qu'on veut étudier. C'est un matériau qui a été beaucoup étudié, ce qui permet d'avoir accès à beaucoup d'information. De plus, il est relativement simple, il comprend un seul atome de cuivre qui est la source des corrélations locales. Dans ce cristal, le Cu se retrouve au centre d'un octaèdre dont les sommets sont des

atomes d'oxygène, voir Fig. 1.1, et c'est le recouvrement entre les orbitales $2p$ du O et les $3d$ du Cu qui va nous intéresser.

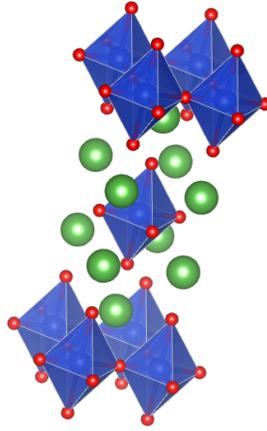


FIGURE 1.1. Structure du LSCO, La en vert, Cu en bleu et O en rouge.

L'objectif des prochaines sections est de situer le projet dans le contexte de la recherche actuelle.

1.2. LE LSCO ET LA SUPRACONDUCTIVITÉ

Le choix du LSCO n'est pas arbitraire, il fait partie d'une famille de supraconducteurs à haute température critique (haut-Tc) qu'on appelle les cuprates. Ils sont caractérisés par des plans superposés de CuO_2 avec des ions lourds entre les plans, le lanthane dans notre cas. Pour un haut-Tc, le LSCO n'a pas une très haute température critique (environ 35 K [7]), par contre ce qui le rend intéressant est sa simple structure atomique. Dans la phase HTT (High Temperature Tetragonal), la cellule primitive compte 7 atomes ce qui est assez peu pour se permettre d'utiliser des méthodes de calcul assez exigeantes d'un point de vue numérique comme la DFPT et la DMFT. Cette phase se situe juste à l'extérieur du dôme supraconducteur à plus haute température et/ou plus haut dopage, mais dans notre contexte on verra qu'on peut l'utiliser pour les calculs sans problème, voir Sec. 5.1. En fait, le LSCO est souvent utilisé comme modèle pour représenter la famille des cuprates, même si le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ est peut-être le plus connu à cause de sa température critique plus élevée.

Pour des raisons historiques, le couplage électron-phonon dans les supraconducteurs a beaucoup été étudié. Les premiers supraconducteurs ont été découverts à partir de 1908 quand Kamerlingh Onnes réussissait, pour la première fois, à liquéfier l'hélium et permettait ainsi de faire des expériences jusqu'à 4 K et d'observer la phase supraconductrice du mercure. En 1957 la théorie BCS [8] a permis de comprendre le fonctionnement de ces supraconducteurs. La théorie prédit qu'une force attractive entre les électrons permet de former des paires de Cooper et le couplage électron-phonon est la raison derrière cette attraction. En se déplaçant dans le cristal, un électron peut déformer le système créant ainsi des zones de charge positive qui ensuite attirent un autre électron. Comme on a des paires d'électrons, elles ont un spin total entier et forment des bosons. Ces bosons subissent une transition similaire à une condensation de Bose-Einstein qui donne naissance à l'état supraconducteur.

Les haut-Tc ont été découverts en 1986 par Georg Bednorz et Karl Alexander Müller [7] ce qui leur a valu le prix Nobel de physique l'année suivante. Par contre, ce sont des supraconducteurs qu'on appelle maintenant "non-BCS", parce que la théorie n'arrive pas à les décrire. Cependant, avec le succès de la théorie BCS pour les supraconducteurs conventionnels, le couplage électron-phonon a été une propriété très étudiée pour déterminer le processus de formation de paires de Cooper. Pour voir le couplage, on peut faire une étude ARPES et regarder la dispersion des électrons près du niveau de Fermi. Lors d'une expérience ARPES, une surface du matériau est illuminée par un laser assez énergétique pour extraire les électrons près du niveau de Fermi. Après l'extraction, par conservation de la quantité de mouvement k , la composante parallèle à la surface k_{\parallel} est conservée. On peut ensuite faire une approximation pour la composante perpendiculaire k_{\perp} et donc selon à quel angle on observe l'électron qui sort du matériau, on peut déterminer où il se trouvait dans la zone de Brillouin et en déduire la dispersion des états électroniques. Un fort couplage change la densité d'état au niveau de Fermi et fait apparaître deux *kink* dans la dispersion à plus et moins l'énergie des phonons qui couplent. C'est ce qu'on peut voir schématisé sur la Fig. 1.2. Par contre, le couplage électron-phonon n'est pas le seul processus qui peut créer ce genre d'effet, par exemple une interaction avec des excitations magnétiques va avoir une

signature semblable.

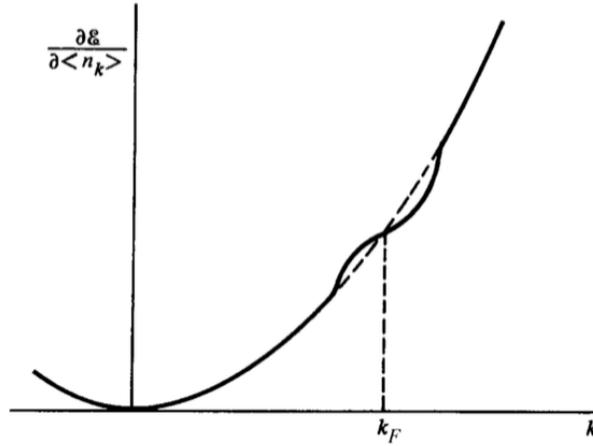


FIGURE 1.2. Effet du couplage électron-phonon sur la dispersion électronique [9].

Les fluctuations magnétiques semblent être le consensus dans la communauté pour expliquer la formation de paires de Cooper dans le LSCO. L'argument principal, autre que le couplage électron-phonon semble être trop faible, concerne le *gap* supraconducteur. Si on développe l'Hamiltonien BCS, on trouve un *gap* d'énergie Δ qui est la différence d'énergie entre un électron dans une paire de Cooper et son énergie initiale de quasi-particule. Pour détruire l'état supraconducteur, on va devoir donner le double de cette énergie pour passer d'une paire à 2 quasi-particules. Ce *gap* est à l'origine de la température critique et du courant critique dans les supraconducteurs. La nature du *gap* dépend du type d'interaction qui permet d'avoir des paires de Cooper. Pour une interaction électron-phonon, il est de forme isotropique alors que pour des fluctuations magnétiques, il tombe à 0 à certains endroits, on parle dans ce cas de *gap* avec une symétrie *p* ou *d* en référence aux orbitales atomiques. Ce dernier type de *gap* est ce qu'on observe pour les cuprates. Le but de ce projet n'est pas d'argumenter que la supraconductivité est induite par les phonons, mais simplement de voir leur contribution au *kink* dans la dispersion électronique.

1.3. COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON DANS LE LSCO

Pour les raisons évoquées dans la section précédente, une étude ARPES a été conduite sur le LSCO en 2001 [10]. Dans une expérience ARPES on extrait des électrons du système et on reconstruit la fonction spectrale à partir de l'impulsion et de l'énergie des électrons

extraits. On a donc l'information sur les états électroniques occupés du matériau, qui sont sous le niveau de Fermi. On doit alors comparer ce qu'on obtient avec la partie $k < k_F$ de la Fig. 1.2. Les résultats, Fig 1.3, montrent un couplage fort autour de 75 meV ce qui est cohérent avec l'énergie de certains modes de phonon du LSCO.

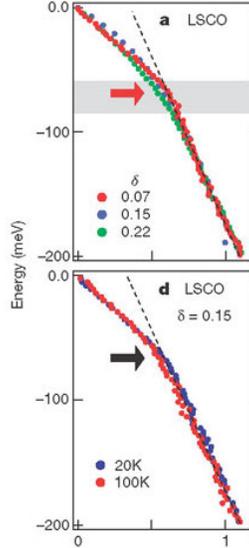


FIGURE 1.3. Dispersion électronique du LSCO à partir de données ARPES près du niveau de Fermi dans le plan CuO_2 , dans la direction (π, π) [10]. Ici, δ est le dopage et sur l'axe horizontal on a l'impulsion k redimensionné avec k_F à 0. Dans ce cas, contrairement à la Fig. 1.2, l'énergie des électrons diminue en fonction de k . Par contre, on voit que les électrons autour de -75 meV ont plus d'énergie que ce qui serait attendu si on avait une dispersion parabolique.

Cependant, comme mentionné plus tôt, d'autres interactions peuvent aussi être responsable de l'apparition d'un *kink*, il suffit d'avoir une excitation du système qui a la bonne énergie et qui permet d'avoir une transition, $\langle \psi_k | \Delta H | \psi_{k'} \rangle \neq 0$. Par exemple, les excitations magnétiques qui proviennent des rayures ont une densité d'état maximale autour de 60 meV [11] ce qui en fait un candidat pour expliquer le *kink* dans la dispersion.

Pour discriminer entre les deux effets, il faut passer par des calculs où on peut isoler les deux effets. On peut calculer directement la *self energy* due au couplage électron-phonon à partir de calculs DFT, cette énergie est la correction aux énergies propres DFT sans perturbations. C'est ce qui a été fait par Giustino et al [12] et ils obtiennent une correction trop faible pour reproduire les résultats expérimentaux. Cette étude est le point de départ

de nos travaux. Cependant, le LSCO est un matériau fortement corrélé et les corrélations ne sont pas bien prises en compte dans un calcul DFT. On va donc explorer l'effet des corrélations en DMFT et comparer avec les résultats de Giustino.

Certains résultats expérimentaux supportent l'hypothèse que la DFT sous-estime le couplage électron-phonon [13, 14]. On utilise le paramètre λ pour estimer la force des interactions, le paramètre sera expliqué plus en détail dans la Sec. 3.7. Le λ extrait d'expérience [15] est environ deux fois plus grand que celui prédit en DFT. Pour cette raison, les conclusions de Giustino et al ont été remises en question et les corrélations électron-électron ont été identifiées comme étant la source la plus probable d'erreur [6].

1.4. EFFET DE LA CORRÉLATION

Il existe plusieurs façons d'ajouter des corrélations à un calcul DFT comme la DFT+DMFT et la GW. Les deux méthodes passent par le formalisme des fonctions de Green qui est nécessaire pour traiter le problème à N-corps. La principale différence est le type de corrélation qu'on va traiter. La GW permet de considérer les interactions à longue portée et est utilisé principalement pour ajuster le *gap* d'énergie des isolants et semiconducteurs. Les corrélations longue portée profitent aussi du fait que l'écrantage de la charge est moins important dans les isolants. La DMFT s'intéresse aux corrélations à courte portée qui impliquent des paires d'électrons sur une même orbitale localisée. Ce sont deux méthodes qui sont utilisées de façon indépendante, mais elles peuvent aussi être utilisées ensemble pour traiter toutes les corrélations [16, 17]. Cependant, même s'il y a plusieurs avantages, les implémentations de GW+DMFT sont rares et les calculs deviennent très lourds.

L'ajout des effets de corrélation électron-électron dans le calcul des propriétés de phonons est un sujet relativement nouveau en simulation. Pour calculer ces effets, on utilise la DFPT et, à ce jour, il n'existe pas de méthode semblable qui permet d'inclure la GW ou la DMFT. On doit donc utiliser des calculs d'état fondamental en considérant des déformations du matériau pour reconstruire les effets de phonons. Dans ce contexte, notre projet d'exploration de l'effet des corrélations sert aussi à déterminer si une méthode

qui combinerait les idées de la DFPT et de la DMFT devrait être développée. Certaines études ont déjà montré que la GW pouvait avoir un effet considérable sur les quantités électron-phonon. Pour un matériau avec un *gap*, au lieu de s'intéresser à un *kink* au niveau de Fermi, qui ne peut pas être présent à cause du *gap*, on regarde l'effet des phonons sur la largeur du *gap* qu'on appelle le *Zero Point Renormalisation*. Des études en GW ont été faites sur des molécules isolées [18] et sur des systèmes périodiques [19]. Dans le dernier cas, l'effet du couplage sur le *gap* a augmenté de plus de 40%. Les corrélations peuvent donc potentiellement avoir un effet important sur le couplage électron-phonon.

En DFT+DMFT, le couplage électron-phonon est encore à l'étape de l'exploration. L'étude la plus complète dans la littérature explore la variation des valeurs propres de l'énergie en présence de phonons à Γ [5]. Γ est le point dans la zone de Brillouin où l'impulsion est nulle, donc avoir un phonon à Γ implique que le déplacement qu'il induit est le même dans toutes les cellules du réseau. Ils ont pu montrer qu'il y avait un effet significatif sur le couplage électron-phonon pour le FeSe, qui est aussi un matériau fortement corrélé. Cette étude se rapproche beaucoup à ce qu'on va faire, la principale différence étant qu'on va considérer ce qui se passe à d'autres points q .

1.5. LSCO ET DMFT

Même avant le développement de la DMFT, il était clair que la DFT était insuffisante pour décrire le LSCO et les cuprates en général. Plusieurs modèles ont été utilisés pour les décrire, dont le modèle de Hubbard [20] et le modèle d'impureté d'Anderson [21]. Le développement, dans les années 90, de la DMFT a permis d'explorer les effets de corrélation de façon plus systématique [22, 23].

La DMFT est une méthode qui nous permet d'étudier un Hamiltonien modèle, généralement le modèle de Hubbard. Malgré ses succès, on peut critiquer le choix de la valeur des paramètres qui sont introduits. La DFT+DMFT permet de se rapprocher de calculs *ab initio* et de se libérer du choix arbitraire de certains paramètres dont la valeur sera extraite de la partie DFT du calcul. Le LSCO a été un matériau très étudié avec cette méthode [24, 25, 26]. Cependant, même si les électrons d du cuivre en font du LSCO un

cas intéressant pour l'étude des corrélations en DFT+DMFT, la distribution du caractère d dans les bandes de valence en fait un cas difficile à traiter.

Il existe aussi plusieurs méthodes au-delà de la DMFT dont la *cluster* DMFT qui permet d'avoir plusieurs sites de corrélation qui interagissent entre eux. Pour le LSCO cette dernière est particulièrement utile pour étudier le système non dopé qui est antiferromagnétique à basse température [27]. Dans notre étude, le LSCO est dopé de façon à éviter la phase antiferromagnétique, ce qui nous permet d'utiliser la DFT+DMFT.

Chapitre 2

RETOUR SUR LA DFT

La méthode DFT n'est pas l'objet principal de ce mémoire. Vous trouverez ici quelques informations qui seront importantes dans les développements de la DFPT et de la DFT+DMFT. Pour cette étude, on utilise *ABINIT* [28] qui est un code qui utilise une base d'onde plane qui est donc efficace pour les systèmes périodiques. On peut aussi utiliser des bases locales pour faire de la DFT, par exemple quand on veut étudier des molécules isolées, mais pour le reste du texte quand on parle de DFT, on fera référence à la DFT avec une base d'ondes planes.

2.1. FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

On veut résoudre l'Hamiltonien Kohn-Sham,

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \right] \psi_n(r) = \varepsilon_n \psi_n(r), \quad (2.1.1)$$

avec $\hbar = 1$ et où on a divisé le potentiel en trois parties : le potentiel cristallin généré par les ions atomiques, v_{ext} , pour lequel on va utiliser différents pseudopotentiels pour représenter les différents atomes constituant notre système, le potentiel de Hartree v_H et le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} . Ici, on a un Hamiltonien, pour un système non-interagissant, qui a la même densité d'électron que le vrai système à condition d'avoir le bon potentiel d'échange-corrélation.

On va pouvoir écrire l'énergie totale de l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité,

$$E[n] = T_s[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.1.2)$$

avec $T_s[n]$ étant l'énergie cinétique du système sans interaction électron-électron. E_{ext} est simplement l'énergie qui résulte du potentiel des ions. L'énergie de Hartree, E_H , est une approximation de la force de Coulomb entre les électrons, mais comme on considère la densité totale, les électrons sont affectés par leur propre charge et on n'a pas l'effet du principe d'exclusion de Pauli. L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} vient corriger cette approximation. Pour résoudre un problème en DFT on commence avec une densité approximative qui permet d'obtenir les potentiels et obtenir l'Hamiltonien qu'on diagonalise pour obtenir les fonctions d'ondes. À partir des fonctions d'ondes on obtient une nouvelle densité et on peut recommencer le calcul jusqu'à ce que l'énergie soit convergée, voir Fig. 2.1.

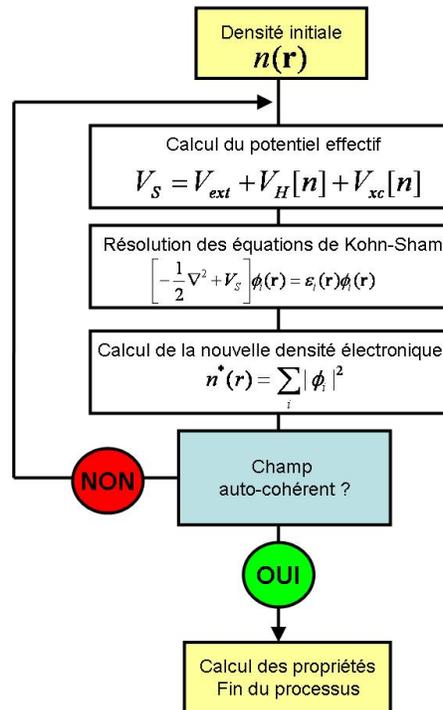


FIGURE 2.1. Schéma de la DFT auto cohérente [29]

L'important ici est de voir que l'énergie dépend uniquement de la densité électronique donc si on veut ajouter une correction à la DFT il suffit d'avoir un modèle qui permet de

recalculer la densité, on peut alors retourner cette densité pour recalculer les potentiels en DFT. C'est ce qu'on va faire plus tard en DFT+DMFT.

2.2. PSEUDOPOTENTIEL

Comme mentionné plus tôt, on utilise des pseudopotentiels pour avoir le potentiel effectif des atomes. L'idée est qu'on ne veut pas avoir à inclure les électrons de coeur dans les calculs pour plusieurs raisons. La fonction d'onde des électrons de coeur, par exemple l'orbitale $1s$, varie rapidement près de l'atome, ce qui demande d'avoir une très grande base d'ondes planes. Les électrons de coeur sont aussi, par définition, loin du niveau de fermi et réagissent très peu aux perturbations du système donc on ne veut pas passer de temps à calculer leur fonction d'onde de façon exacte.

L'autre possibilité est d'utiliser une base qui est définie en deux parties comme dans le programme Wien2k. On utilise des harmoniques sphériques autour des noyaux et on passe aux ondes planes plus loin. Par contre, avec cette méthode, il est plus difficile de calculer des propriétés de phonons, car on doit redéfinir la base à chaque déplacement d'atome.

Dans notre cas, on va utiliser des pseudopotentiels PAW [30, 31, 32], qui permettent d'inclure certains avantages de la base en deux parties. En PAW, on définit une zone autour de l'atome dans laquelle on va appliquer une transformation unitaire à la fonction d'onde, on utilisera la vraie fonction d'onde à l'extérieur de cette zone. Cette transformation nous permet d'utiliser des ondes planes dans tout l'espace. Comme la transformation est unitaire, elle est réversible et on peut toujours revenir à la vraie fonction d'onde. La transformation est définie de façon à avoir une nouvelle fonction d'onde plus lisse ce qui évite les oscillations rapides près du noyau et permet d'avoir une base d'ondes planes minimale.

2.3. MÉTHODE DE DOPAGE

Le temps de calcul dépend du nombre d'électrons dans le système, cette dépendance est problématique quand on veut considérer un système dopé. Pour faire le dopage

de façon exacte, on devrait considérer une super-cellule dans laquelle on remplace des atomes par d'autres selon la concentration voulue. Par exemple, pour avoir une cellule de $\text{La}_{1.90}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ on doit avoir 10 fois la cellule unitaire de 7 atomes pour avoir un atome de Sr pour un total de 70 atomes.

Dans notre cas, les électrons associés au lanthane ne sont pas près du niveau de fermi donc on n'a pas besoin d'avoir un traitement exact. L'effet du dopage est principalement de changer l'énergie de fermi pour avoir une surface de fermi un peu différente. Pour simuler cet effet, on va simplement enlever des électrons au système et ajouter une charge négative uniforme sur la cellule [33]. Cette solution permet de garder un nombre minimal d'atomes tout en explorant l'effet du dopage pour explorer les phases du LSCO.

Chapitre 3

CALCUL DES PROPRIÉTÉS DE PHONON

3.1. MODÈLE POUR LES PHONONS

Pour obtenir les modes de vibrations, on va suivre une procédure semblable à un cas classique. Supposons qu'on a une cellule avec un seul atome dans un réseau cubique. On peut, comme première approximation, représenter les interactions entre les sites adjacents par des ressorts. Chaque atome est alors relié uniquement à ses voisins immédiats. On se retrouve avec une version en trois dimensions du problème de la corde plombée, voir Fig. 3.1. On a donc un modèle au premier voisin, car les atomes ne sont pas directement liés aux atomes qui sont plus loin dans le réseau.

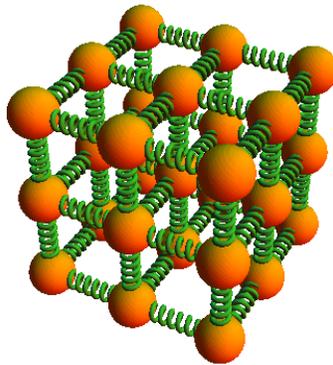


FIGURE 3.1. Modèle de phonon au premier voisin [34]. Ici, les atomes sont en orange et les ressorts verts représentent l'interaction entre les voisins immédiats.

La différence principale qu'on va retrouver à l'échelle atomique c'est qu'on ne pourra pas considérer uniquement les premiers voisins. Dans le modèle de la corde plombée, un

second voisin a un effet, mais comme la force qu'on considère est due à l'étirement d'une corde, l'influence des voisins plus éloignés est seulement indirecte à travers leur influence sur la position du premier voisin. Vu que la force qu'on considère maintenant est la force de Coulomb entre deux charges, un atome peut être directement affecté par le mouvement d'un voisin éloigné. Il faudrait donc ajouter des ressorts entre toutes les paires d'atomes sur l'image plus haut pour avoir une bonne représentation du problème qu'on tente de simuler. Le point important qui demeure c'est qu'on va encore considérer une relation linéaire entre le déplacement d'un atome et la force résultante sur un autre atome comme dans l'équation de la force exercée par ressort où la force F est la constante de rappel k multipliée par l'étirement du ressort e (loi de Hooke, $F = ke$).

Puisque le système est relaxé dans son état de plus basse énergie, U_0 , la dérivée première de l'énergie est nulle et l'expansion de Taylor est :

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa\alpha p \\ \kappa'\alpha'p'}} \frac{\delta^2 U}{\delta\tau_{\kappa\alpha p} \delta\tau_{\kappa'\alpha'p'}} \Delta\tau_{\kappa\alpha p} \Delta\tau_{\kappa'\alpha'p'} + \dots, \quad (3.1.1)$$

où $\Delta\tau$ est une petite variation de la position de l'atome κ par rapport à sa position d'équilibre, dans la direction α et dans la cellule p . Comme les variations en position sont très faibles, on ne s'intéressera pas aux termes d'ordres plus élevés, on fait donc l'approximation harmonique pour les vibrations du système. La dérivée seconde,

$$C_{\kappa\alpha p, \kappa'\alpha'p'} = \frac{\delta^2 U}{\delta\tau_{\kappa\alpha p} \delta\tau_{\kappa'\alpha'p'}}, \quad (3.1.2)$$

nous donne la variation de la force sur un atome dans une direction due au mouvement d'un autre atome ($F = -\delta U / \delta\tau$), c'est la quantité essentielle au calcul des modes propres de vibrations qu'on va devoir extraire d'un calcul DFT. Ici, " $-C$ " est simplement une généralisation du k de la loi de Hooke, on doit expliciter l'effet du déplacement d'un atome sur la force appliquée sur l'autre dans chaque direction, car celle-ci ne sera pas nécessairement directement dans l'axe qui relie les deux atomes. Dans un cas simple avec un nombre fini d'atomes, il suffirait ici d'écrire l'équation du mouvement, $F = Ma$, et de résoudre en supposant que le mouvement de chaque atome peut être décrit par une onde plane multipliée par un vecteur de polarisation, le vecteur qui décrit le mouvement des atomes dans une cellule sous l'effet d'un mode de vibration, voir le livre de Marder [35,

Chapitre 13]. En passant à la mécanique quantique, on va quantifier ces modes de vibrations et c'est ce qu'on va appeler les phonons.

3.2. LA MÉTHODE *Frozen Phonon*

Pour calculer directement les C avec la DFT, on doit utiliser ce qu'on appelle la méthode "Frozen Phonon". On construit une super-cellule qui va englober plusieurs mailles élémentaires et on calcule directement la variation des forces sur chaque atome en fonction d'un déplacement atomique. On doit utiliser plusieurs mailles élémentaires, car on a besoin de l'effet du changement de position d'un atome sur les atomes des mailles voisines. En utilisant des atomes statiques, on se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer qui dit que les mouvements des électrons et des noyaux peuvent être séparés. Donc lorsque les noyaux bougent sous l'effet des phonons, les électrons qui sont beaucoup plus légers ont toujours le temps de réagir et de trouver leur état fondamental, on n'a donc pas besoin de considérer les effets dynamiques. C'est pourquoi on parle de phonons "Frozen", car on fige le système et on laisse les électrons aller dans l'état d'énergie minimale du système perturbé.

Les super-cellules nécessaires pour cette méthode alourdissent les calculs DFT. On utilise des systèmes périodiques, donc si on ajoute une déformation à un endroit, celle-ci va être reproduite à intervalle régulier. Par contre, pour avoir les C , on veut l'effet d'une seule déformation. On va alors devoir faire des cellules très grandes pour que la déformation dans les cellules voisines soit négligeable quand on calcule la force sur les atomes. Même en étant conservateur cette condition nous contraint à avoir un grand nombre d'atomes par rapport à la cellule primitive et en DFT traditionnelle le temps de calcul augmente en N^3 où N est le nombre d'atomes dans la cellule. On augmente donc le coût en ressources informatiques par plusieurs ordres de grandeur.

En pratique, on peut définir des déformations périodiques pour éviter l'influence des cellules voisines. Chaque déformation locale peut être réécrite comme une somme de déformations périodiques, comme écrire une fonction δ en série de Fourier. On a alors un autre problème, car la cellule primitive doit contenir une période complète et on doit encore

utiliser des super-cellules.

Le problème avec cette méthode est qu'elle ne permet pas d'utiliser la DFT à son plein potentiel. La DFT sur des systèmes périodiques utilise la périodicité pour simplifier le calcul. Grâce au théorème de Bloch, on arrive à calculer les propriétés d'un système périodique en utilisant une seule maille élémentaire. La procédure "Frozen Phonon" rejette donc un des grands avantages de la méthode de calcul. L'alternative est d'utiliser la DFPT [36, 37, 38], développée principalement par Gonze et Savrasov dans les années 90, qui permet d'utiliser la périodicité pour réduire considérablement le temps de calcul et c'est ce qu'on va utiliser pour obtenir les modes de phonon dans notre étude.

3.3. PRINCIPE DE BASE DE LA DFPT

Dans le cas de calcul DFT sur un système périodique on va préférer travailler dans l'espace réciproque, mais le problème reste très semblable, on va simplement utiliser la transformée de Fourier des C et redéfinir le problème,

$$\tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha'}(q) = \sum_p C_{\kappa\alpha 0,\kappa'\alpha'p} e^{iq \cdot R_p} \quad (3.3.1)$$

$$\sum_{\kappa'\alpha'} \tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha'}(q) e_{\kappa'\alpha'\nu}(q) = M_\kappa \omega_{q\nu}^2 e_{\kappa\alpha\nu}(q) \quad (3.3.2)$$

Dans la dernière équation, le e est une composante du vecteur de polarisation d'un mode de phonon ν dont la fréquence est ω . On introduit aussi la masse de l'atome M_κ qui est déplacé. On obtient ce résultat en posant que la solution doit être une onde plane qui multiplie le vecteur de polarisation comme dans le cas classique. Ce qui est important ici c'est de voir qu'au lieu de traiter l'effet sur un atome du déplacement d'un autre atome, la somme sur p définit une déformation périodique du système dont la périodicité est définie par le vecteur q . Pour calculer ces déformations en DFT, on doit encore utiliser des super-cellules, mais comme le système est périodique on n'a pas besoin d'isoler la perturbation. Par contre, selon le point q considéré on peut encore avoir besoin de grandes cellules. Comme le système est infini, on a aussi une infinité de points q qu'on peut possiblement considérer. Par contre, comme les énergies propres de phonons sont des fonctions continues qui varient peu dans l'espace des impulsions, on peut faire le calcul pour une grille de points q assez grossière. On

pourra ensuite faire une interpolation de Fourier pour obtenir l'information pour un point q quelconque. Comme pour les points k dans un calcul DFT, il est important de faire une étude de convergence sur la taille de la grille de points q .

On peut redéfinir les \tilde{C} pour absorber la masse, ce nouvel objet est ce qu'on appelle la matrice dynamique D . Avec cette nouvelle définition, on va pouvoir réécrire la dernière équation comme un problème de valeur propre :

$$D_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha'}(q) = \frac{\tilde{C}}{(M_\kappa M_{\kappa'})^{1/2}} = \frac{1}{(M_\kappa M_{\kappa'})^{1/2}} \sum_p C_{\kappa\alpha 0,\kappa'\alpha' p} e^{iq \cdot R_p} \quad (3.3.3)$$

$$\sum_{\kappa'\alpha'} D_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha'}(q) e'_{\kappa'\alpha'\nu}(q) = \omega_{q\nu}^2 e'_{\kappa\alpha\nu}(q) \quad (3.3.4)$$

Maintenant que le problème est bien posé, il faut voir comment on va arriver à calculer ce dont on a besoin. Le point de départ qu'on avait avec les C impliquait de faire des calculs en considérant une supercellule qui contient un très grand nombre de cellules unitaires et calculer l'effet de tous les déplacements possibles sur la force exercée sur un grand nombre d'atomes. C'est un calcul qui est possible parce que, même si la somme est infinie, l'effet du mouvement d'un atome sur un autre décroît rapidement avec la distance, environ de l'ordre de $\frac{1}{r^3}$, car la force de Coulomb est en $\frac{1}{r^2}$ et les effets d'écrantage de la charge par les électrons vont atténuer les effets à longue distance. Par contre, ce genre de calcul est trop demandant en ressource informatique pour être utilisé en pratique. Pour éviter d'avoir à faire tous ces calculs, on va écrire l'énergie en fonction de la fonction d'onde ψ et développer sa dérivée seconde en fonction des perturbations λ [39],

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2 E}{\delta \lambda^2} &= E_{el}^{(2)}\{\psi^{(0)}; \psi^{(1)}\} = \sum_{\alpha}^{occ} [\langle \psi_{\alpha}^{(1)} | H^{(0)} - \epsilon_{\alpha}^{(0)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(1)} | v_{ext}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \\ &+ c.c + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | v_{ext}^{(2)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{Hxc}}{\delta n(r) \delta n(r')} |_{n^{(0)}} n^{(1)}(r) n^{(1)}(r') dr dr' \\ &+ \int \frac{d}{d\lambda} \frac{\delta E_{Hxc}}{\delta n(r)} |_{n^{(0)}} n^{(1)}(r) dr + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{Hxc}}{d\lambda^2} |_{n^{(0)}}. \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

À partir de cette équation, on va pouvoir reconstruire cette quantité sans la calculer directement. Ce qui émerge de ce développement c'est que la dépendance en fonction d'onde et en densité est uniquement au premier ordre, donc on peut calculer cette partie en considérant une seule perturbation à la fois. C'est une conséquence du théorème $(2n + 1)$ [40] qui dit

que pour avoir la dérivée d'ordre $(2n + 1)$ de l'énergie on a uniquement besoin de la fonction d'onde à l'ordre n . Donc, pour avoir $E^{(3)}$ on a besoin de $\psi^{(1)}$ et quand on généralise on trouve la même dépendance pour le cas de $E^{(2)}$. La preuve de ce théorème est assez simple, il suffit de faire l'expansion de la fonction d'onde avec la théorie des perturbations, Eq. (3.3.6), de faire une approximation en tronquant la somme, Eq. (3.3.7), et trouver une borne supérieure à l'erreur qu'on introduit, Eq. (3.3.8) :

$$\psi(\lambda) = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \psi^{(i)} \quad (3.3.6)$$

$$\psi_n = \sum_{i=0}^n \lambda^i \psi^{(i)} \quad (3.3.7)$$

$$0 \leq E[\psi_n] - E[\psi(\lambda)] \leq A \|\psi_n - \psi\|^2 \quad (3.3.8)$$

On trouve qu'il existe un A tel que la dernière expression est vraie si ψ_n est une bonne approximation de ψ . On peut ensuite développer la différence des fonctions d'onde au carré et on trouve que l'erreur sur l'énergie est de l'ordre $2n + 2$ pour une fonction connue jusqu'à l'ordre n ,

$$0 \leq E[\psi_n] - E[\psi(\lambda)] \leq A \lambda^{2n+2} \left\| \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \psi^{(i+n+1)} \right\|^2. \quad (3.3.9)$$

Dans notre cas on enlève les termes de la forme $\langle \psi^{(2)} | H^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle$ de la définition de $E^{(2)}$, Eq. (3.3.5). Par contre, on a encore deux termes dans l'Eq. 3.3.5 qui dépendent de deux perturbations soit le terme au deuxième ordre du potentiel externe $v_{ext}^{(2)}$ et la dérivée seconde par rapport à λ . Dans les deux cas, on considère uniquement le changement de position des atomes sans changer la fonction d'onde, donc la densité est constante. On peut donc les calculer de façon directe avec l'information contenue dans le pseudopotentiel. Comme la densité est obtenue à partir de la fonction d'onde il ne nous reste plus qu'à trouver une façon efficace de calculer $\psi^{(1)}$ et $H^{(1)}$. Pour l'Hamiltonien, il suffit de faire une expansion de Taylor du potentiel, on sépare le potentiel dans toutes ses composantes (ionique, Hartree et échange-corrélation) et on peut ensuite les calculer en passant dans l'espace réciproque. Pour la fonction d'onde, on utiliserait habituellement la théorie des perturbations :

$$|\psi_{\alpha}^{(1)}\rangle = \sum_{\beta \neq \alpha} |\psi_{\beta}^{(0)}\rangle \frac{1}{E_{\alpha} - E_{\beta}} \langle \psi_{\beta}^{(0)} | H^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle. \quad (3.3.10)$$

Le problème avec cette méthode est la somme qui doit être faite sur toutes les bandes ce qui impose, pour le calcul DFT, l'ajout d'un grand nombre de bandes inoccupées au-dessus du niveau de Fermi et qui allonge considérablement le calcul. Pour éviter cette complication, on va utiliser une équation de Sternheimer, Eq. (3.3.12). On peut la dériver en faisant l'expansion de l'équation de Schrödinger au premier ordre de la façon suivante :

$$(H(\lambda) - E_\alpha(\lambda)) |\psi_\alpha(\lambda)\rangle = 0 \quad (3.3.11)$$

$$(H - E_\alpha)^{(0)} |\psi_\alpha^{(1)}\rangle = -(H - E_\alpha)^{(1)} |\psi_\alpha^{(0)}\rangle \quad (3.3.12)$$

avec la condition

$$\langle \psi_\alpha^{(0)} | \psi_\alpha^{(1)} \rangle + \langle \psi_\alpha^{(1)} | \psi_\alpha^{(0)} \rangle = 0. \quad (3.3.13)$$

Cette dernière condition est obtenue en utilisant la condition de normalisation, $\langle \psi_\alpha(\lambda) | \psi_\alpha(\lambda) \rangle = 1$. Quand on développe la fonction d'onde, on obtient que les termes en λ doivent s'annuler ce qui impose ce résultat. On peut ensuite utiliser le degré de liberté de phase pour avoir une condition plus forte. On choisit une phase qui dépend de la perturbation λ qu'on considère [36]. Avec cette phase, $e^{if(\lambda)}$, on impose l'orthogonalité entre $\psi^{(1)}$ et $\psi^{(0)}$, Eq. (3.3.15). On se retrouve alors dans la jauge de transport parallèle. Cette nouvelle condition nous permet d'utiliser l'équation de Sternheimer pour calculer $E^{(1)}$, il suffit de multiplier l'Eq. (3.3.12) par $\langle \psi_\alpha^{(0)} |$ pour obtenir :

$$E_\alpha^{(1)} = \langle \psi_\alpha^{(0)} | H^{(1)} | \psi_\alpha^{(0)} \rangle, \quad (3.3.14)$$

avec la condition plus forte

$$\langle \psi_\alpha^{(1)} | \psi_\alpha^{(0)} \rangle = 0. \quad (3.3.15)$$

Sachant $E^{(1)}$ il ne reste plus que $\psi^{(1)}$ comme inconnu dans l'équation de Sternheimer et on peut résoudre à l'aide d'algorithmes qui ont un faible coût en ressources numériques. On a maintenant tout ce dont on a besoin pour calculer la matrice dynamique et pour ce faire on va devoir faire un calcul pour les $3 \times N \times n_q$ perturbations, une par atome par direction, pour chaque vecteur q dans la grille choisie.

3.4. FACTORISATION DE LA PHASE

On a réussi à réduire au minimum le nombre total de calculs à faire pour obtenir les modes de phonon. Par contre, si on a besoin d'une grille assez fine de point q on va rapidement avoir un problème dans le calcul des perturbations. Comme les perturbations sont périodiques, on doit définir un système qui contient une période complète de la perturbation dans une supercellule. On peut s'inspirer du théorème de Bloch pour ramener ces calculs sur la cellule unitaire. Puisque la fonction $\psi^{(1)}$ oscille dans l'espace en fonction du vecteur q de la façon suivante :

$$\psi_{m,k,q}^{(1)}(r + R) = e^{i(k+q)\cdot R} \psi_{m,k,q}^{(1)}(r), \quad (3.4.1)$$

on va pouvoir absorber q dans une phase et définir une fonction $u^{(1)}$ qui est périodique dans la cellule unitaire. Pour ce qui est de la densité et du potentiel, on va pouvoir simplement les redéfinir en ajoutant la phase. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \psi_{m,k,q}^{(1)}(r) &= \frac{e^{i(k+q)\cdot r}}{(N\Omega_0)^{1/2}} u_{m,k,q}^{(1)}(r) & u_{m,k,q}^{(1)}(r) &= u_{m,k,q}^{(1)}(r + R) \\ \bar{n}_q^{(1)}(r) &= e^{-iq\cdot r} n_q^{(1)}(r) & \bar{v}_{ext,q}^{(1)}(r) &= e^{-iq\cdot r} v_{ext,q}^{(1)}(r). \end{aligned}$$

Avec ces définitions, on peut réécrire la dérivée seconde de l'énergie en utilisant des quantités qui sont contenues dans la cellule unitaire et calculer la matrice dynamique. On arrive donc à se libérer complètement des super-cellules et le coût en ressource informatique est indépendant du point q choisi.

3.5. LO-TO SPLITTING

Dans le cas du point $\Gamma(q = 0)$, on doit apporter une correction à l'énergie de certains modes de phonon. Le cas de Γ est spécial parce que si on a un matériau polaire, les modes de phonons optiques créent des dipôles électriques et si le mode en question est longitudinal, ces dipôles s'alignent et ont un effet à longue portée. Cet effet est observable uniquement dans un matériau 3D, car le potentiel créé par un dipôle décroît en $\frac{1}{r^2}$, mais le nombre de dipôles voisins croît en r^2 , donc on ne peut pas ignorer l'effet à longue distance.

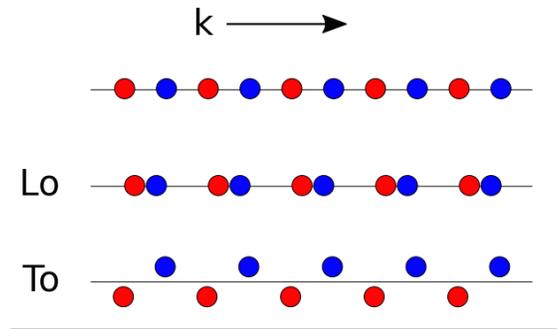


FIGURE 3.2. Modes de phonon optiques. Ici on a une maille avec deux atomes (bleu et rouge) et on voit l'effet des deux types de phonons. Pour le LO, le déplacement est dans le même sens que le vecteur k alors que pour le TO, le mouvement lui est perpendiculaire.

Les dipôles voisins vont augmenter le champ électrique entre les deux atomes qui forme un dipôle et donc augmenter l'énergie du mode de phonon associé. Dans le cas d'un matériau avec 2 atomes dans la cellule primitive cet effet va lever la dégénérescence entre l'énergie du mode Longitudinal Optique (LO) et celle des modes Transverse Optique (TO), voir Fig. 3.2, c'est pourquoi on appelle cet effet le *LO-TO splitting*. La Fig. 3.3 illustre bien le besoin de corriger l'énergie du mode LO à Γ . La dispersion du mode LO, ici en bleu, est discontinue à $q = 0$ et le point se trouve exactement à la même énergie que les deux modes TO.

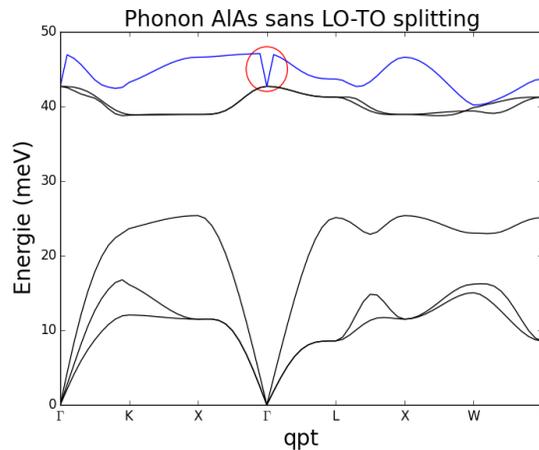


FIGURE 3.3. Phonon du AlAs calculé en DFPT dans *ABINIT* sans LO-TO splitting

Pour inclure l'effet de ces dipôles, on va devoir calculer la réponse du système à l'application d'un champ électrique. On va calculer la charge effective de Born [41] qui est une

autre dérivée seconde de l'énergie, mais on va avoir le champ électrique comme une des perturbations.

$$Z_{\kappa,\beta\alpha}^* = - \frac{\delta^2 E_{tot}}{\delta\tau_{\kappa\alpha}\delta\varepsilon_\beta} = \frac{\delta F_{\kappa,\alpha}}{\delta\varepsilon_\beta} \quad (3.5.1)$$

La forme de Z est semblable à celle de C qu'on a calculé pour avoir la matrice dynamique, par contre la perturbation ε demande un traitement particulier. Avoir un champ électrique constant et global donne une composante du potentiel qui croît dans une direction, on ne peut donc pas simplement ajouter une composante au potentiel DFT, car ce nouveau potentiel n'est pas périodique d'une cellule à l'autre [39]. Pour représenter ce potentiel, on peut utiliser la méthode *long-wave* où le potentiel croissant est représenté en utilisant une fonction sinus dont l'argument θ tend vers 0 pour avoir la partie linéaire, $\sin(\theta) \approx \theta$, mais conserver une périodicité. L'effet de cette charge est d'ajouter un terme à la matrice dynamique pour le mode LO,

$$v(r) = \lim_{q \rightarrow 0} A \times \frac{2\sin(q \cdot r)}{q} \quad (3.5.2)$$

$$\tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha'}(q \rightarrow 0) = \tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha'}(q = 0) + \tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha'}^{Z^*}(q \rightarrow 0). \quad (3.5.3)$$

Une autre façon de faire est d'utiliser la dérivée par rapport à k , l'opérateur qu'on veut utiliser est un multiple de r et comme on se retrouve dans une représentation en onde plane ($e^{ik \cdot r}$) la dérivée par rapport à k permet de sortir le r de l'exponentielle. On considère donc une autre perturbation en k au lieu de τ et on peut par la suite reconstruire la charge effective de Born. C'est la méthode utilisée dans les codes à base d'ondes planes.

3.6. COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON

Maintenant qu'on a l'information sur les modes de phonon, on peut se demander comment l'occupation de ces modes va influencer la structure électronique du matériau. Le calcul initial DFT suppose que les atomes sont fixes et donc n'inclut pas les effets dynamiques.

Pour obtenir cette information, on va calculer les éléments de matrice de couplage électron-phonon,

$$g(k, k') = \langle \psi_{nk} | \Delta V^{KS} | \psi_{n'k'} \rangle, \quad (3.6.1)$$

qui explicitent comment la variation du potentiel de Kohn-Sham, ΔV^{KS} , due à un mode de phonon permet d'avoir une transition entre les états occupés et non occupés. Pour obtenir cette variation du potentiel, on va utiliser une série de Taylor en considérant uniquement le premier terme (linéaire). Pour exprimer les variations de positions, $\Delta \tau$, on va pouvoir utiliser l'information qu'on a sur les phonons pour expliciter quels phonons sont responsables de chaque déplacement. On réécrit le $\Delta \tau$ en utilisant les opérateurs de création et d'annihilation de phonons \hat{a} et \hat{a}^\dagger ,

$$\Delta \tau_{\kappa\alpha p} = \left(\frac{M_0}{N_p M_k} \right)^{1/2} \sum_{q\nu} e^{iq \cdot R_p} e_{\kappa\alpha\nu}(q) \left[\frac{\hbar}{2M_0 \omega_{q\nu}} \right]^{1/2} (\hat{a}_{q\nu} + \hat{a}_{-q\nu}^\dagger). \quad (3.6.2)$$

Ici M_0 est une masse arbitraire qu'on ajoute pour que l'intérieur de la somme ait des unités de longueur et N_p est le nombre de cellules dans le matériau. On a 2 opérateurs de phonons parce que l'ajout d'un phonon d'impulsion q a le même effet sur la position des atomes qu'enlever un phonon d'impulsion $-q$ pour une branche ν donnée. Le reste de l'équation donne le déplacement de l'atome en fonction du vecteur de polarisation e . On obtient un potentiel de la forme [42, 43],

$$V^{KS} = V_0^{KS} + \sum_{\kappa\alpha p} \frac{\delta V^{KS}}{\delta \tau_{\kappa\alpha p}} \Delta \tau_{\kappa\alpha p} \quad (3.6.3)$$

$$\begin{aligned} &= V_0^{KS} + N_p^{-1/2} \sum_{q\nu} e^{iq \cdot r} \left[\frac{\hbar}{2M_0 \omega_{q\nu}} \right]^{1/2} \sum_{\kappa\alpha} \left(\frac{M_0}{M_\kappa} \right)^{1/2} e_{\kappa\alpha\nu}(q) \\ &\quad \times \sum_p e^{-iq \cdot (r - R_p)} \frac{\delta V^{KS}}{\delta \tau_{\kappa\alpha}} (\hat{a}_{q\nu} + \hat{a}_{-q\nu}^\dagger). \end{aligned} \quad (3.6.4)$$

Tout ce dont on a besoin pour obtenir ce potentiel a déjà été calculé en DFPT, on a donc tout ce qu'il faut pour écrire l'Hamiltonien de couplage électron phonon :

$$\hat{H}_{ep} = \sum_{nk, n'k'} \langle \psi_{nk} | V^{KS} - V_0^{KS} | \psi_{n'k'} \rangle \hat{c}_{nk}^\dagger \hat{c}_{n'k'} \quad (3.6.5)$$

$$= N_p^{-1/2} \sum_{\substack{k, q \\ nn'\nu}} g_{nn'\nu}(k, q) \hat{c}_{nk+q}^\dagger \hat{c}_{n'k} (\hat{a}_{q\nu} + \hat{a}_{-q\nu}^\dagger). \quad (3.6.6)$$

Donc le couplage électron-phonon crée ou détruit un phonon pour faire une transition entre deux états qui sont séparés par le vecteur q , l'élément de matrice détermine si la transition est possible. Par exemple, si les symétries ne correspondent pas, le $g_{k,q}$ va être 0, car la transition n'est pas permise. C'est exactement comme lorsqu'on utilise la règle d'or de Fermi pour déterminer les transitions possibles dans un atome qui absorbe ou émet un photon. Comme l'énergie des phonons est très faible, on va généralement parler de transition horizontale dans un diagramme de bande. C'est comme ça, par exemple, qu'un semiconducteur à *gap* indirect comme le Silicium peut absorber un photon à l'énergie du *gap*. Le photon ne change pas l'impulsion de l'électron, mais un phonon peut être absorbé ou émis pour compléter la transition.

3.7. FORCE DU COUPLAGE

Pour avoir une idée de la force du couplage électron-phonon dans un matériau, on peut utiliser l'information des $g_{k,q}$ pour calculer λ [44] qui est une quantité sans unité habituellement de l'ordre de 1. Le λ va permettre, entre autres, de calculer la température critique des supraconducteurs conventionnels en utilisant la théorie de Migdal-Eliashberg. Pour commencer, on va devoir calculer la contribution des phonons à la distribution spectrale,

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(\epsilon_F)} \sum_{q\nu} \frac{\gamma_{q\nu}}{\omega_{q\nu}} \delta(\omega - \omega_{q\nu})$$

$$\gamma_{q\nu} = 2\pi\omega_{q\nu} \sum_{knn'} |g_{nn'\nu}(k,q)|^2 \delta(\epsilon_{k,n} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{k+q,n'} - \epsilon_F). \quad (3.7.1)$$

Ici γ est la largeur de ligne des phonons, on a 2 fonctions Dirac-delta qui restreignent l'énergie autour du niveau de Fermi qui est le seul endroit où on va avoir des niveaux occupés et inoccupés qui sont séparés par l'énergie des phonons. Au final, la distribution spectrale n'est rien de plus qu'une densité d'états de phonons pondérée par la largeur de ligne. Dans les calculs, pour des raisons numériques, on ajoute un élargissement. On remplace les fonctions δ par des Lorentziennes pour inclure les états dans le voisinage de ϵ_F , parce que l'échantillonnage dans l'espace des impulsions ne donne pas accès à tous les états sur la surface de Fermi. Finalement, on obtient λ en faisant l'intégrale de la distribution spectrale :

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega). \quad (3.7.2)$$

En calculant le λ , on fait une moyenne de la force de couplage. Dans le cas où on a un *gap* supraconducteur isotrope, cette information est suffisante pour obtenir la température critique. La théorie de Migdal-Eliashberg a été résolue de façon numérique et en ajustant les paramètres à partir des données de supraconducteurs connus on obtient :

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right], \quad (3.7.3)$$

$$\omega_{ln} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d\omega \frac{\ln(\omega)}{\omega} \alpha^2 f(\omega) \right]. \quad (3.7.4)$$

On obtient cette forme d'équation, car on se base sur le résultat de la théorie BCS soit $T_c = \Theta_D \exp \left[\frac{-1}{\lambda - \mu^*} \right]$. C'est ce qui est utilisé généralement comme première estimation de la température critique. Ici, μ^* est une approximation de la force d'interaction électron-électron, la valeur choisie est en général entre 0.1 et 0.15, mais l'effet sur T_c est très faible à moins d'avoir une T_c très basse, on n'a donc pas besoin d'avoir une valeur très précise [44].

Pour avoir accès aux effets du couplage électron-phonon sur chaque énergie propre, on va devoir calculer la *self energy* qui résulte du couplage. Cette fonction, notée $\Sigma_{nk}(\omega)$, vient s'ajouter aux énergies propres calculées en DFT. La partie réelle va simplement corriger la valeur propre alors que la partie imaginaire donne un temps de vie aux quasi-particules qui n'est pas considéré en DFT. En utilisant l'approximation de Migdal [45], on obtient une expression en fonction de l'occupation des électrons, f , et des phonons, n ,

$$\Sigma_{nk}(\omega) \approx \sum_{m\nu} \int \frac{dk'}{V_{cell}} |g_{m\nu}(k, k')|^2 \times \left[\frac{1 - f_{mk'} + n_{q\nu}}{\omega - \epsilon_{mk'} - \omega_{q\nu} - i\delta} + \frac{f_{mk'} + n_{q\nu}}{\omega - \epsilon_{mk'} + \omega_{q\nu} - i\delta} \right]. \quad (3.7.5)$$

Les fractions qui multiplient le $g(k, k')$ explicitent le fait que pour avoir une transition d'un état à l'autre il faut que l'état initial soit occupé et le final vide. La différence d'énergie doit aussi correspondre à l'énergie du phonon qui permet de faire la transition. La dépendance en g^2 vient simplement du fait que si on calcule l'effet de \hat{H}_{ep} , Eq. (3.6.5), avec la théorie des perturbations, la contribution de l'ordre 1, $\langle \psi | H_{ep} | \psi \rangle$, est nulle parce qu'en changeant le nombre de phonons on crée une fonction d'onde orthogonale à ψ . L'ordre 2 permet de faire la transition inverse et de revenir à l'état initial et donc a une contribution non nulle. Ce résultat est facile à voir dans le contexte de l'Hamiltonien de Fröhlich, le développement fait

dans le livre de Taylor et Heinonen [9, Chapitre 6] permet de voir que si on définit une énergie g pour le processus d'émission ou d'absorption de phonon on obtient bien une correction de l'énergie de la forme de Eq. (3.7.5).

Chapitre 4

LA MÉTHODE DFT+DMFT

4.1. MOTIVATIONS

La DFT est exacte à condition d'avoir la bonne fonctionnelle d'échange-corrélation. En pratique, la vraie fonctionnelle n'est pas connue, mais les fonctionnelles usuelles comme la LDA et la GGA/PBE permettent d'avoir une bonne approximation pour certains systèmes. Par contre, les énergies propres qui sont obtenues sont les niveaux électroniques d'un système auxiliaire sans interaction électronique et n'ont pas, à priori, d'interprétation physique. Pour des calculs DFT sur un système peu corrélé, l'utilisation de ces états pour reproduire la dispersion électronique réelle a été démontrée comme étant une bonne approximation. Dans le cas de matériaux qu'on appelle corrélés, si on utilise les énergies propres de la DFT, l'effet des corrélations sur la dispersion va être sous-estimé. C'est particulièrement problématique pour des calculs de couplage électron-phonon, car il est important de connaître l'énergie des niveaux électroniques avec précision. Il existe d'autres fonctionnelles, qu'on dit hybrides, qui permettent de mieux représenter l'énergie d'échange, mais il n'y a pas de solution de cette forme pour les corrélations électroniques, c'est pourquoi on doit aller au-delà de la DFT et utiliser une méthode comme la DMFT pour corriger l'énergie des états électroniques.

La DMFT permet de prendre en compte les corrélations électroniques fortes qu'on observe pour les matériaux qui ont des atomes avec orbitales localisées telles que les d et f [46, Chapitre 4]. La présence des orbitales d du cuivre au niveau de Fermi explique donc pourquoi on choisit la DMFT pour corriger les énergies électroniques DFT. Par contre, quand les corrélations sont importantes, comme dans le cas du LSCO, utiliser un diagramme

de bandes avec des énergies propres réelles pour représenter un matériau ne représente pas bien la réalité. En ajoutant les corrélations, on va avoir une *self energy* qui va s'ajouter à ce qu'on calcule en DFT. La partie réelle représente simplement une variation de l'énergie propre, alors que la partie imaginaire représente le temps de vie de la quasi-particule. Ce temps de vie a une signification physique importante. Dans un modèle de bande, on considère des temps de vie infinis ce qui n'est pas très physique puisqu'une telle particule ne peut pas se désexciter spontanément. On ne permet donc pas l'émission spontanée de lumière par un électron qui retourne dans son état fondamental.

La partie imaginaire de la *self energy*, $\Im\Sigma(k,\omega)$, signifie à quel point l'énergie de la quasi-particule est bien définie. Avec un temps de vie infini, on a une énergie unique comme dans un diagramme de bande traditionnel, alors que quand le temps de vie décroît on a un élargissement de la plage d'énergie disponible. On doit alors regarder la fonction spectrale, $A(k,\omega)$ Fig. 4.1, qui donne la densité d'état en fonction de l'énergie pour une bande à un seul point k . Dans le cas de la DFT, cette fonction est simplement une fonction Dirac-Delta à l'énergie de la bande, mais comme on peut le voir avec une expérience ARPES les bandes sont élargies par effets de corrélation. On obtient la fonction spectrale à partir de la fonction de Green,

$$A(k,\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G(k,\omega)\} \quad (4.1.1)$$

$$G(k,\omega) = [\omega - \epsilon_k + \mu - \Sigma(k,\omega)]^{-1}. \quad (4.1.2)$$

Ici, G est la fonction de Green, dans un contexte de physique à N-corps c'est le formalisme qu'on va utiliser. Dans ce mémoire, on ne mettra pas l'accent sur le côté mathématique, pour une définition plus formelle, voir le livre de Mattuck [47]. C'est une fonction qui va avoir des résonances quand $\omega = \epsilon_k - \mu + \Sigma(k,\omega)$. Dans notre contexte, ϵ est la valeur propre DFT et Σ est la correction induite par la DMFT, le changement de l'énergie des bandes correspond au changement de la valeur d'énergie où on a une résonance. Au bout du compte, c'est la fonction de Green qu'on va être capable de construire avec le calcul DFT+DMFT.

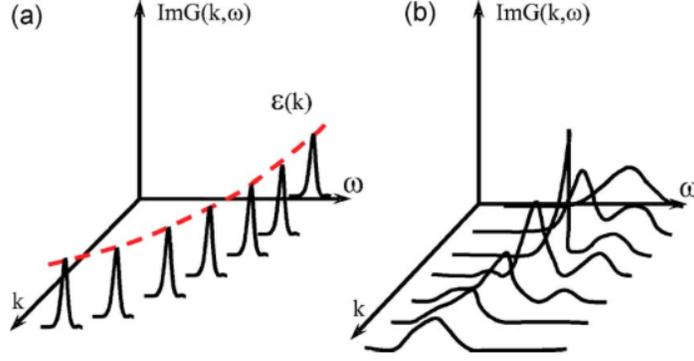


FIGURE 4.1. Fonction spectrale (a) DFT, (b) DFT+DMFT. [3]

4.2. MODÈLE DE HUBBARD

La DMFT est une méthode où on utilise un modèle hamiltonien pour explorer les effets des corrélations. On construit donc un Hamiltonien avec des paramètres qui seront à déterminer et qui ne seront pas nécessairement obtenus de calculs *ab initio*. Cette façon de procéder est différente de la DFT où les seuls paramètres du calcul sont les informations sur les atomes. C'est pourquoi on dit que la DFT est basée sur des principes premiers.

On doit donc choisir un modèle pour l'interaction à deux corps et le point de départ qu'on prend généralement pour la DMFT est le modèle de Hubbard à une bande qui est le plus simple pour des électrons interagissant. Soit l'Hamiltonien d'interaction à deux corps :

$$H = \sum_{\sigma} \sum_{i,j} c_{i\sigma}^{\dagger} \langle i | \hat{T} | j \rangle c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{ijkl} \langle i | \langle j | \hat{V}_c | k \rangle | l \rangle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma'}^{\dagger} c_{l\sigma'} c_{k\sigma}. \quad (4.2.1)$$

On va s'intéresser surtout au deuxième terme, qui contient les interactions électrons-électrons. L'élément de matrice est maximal quand $i = j = k = l$, l'approximation de Hubbard considère uniquement cet élément, on se place alors dans un régime où les corrélations locales sont dominantes. Les opérateurs de création et d'annihilation se simplifient et la condition qu'on a pour avoir une énergie de couplage c'est que pour un état donné on doit avoir une double occupation (spin *up* et *down*). On va aussi réécrire la partie à un corps pour séparer l'énergie fondamentale associée aux sites et l'énergie due au saut d'un site à l'autre. On finit donc avec une énergie propre ϵ et un paramètre de saut t_{ij} :

$$H = \sum_{i,\sigma} \epsilon_i \hat{n}_{i\sigma} - \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma}. \quad (4.2.2)$$

L'élément de matrice $\langle i | \langle i | \hat{V}_c | i \rangle | i \rangle$ définit l'énergie associée à la corrélation locale et c'est le paramètre principal, U , du modèle. L'ajout de cette énergie pour une occupation double permet de modéliser l'état d'isolant de Mott qui est le premier succès de la DMFT. Comme on favorise une occupation simple (soit *up* ou *down*) un matériau qui, selon la DFT, avait une bande à moitié remplie peut subir un changement de phase. La bande qui initialement contenait les états de spins *up* et *down* se sépare en deux bandes et un *gap* va apparaître, on va donc avoir un comportement d'isolant même avec un nombre impair d'électrons dans le système, voir Fig. 4.2.

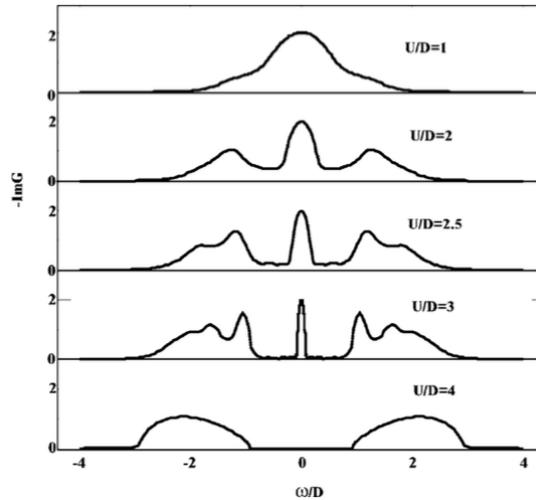


FIGURE 4.2. Fonction spectrale en fonction de U . [3]

Pour l'instant, le modèle reste difficile à résoudre sous cette forme à cause des interactions à deux corps c'est pourquoi on préférera réduire le problème en utilisant une approche de champs moyens afin de trouver une solution.

4.3. APPROCHE CHAMPS MOYENS

L'idée générale de la théorie des champs moyens (MFT, Mean Field Theory) est qu'on peut prendre un problème à N-corps et le remplacer par un problème à 1-corps qui se retrouve dans un champ effectif. Le champ est construit pour répliquer l'effet des interactions

à plusieurs corps . Le cas le plus évident est celui du modèle classique d'Ising,

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i. \quad (4.3.1)$$

Le premier terme représente l'interaction entre 2 spins adjacents et c'est là qu'on a une interaction à 2-corps qui rend le problème difficile à résoudre. En fait, on peut utiliser des méthodes numériques pour trouver une solution, mais c'est peu efficace. C'est pourquoi le modèle d'Ising est devenu un problème de référence pour la résolution de problèmes à N-corps.

En utilisant un traitement de champs moyens, on peut trouver une expression à un corps. L'idée est de remplacer les s par la valeur moyenne de s avec de petites fluctuations, $s \rightarrow m + \delta s$, voir le livre de Marder [35, Chapitre 24], pour obtenir

$$H = \frac{Jm^2 Nz}{2} - (h + mJz) \sum_i s_i \quad (4.3.2)$$

$$h_{eff} = h + mJz. \quad (4.3.3)$$

Ici z est un paramètre qui dépend du nombre de premiers voisins de l'arrangement de spin qu'on considère. Au lieu d'un système avec des particules qui interagissent on se retrouve avec des particules isolées qui interagissent avec un champ, h_{eff} , qui est la moyenne en temps et position de l'effet des autres particules. Au final, on a un terme constant qui dépend de la taille du système, à gauche, et un problème à un corps. Le tout peut être résolu de façon analytique.

On utilise une procédure semblable en DMFT, en utilisant le modèle d'impureté d'Anderson, on peut réécrire le modèle de Hubbard comme un seul site qui interagit avec son environnement. Par contre, la nature du problème fait qu'on ne pourra pas avoir accès à toutes les simplifications d'une MFT normale, on va avoir une moyenne en position, mais pas en temps. Contrairement au modèle d'Ising, qui devient un problème à 1-corps, le modèle d'Anderson permet de considérer un seul site au lieu du système complet, mais il demeure un problème à N-corps. On aura donc un champ moyen qui dépend du temps et

une MFT dynamique.

4.4. LE MODÈLE D'IMPURETÉ D'ANDERSON

Dans un matériau corrélé, on va utiliser la DMFT pour considérer les corrélations locales sur un site qui est relativement isolé. On va donc avoir un site avec de fortes corrélations qui interagit avec un environnement peu corrélé. En 1992, Georges et Kotliar ont réalisé qu'un tel système peut être représenté par le modèle d'impureté d'Anderson [48]. Dans un modèle d'impureté, on considère un seul site comme pour une MFT, mais il est en interaction avec un réservoir de particules dont les paramètres sont à déterminer. Pour ce système auxiliaire on utilise f pour les électrons du réservoir et on obtient,

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k f_{k\sigma}^\dagger f_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_{k\sigma} c_\sigma^\dagger f_{k\sigma} + V_{k\sigma}^* c_\sigma f_{k\sigma}^\dagger) + U n_{c\uparrow} n_{c\downarrow} + \epsilon_c (c_\uparrow^\dagger c_\uparrow + c_\downarrow^\dagger c_\downarrow). \quad (4.4.1)$$

Les éléments de matrice V contrôlent les transitions entre le site corrélé et le réservoir. Cette hybridation est due à un recouvrement, dans l'espace des positions, des fonctions d'ondes des électrons au niveau de Fermi avec la position de l'impureté. Donc, on a une impureté où on a de fortes corrélations et un bain d'électron qui permet d'y ajouter et d'y enlever des électrons.

En se restreignant aux orbitales sur le même site, on perd la dépendance en k de la *self energy* qu'on va calculer, $\Sigma(k, \omega) \rightarrow \Sigma(\omega)$, c'est une approximation qui va être exacte dans la limite de dimension infinie, c'est-à-dire que les sites corrélés ont un nombre infini de premiers voisins. C'est la seule approximation qu'on doit faire en DMFT. Cette situation est une limite extrême du modèle de Hubbard, mais pour un matériau corrélé en trois dimensions l'approximation est bonne.

4.4.1. Résoudre le modèle d'impureté

Les problèmes d'impuretés sont communs en physique. Originellement, le modèle d'Anderson sert à modéliser les impuretés magnétiques dans un métal, on utilise aussi le modèle de Kondo qui est similaire pour les points quantiques. Il existe plusieurs méthodes pour résoudre ce genre de problème et c'est un domaine de recherche qui est encore en

développement. Pour les cas en une ou deux dimensions, la NRG (Numerical renormalization group), permet de résoudre le problème en le réécrivant sous la forme d'une chaîne semi-infinie en une dimension [49]. Pour un cas comme le nôtre en 3 dimensions ou plus, on utilise généralement une méthode Monte-Carlo quantique (QMC).

L'idée générale d'une méthode de QMC est d'utiliser une marche aléatoire pour échantillonner les états accessibles au système. On doit définir une marche aléatoire qui permet d'accéder à toutes les configurations du système. On va définir une probabilité de passer d'un état à un autre avec une condition de Métropolis. On utilise cet échantillonnage pour calculer la fonction de partition et ensuite évaluer un observable. Pour un observable \hat{A} on a :

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ \hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \} \quad (4.4.2)$$

$$Z = \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H}} \}. \quad (4.4.3)$$

Pour évaluer cet observable, on commence par faire l'expansion de Taylor de l'exponentielle de l'Hamiltonien, le nombre de termes qu'on garde sera à déterminer pour que l'erreur de troncation soit comparable à l'erreur statistique de l'algorithme de Monte-Carlo. Par la suite, on va pouvoir réécrire $\langle \hat{A} \rangle$ en fonction d'une somme d'éléments de matrice,

$$\langle \alpha | \hat{A} \prod_{j=1}^n \hat{H}_{l_j} | \alpha \rangle, \quad (4.4.4)$$

où le produit séquentiel définit les termes de l'expansion de Taylor avec l_j étant un des termes de l'Hamiltonien. La marche aléatoire permet de parcourir l'espace des configurations, mais entraîne un problème de corrélation. Comme les états sont séparés par un certain nombre de pas de la marche, on introduit un effet de corrélation entre les positions selon le nombre de pas effectué entre les deux mesures. Dans le contexte d'une procédure Monte-Carlo, on veut limiter cette corrélation, donc on choisira de faire le calcul de l'élément de matrice, qui est la partie la plus lourde du calcul, à intervalle régulier de pas. Pour un traitement plus complet voir l'article de Sandvik et Kurkijärvi [50].

Par contre, pour un problème comme le nôtre, on va devoir utiliser une méthode plus sophistiquée. L'application de la QMC à un problème fermionique introduit un problème de

signe qui rend la méthode très instable. L'Eq. (4.4.2) est très similaire au cas classique où on a :

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_c A(c)p(c), \quad (4.4.5)$$

$$Z = \sum_c p(c), \quad (4.4.6)$$

où $A(c)$ est la valeur pour une configuration c qui a un poids $p(c)$ qui est la probabilité d'obtenir cet état. Le problème de signe signifie que pour certains cas on a un $p(c)$ négatif qui provient du principe d'exclusion de Pauli [51]. La CTQMC [52], Continuous Time Quantum Monte-Carlo, permet de minimiser ce problème et d'obtenir des résultats plus fiables.

En CTQMC on va utiliser l'action, S , pour écrire la fonction de partition,

$$Z = \text{Tr} T e^{-S}, \quad (4.4.7)$$

avec T , l'opérateur d'ordonnement dans le temps. À l'intérieur de l'action, on va ajouter des variables qui vont permettre de minimiser les problèmes de signes.

Par la suite, il faut considérer que l'opérateur A va avoir une dépendance en temps qui introduit une exponentielle de l'Hamiltonien, e^{itH} . Ce genre de problème va être plus facile à résoudre en utilisant la fonction de Green de Matsubara, on travaillera donc en temps et fréquence imaginaire. De plus, ce qu'on veut obtenir est la fonction de Green, Eq. (4.1.2), qui a des pôles près de l'axe réel qui est donc difficile à obtenir numériquement. Les fréquences imaginaires sont les fréquences de Fourier nécessaires pour reconstruire la fonction en temps imaginaire qui est antipériodique de période β . On a donc des fréquences de Matsubara discrètes et l'intervalle entre les fréquences dépend de la température. Pour reconstruire la fonction de Green on devrait techniquement faire une somme infinie, mais comme la fonction de Green est lisse sur l'axe imaginaire on peut tronquer la somme et conserver les fréquences qui ont le plus de poids. Dans notre cas, l'algorithme de CTQMC qui va résoudre le problème dans *ABINIT* donne une *self energy* en fréquence de Matsubara imaginaire, $\Sigma(i\omega_n)$.

4.5. DMFT

Maintenant, on a tous les éléments pour faire un calcul DMFT. Un peu comme pour la densité dans un calcul DFT, on va commencer avec une approximation pour $\Sigma(\omega)$, qui sera généralement $\Sigma = 0$. Avec cette information, on peut construire la fonction de Green locale qui est une somme dans la zone de Brillouin de la fonction de Green du système :

$$G_{loc} = \frac{1}{N_k} \sum_k G_k(\omega) \quad (4.5.1)$$

où

$$G_k = [\omega - \epsilon_k - \Sigma(\omega)]^{-1}. \quad (4.5.2)$$

Pour calculer G_k , on a uniquement besoin des valeurs propres du problème sans interaction ϵ_k . Avec la fonction de Green locale, on peut construire la fonction de Weiss, aussi appelée fonction du bain,

$$g_0(\omega) = G_{loc}^{-1} + \Sigma(\omega), \quad (4.5.3)$$

qui va servir d'entrée pour l'algorithme de CTQMC. Cette fonction correspond à la représentation par le modèle d'Anderson, car on considère un seul site et le reste servira de bain d'électron. La seule information qui n'est pas encodée dans g_0 est le paramètre U qui sera fourni directement à l'algorithme qui va résoudre le problème d'impureté. On utilise g_0 pour construire directement l'action et ensuite calculer une nouvelle *self energy* en CTQMC. Pour un calcul qui utilise la QMC on peut aussi utiliser l'action, donc il n'est pas nécessaire de reconstruire l'Hamiltonien. Pour plus d'information, voir l'article de Kotliar et al [3] et le livre de Martin [53, chapitre 16].

Dans ce processus, on peut aussi ajouter une auto cohérence. Comme pour la DFT, on commence avec une approximation, ici la *self energy*, et on peut utiliser le résultat d'une itération DMFT comme point de départ d'un nouveau calcul afin d'obtenir un meilleur résultat qui ne dépend pas de l'approximation initiale, voir Fig. 4.3.

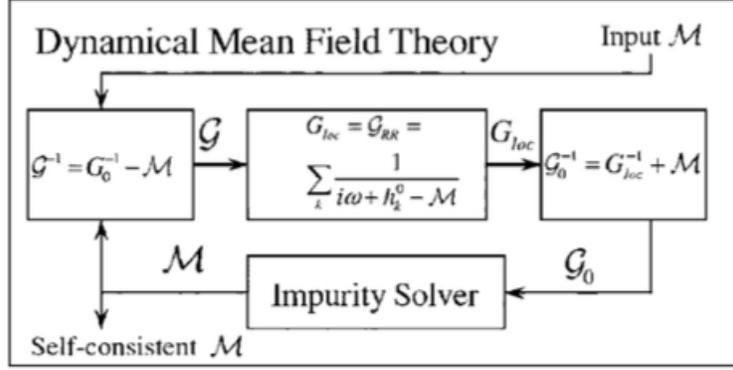


FIGURE 4.3. Cycle autocohérent DMFT. [3]

Ici M est une forme plus générale pour la *self energy* Σ .

4.6. DFT+DMFT

Pour utiliser la DMFT comme une correction de la DFT, il faut assurer la transition entre les deux boucles auto cohérentes. On doit construire la fonction de Weiss à partir des valeurs propres DFT et pour revenir on doit être capable de construire une densité à partir de la fonction de Green DMFT. Voir Fig. 4.4 pour la forme générale d'un calcul DFT+DMFT.

On construit la fonction de Green Kohn-Sham, G_{KS} , à partir des données de DFT, cette fonction va servir à construire la fonction de Weiss initiale. Pour construire G_{KS} , on va se restreindre à un sous-espace qu'on appelle le sous-espace corrélé. On voudrait utiliser l'information de toutes les bandes, mais c'est impraticable à cause du coût numérique. Ce qui nous intéresse c'est la partie des bandes près du niveau de Fermi qui a un fort caractère d ou f . On va donc choisir un sous-ensemble de bande et faire la projection sur des orbitales quasi atomiques [54, 55] qui nous donne au final un ensemble d'orbitales locales.

Par la suite, on fait un calcul DMFT qui n'a pas besoin d'être auto cohérent, car l'auto cohérence émergera de la boucle DFT+DMFT. On obtient alors la fonction de Green du système auxiliaire. La densité électronique peut être calculée directement avec la fonction de Green totale [56],

$$\rho(r) = \langle r | G_{tot} | r \rangle \quad (4.6.1)$$

alors

$$\Delta\rho = \langle r | G_{tot} - G_{KS} | r \rangle = \langle r | G_{KS} \Delta\Sigma G_{tot} | r \rangle. \quad (4.6.2)$$

Ici G_{KS} ne se limite plus au sous-espace corrélé et $\Delta\Sigma$ est la variation de la *self energy*. Ce calcul peut se faire avec les fonctions de Green de Matsubara, donc on n'a pas besoin de traiter la *self energy* avant la fin de calcul.

La grande boucle DFT+DMFT fonctionne bien en général si la variation de densité est lente, on peut alors dire que la partie DMFT est une perturbation du système. Pour que l'évolution de la densité soit lente, on va généralement limiter le nombre d'itérations DFT et DMFT à l'intérieur de la boucle principale. Avoir une nouvelle densité ou une nouvelle *self energy* très convergée lors d'une itération n'est pas important, car on veut que les deux quantités évoluent simultanément.

Dans un calcul où on utilise plusieurs orbitales qui sont corrélées, comme dans notre cas où on considère les 5 orbitales d , on doit ajouter un autre paramètre, J , qui donne l'énergie d'échange entre les électrons sur différentes orbitales qui résulte des règles de Hund.

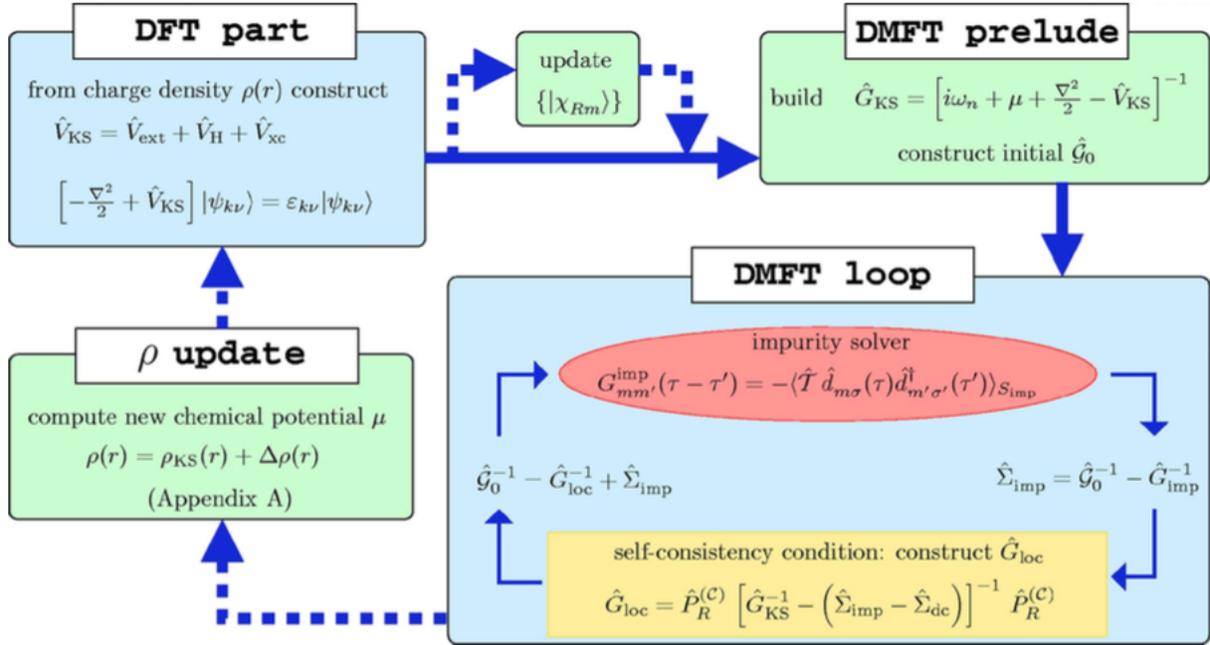


FIGURE 4.4. Cycle auto coherent DFT+DMFT. [56]

4.7. TRAITEMENT DE LA *self energy*

Pour obtenir la fonction spectrale pour le système réel, on va devoir passer par plusieurs étapes de traitement des résultats obtenus en CTQMC. Pour passer des imaginaires aux réels, on va utiliser une continuation analytique. Ce traitement peut être fait sur la *self energy* directement ou sur la fonction de Green, on va préférer utiliser une fonction de Green. La raison est que la *self energy* contient beaucoup de bruit et sa continuation analytique est très difficile, alors que la fonction de Green a un comportement asymptotique simple. On construit une fonction de Green auxiliaire à partir des $\Sigma(i\omega_n)$, cette fonction est un objet mathématique qui ne contient pas l'énergie des niveaux électroniques, ϵ_k . On obtient $G_{aux}(t)$ en utilisant la continuation analytique et on utilise cette fonction de Green du système auxiliaire pour extraire la *self energy* et bâtir la fonction de Green du système réel.

4.7.1. Continuation analytique

Avec l'information sur la fonction de Green sur l'axe imaginaire, on a tout ce dont on a besoin pour reconstruire la fonction sur l'axe réel. Avec une transformée de Fourier, on peut passer du temps aux fréquences autant dans les réels, $t \rightarrow k_n$, que dans les imaginaires, $\tau \rightarrow i\omega_n$. Lorsqu'on fait la transformée, on doit faire une intégrale. Si on utilise une intégrale de contour avec le théorème des résidus pour calculer cette intégrale, on peut utiliser l'information sur l'axe réel pour calculer une intégrale sur l'axe imaginaire et inversement. On peut donc passer de $i\omega_n \rightarrow t$ ou de $k_n \rightarrow \tau$.

Cette façon de faire fonctionne très bien pour des fonctions analytiques, mais dans le cas d'un calcul numérique on va devoir utiliser une méthode de continuation analytique. Dans notre étude, on utilise le code *Omega MaxEnt* [57] qui utilise une méthode d'entropie maximale. L'algorithme commence en supposant une forme générale pour la fonction de Green et, de façon itérative change le paramètre de poids de l'entropie α pour minimiser l'équation :

$$\frac{\chi^2}{2} - \alpha S \tag{4.7.1}$$

avec

$$S = - \int \frac{d\omega}{2\pi} A(\omega) \ln \frac{A(\omega)}{D(\omega)}, \tag{4.7.2}$$

où S est la définition qu'on utilise pour l'entropie de la fonction A , comparée au modèle de base D . Cette méthode permet alors de modifier le modèle de départ pour utiliser l'information contenue dans $G(i\omega_n)$, sans trop ajuster pour tenir compte du bruit. On commence avec une valeur très grande de α et on le réduit jusqu'à l'obtention de la valeur optimale. La fonction A est la fonction spectrale qui est obtenue à partir de l'information sur la partie imaginaire de la fonction de Green du système auxiliaire, voir Eq. (4.1.1).

4.7.2. Analyse de la fonction de Green

Avec la continuation analytique, on obtient $\Im G_{aux}(\omega)$. On doit compléter la fonction de Green pour extraire l'information de Σ_{aux} et appliquer cette *self energy* comme correction au système qui nous intéresse. On commence en utilisant une relation de Kramers-Kronig pour obtenir la partie réelle de G , cette première étape impose que la continuation analytique soit faite pour une plage de valeur très large en fréquences, car on utilise une intégrale sur tout l'axe réel de $\Im G_{aux}(\omega)$ pour reconstruire chaque valeur de $\Re G_{aux}(\omega)$.

Avec la fonction de Green totale, on a accès à Σ_{aux} qui est la correction qu'on doit apporter à la fonction de Green du vrai système. Par contre, dans certains cas comme un calcul DFT+DMFT, on a déjà pris en compte une partie des corrélations locales dans le calcul de base. On a donc un problème de *Double Counting* (DC) à résoudre, il faut trouver quelle partie de la *self energy* est contenue dans la fonctionnelle d'échange-corrélation et la soustraire à $\Sigma(\omega)$. C'est un problème qui fait toujours l'objet de recherche [58], mais certaines approximations développées dans les années 90 permettent d'avoir de bons résultats. La méthode *Around Mean Field* (AMF) [59], assume que la LDA est en fait le résultat d'une approximation de champs moyens du problème à N-corps et qu'on peut reconstruire l'énergie due aux corrélations dans ce contexte et la soustraire directement. La *Fully Localized Limit* (FLL) [60], qui est l'autre méthode couramment utilisée, peut être vue comme une correction au DC avec AMF. Dans ce cas, on ajoute un terme qui augmente l'énergie des états inoccupés et diminue celle des états occupés pour reproduire la DFT exacte qui prédit que le potentiel devrait changer de façon discontinue quand on augmente le nombre d'électrons [61]. Pour nos calculs on va utiliser le DC FLL et il sera calculé directement à chaque itération, il

dépend principalement du paramètre U . Au final, la *self energy* permet de construire la vraie fonction de Green et d'obtenir la fonction spectrale du système avec l'Eq. (4.1.1).

Chapitre 5

RÉSULTATS

Pour obtenir la force du couplage électron-phonon à partir de simulations, on doit passer par plusieurs étapes de calcul. On doit d'abord déterminer les paramètres de la structure atomique à utiliser et les paramètres de la simulation DFT. On va faire la même chose pour la DFT+DMFT, on aura donc deux systèmes à comparer avec et sans les corrélations électroniques locales. On va ensuite utiliser la DFPT pour obtenir les phonons du système. Finalement, on va utiliser les vecteurs propres de phonon calculés en DFPT pour déformer les deux systèmes et reconstruire les éléments de matrice de couplage électron-phonon avec une méthode de différence finie. Pour plus de détails sur les calculs, voir l'annexe [A](#).

5.1. ÉTAT FONDAMENTAL

On s'intéresse au système optimalement dopé, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, qui maximise la température critique de l'état supraconducteur. Le dopage n'est pas un problème, on utilise la méthode définie dans la Sec. [2.3](#). Pour cette étude, on utilise des pseudopotentiels PAW avec une fonctionnelle LDA de Perdew et Wang [62]. On préfère utiliser une fonctionnelle standard, car on utilise plusieurs méthodes avancées qui ne sont pas toutes bien testées avec des fonctionnelles plus complexes. De plus, comme on s'intéresse aux variations induites par l'ajout des corrélations avec la DMFT il n'est pas nécessaire d'avoir une fonctionnelle plus complexe.

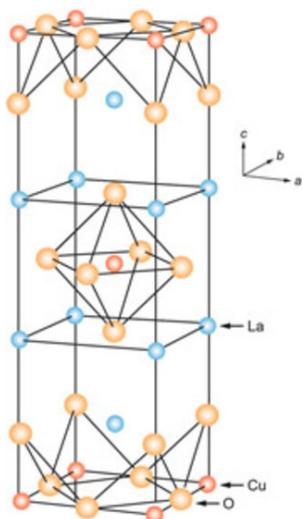
Avec un dopage optimal et une pression nulle, le LSCO se trouve dans une phase orthorhombique. Pour simplifier les calculs, on va préférer utiliser la phase tétragonale (HTT). Comme expliqué dans les informations supplémentaires de l'article de Giustino et

al [12], c'est une simplification acceptable, car des mesures ont montré qu'avec une pression de 20 Kbar, le LSCO se trouve dans la phase HTT pour un dopage optimal et l'ajout de cette pression a peu d'effet sur le dopage optimal pour la phase supraconductrice [63]. Comme la phase HTT est suffisamment stable à pression nulle dans les calculs DFT, les calculs sont faits sans l'ajout de la pression de 20 Kbar.

On va vouloir calculer les phonons du système à partir de cet état fondamental, il est donc important d'avoir un calcul où l'énergie et les positions atomiques sont bien convergés. Pour l'énergie, on a choisi 1 meV/atome comme limite acceptable, ce qui est assez standard comme critère de convergence. Pour avoir cette précision, on utilise toutes les ondes planes avec une énergie sous 40 Ha pour décrire les états électroniques. Le Hartree (Ha) est l'unité d'énergie en unité atomique où on fixe la masse de l'électron, la charge élémentaire, \hbar et la constante de coulomb à 1, un Ha correspond à deux Rydberg (≈ 27.2 eV). Pour limiter le nombre de points k qu'on doit considérer dans la zone de Brillouin, on donne une température non nulle aux électrons. Cette température est nécessaire afin de définir un niveau de Fermi. Comme on utilise un nombre fini de points k et qu'on n'a pas de *gap* d'énergie, si on a une température nulle, les occupations sont entières, donc les points k d'une bande qui traverse le niveau de Fermi sont soit au-dessus ou en dessous du niveau de Fermi et on a peu d'information sur la position relative du niveau de Fermi. Plus la température des électrons est élevée, moins la grille de points k a besoin d'être fine, on a donc un compromis à faire, la DFT est une théorie de l'état fondamental, donc on veut utiliser une température basse pour ne pas dénaturer le calcul, mais la grille de points k ne doit pas être trop fine afin d'effectuer des calculs surtout si on veut utiliser la DFPT et la DMFT. On a choisi d'utiliser une température de 0.001 Ha, 315 K, ce qui nous permet d'utiliser une grille $12 \times 12 \times 12$ pour avoir la convergence en énergie voulue. La température des électrons en DFT est un artifice du calcul et on ne doit pas lui accorder trop d'importance. La DFT est une théorie de l'état fondamental qui est donc à température nulle, la température introduite modifie l'occupation des états électroniques pour accélérer le calcul.

Avec ces paramètres, on peut faire une optimisation des positions atomiques. Le code *ABINIT* utilise un algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno pour trouver les

positions qui minimisent les forces sur les atomes. La symétrie est fixée pour être dans la phase HTT, donc le groupe de symétrie $I4/mmm$. Avec ces conditions, on peut définir le cristal avec 4 paramètres : a , la distance entre 2 Cu dans le plan CuO_2 , c , la distance entre 2 Cu dans la direction perpendiculaire au plan, z_{La} , la position du lanthane au-dessus d'un Cu et z_o , la position de l'oxygène apical. Voir Fig. 5.1 pour la structure et les résultats.



	LDA ¹	PBE [12]	EXP [64]
a (Å)	3.701	3.780	3.765
c/a	3.472	3.441	3.505
z_{La}/c	0.361	0.362	0.361
z_o/c	0.181	0.184	0.183

¹ Nos résultats

FIGURE 5.1. Position des atomes dans le LSCO HTT, image [65]

En comparant avec les données expérimentales, on remarque que la LDA semble sous-estimer les dimensions du cristal. Pour a on a une différence de 1.7% sous la valeur obtenue par diffraction de neutron. C'est un problème connu de la LDA [66], les paramètres obtenus sont généralement 1-2% en dessous des valeurs expérimentales alors que la PBE surestime un peu ces mêmes paramètres. Cette erreur systématique va être importante quand on va vouloir calculer la dispersion des phonons. Avec une structure plus compacte, on s'attend à obtenir des fréquences de phonon plus grandes qu'obtenues avec une fonctionnelle PBE ou mesurées avec une expérience.

5.2. DFT+DMFT

Pour le calcul DFT+DMFT, on utilise la structure calculée en DFT directement, on ignore donc les effets de corrélations sur la structure. Avec cette approximation, seulement les valeurs des paramètres U et J ainsi que l'espace des états corrélés doivent être déterminés dans la partie DMFT. La valeur du U n'est pas entièrement déterminée par le système, elle

va varier en fonction du nombre de bandes qu'on utilise pour former le sous-espace corrélé, voir Sec. 4.6. On commence donc en allant voir où se trouvent les électrons d du cuivre, on peut simplement projeter les fonctions d'ondes DFT sur les orbitales atomiques, avec la fonction *Fatbands* de *ABINIT*, pour obtenir directement le poids de chaque orbitale sur les bandes.

La Fig. 5.2 montre les caractères présents sur les bandes au niveau de Fermi. On observe que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} dominent, ces orbitales sont situées directement sur les liens entre le cuivre et les 6 atomes d'oxygène qui l'entoure. Il y a donc un chevauchement entre ces orbitales et les orbitales p de l'oxygène et c'est ce qui nous porte à croire que le couplage électron-phonon peut être influencé par les corrélations locales pour les modes de phonon qui vont déplacer les oxygènes vers le cuivre.

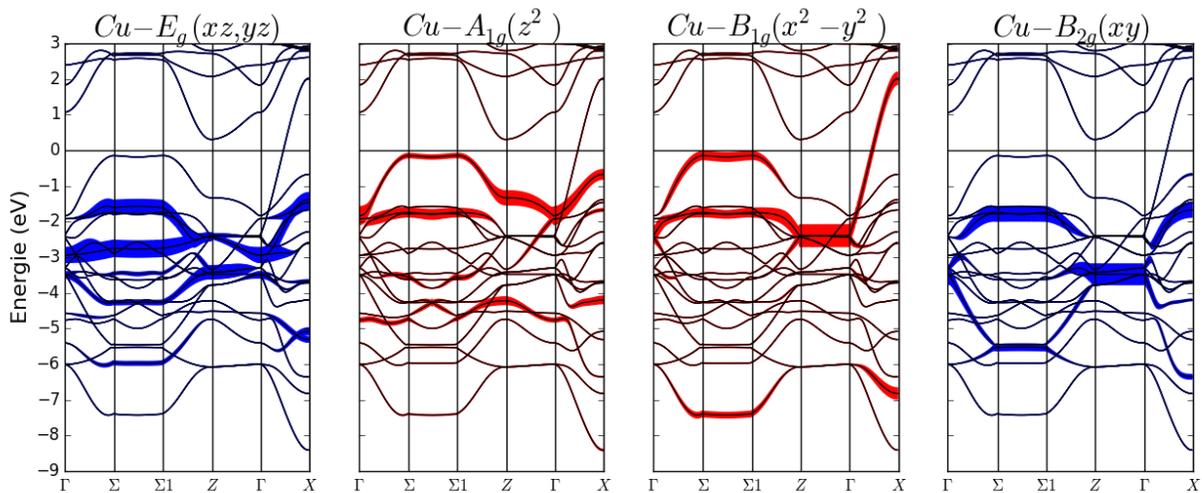


FIGURE 5.2. Contribution des électrons d aux bandes près du niveau de Fermi. Les orbitales sont regroupées selon les groupes d'orbitales qu'on obtient avec la symétrie du système (E_g , A_{1g} , B_{1g} , B_{2g}).

Dans cette étude, on a choisi de considérer toutes les orbitales d du cuivre, car elles sont toutes enchevêtrées sous le niveau de Fermi. Comme le caractère d est présent aussi dans plusieurs bandes à plus basse énergie on a dû considérer un grand nombre de bandes sous le niveau de Fermi dans le sous-espace corrélé. Les bandes présentées sur la Fig. 5.2 forment le sous-espace. Il serait possible dans des travaux futurs de se limiter aux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et

d_{z^2} pour avoir un sous espace plus restreint.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les valeurs pour U et J . Pour un calcul DFT+DMFT on fait normalement un calcul préalable de cRPA (constrained Random Phase Approximation) [67], qui donne directement les valeurs effectives des paramètres. Par contre, pour notre étude, les paramètres U et J n'ont pas besoin d'être connus de façon précise, on veut voir un effet qualitatif sur le couplage électron-phonon en ajoutant des corrélations. Le paramètre de Hund, J , est très peu affecté par l'écrantage du système cristallin [68], on utilise donc une valeur près de la valeur atomique, 0,75 eV. La valeur de U est plus variable, selon la façon dont on traite le système, des valeurs ont été reportées entre 3 et 8 eV [20, 69], dans notre cas on utilise 4.5 eV qui est près de la valeur utilisée par Das et Saha-Dasgupta [26] et qui permet une convergence rapide du calcul.

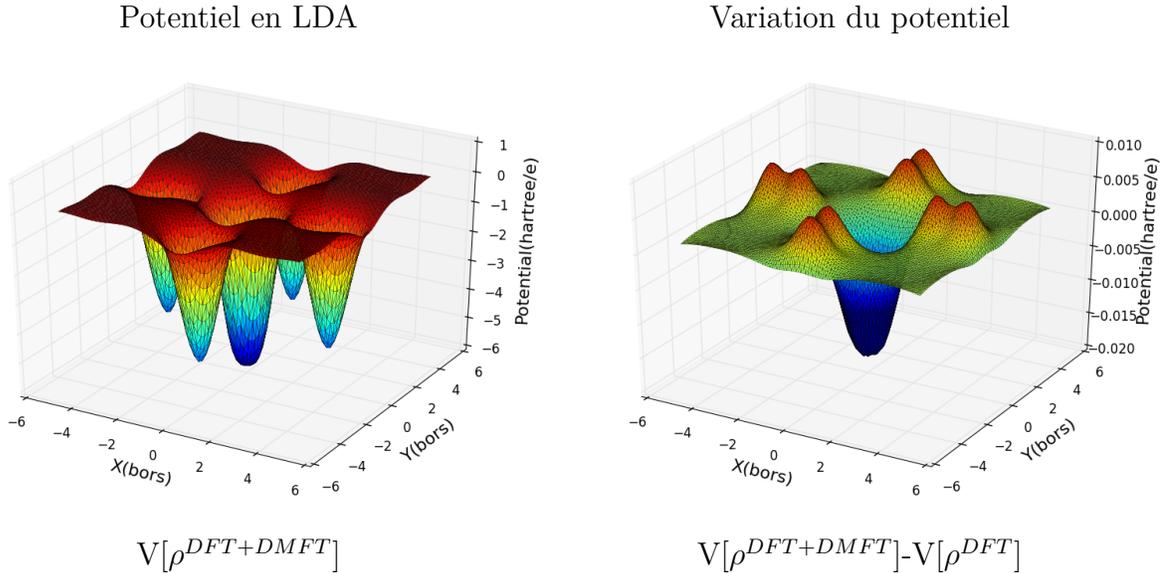


FIGURE 5.3. Effet de la DMFT sur le potentiel local dans le plan CuO_2 calculé à partir de la densité DMFT, $V[\rho]$. Sur l'image de gauche, le pic central correspond à la position du cuivre et les 4 pics autour sont sur les atomes d'oxygène.

On fait le calcul DFT+DMFT avec ces paramètres. On peut visualiser l'effet des corrélations locales dans la boucle DFT+DMFT en regardant le potentiel local DFT qui est reconstruit à partir de la densité corrigée par la DMFT, voir Fig. 5.3. Les variations sont

faibles, mais on peut voir que le potentiel est plus fort quand on a un recouvrement entre l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du cuivre et les orbitales p_x/p_y de l'oxygène.

L'ajout de corrélations affecte aussi la masse effective des électrons au niveau de Fermi. On peut extraire de la *self energy* le facteur de renormalisation de la masse [70],

$$\frac{m^*}{m^{LDA}} = Z^{-1} = 1 - \Im \left[\frac{d\Sigma(\omega)}{d\omega} \Big|_{\omega \rightarrow 0} \right]. \quad (5.2.1)$$

Ici, on utilise la *self energy* en fréquences de Matsubara qui sont discrètes, donc on ne peut pas avoir la dérivée exacte, mais on peut l'approximer en utilisant la différence d'énergie entre les premières fréquences de matsubara, $\omega = \pi/\beta$ et $\omega = 3\pi/\beta$. On obtient que les électrons $d_{x^2-y^2}$ sont environ 2,3 fois plus massif qu'en LDA. Comme la masse effective est reliée à la courbure des bandes, la renormalisation de la masse va avoir pour effet de réduire la largeur des bandes autour du niveau de Fermi, voir Fig. 5.4. Par contre, si on regarde à quel point la largeur de bande est réduite, on peut voir que la renormalisation de la masse est plus faible que le facteur extrait pour l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Il ne faut pas oublier que la bande au niveau de Fermi n'est pas formée à 100% par l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, il y a des contributions par les orbitales de l'oxygène et l'orbitale d_{z^2} dont la masse est moins renormalisée, donc on ne s'attend pas d'avoir l'effet complet. Aussi, l'Eq. (5.2.1) donne la renormalisation de la masse au niveau de Fermi, donc il est normal que l'effet soit plus faible au point $k = (\pi/2, \pi/2)$. On peut utiliser cet effet pour déterminer le U , avec un J fixe. On fait alors plusieurs calculs DFT+DMFT et on compare les bandes sous le niveau de Fermi aux résultats ARPES.

Pour obtenir un diagramme de bandes DFT+DMFT comme dans la Fig. 5.4, on utilise la procédure de la Sec. 4.7. La DFT+DMFT permet d'avoir une Self-Energy qui ne dépend pas du point k , à partir d'un calcul convergé on peut donc obtenir la dispersion sur un chemin avec un calcul qui n'a pas besoin d'être auto cohérent. Pour reconstruire la fonction spectrale d'un point k donné, on utilise la valeur propre DFT qu'on obtient à partir de la densité comme pour un diagramme de bandes en DFT. On a aussi besoin de la projection de la fonction d'onde sur les orbitales d du cuivre pour chaque point k , on peut ensuite utiliser la *self energy* des différentes orbitales pour reconstruire les fonctions spectrales. Comme cette fonction spectrale est un pic assez symétrique, voir

Fig. 5.5, on utilise le maximum comme valeur propre afin de comparer avec les résultats DFT.

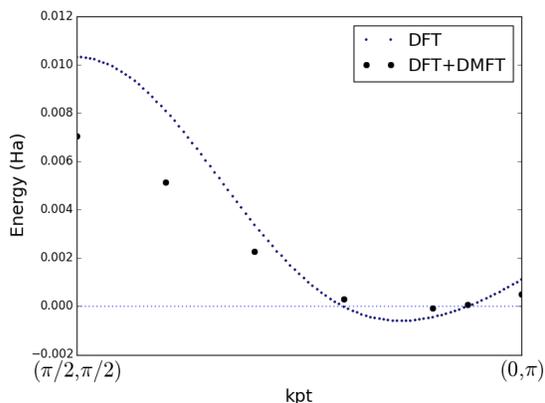


FIGURE 5.4. Effet de la renormalisation de la masse sur la dispersion électronique dans le plan de CuO_2 pour les points k (kpt) entre $(\pi/2, \pi/2)$ et $(0, \pi)$

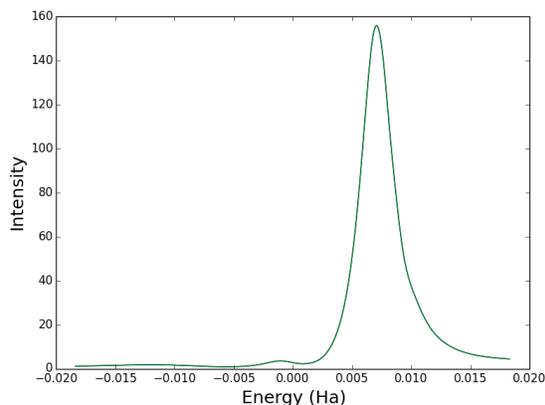


FIGURE 5.5. Exemple de fonction spectrale pour un point k dans la dispersion, $k = (\pi/2, \pi/2)$

Contrairement à la DFT, la température qui est introduite en DMFT est une vraie température électronique et dans *ABINIT*, cette température est la même que celle utilisée pour la dispersion électronique soit 315 K. On peut se demander où on se trouve par rapport au diagramme de phase du LSCO. 315 K est bien au-delà de la température critique, mais la température des ions demeure nulle. On ne peut donc pas comparer avec une température réelle, mais on doit considérer que certains effets à basse température sont probablement atténués. Il est donc possible qu'on soit hors de la phase supraconductrice, mais les effets de corrélations devraient être encore visibles. Des mesures de densité spectrale montrent que le pic est atténué, mais survit au-delà de la température critique [71, 72] pour le LSCO et le YBCO. Il serait intéressant de baisser la température davantage pour éviter les effets de température, mais le coût en ressources informatiques serait trop important dans le contexte de ce projet.

5.3. PHONONS

Pour analyser les phonons par différence finie, on a besoin des vecteurs propres de phonons. On utilise la DFPT, voir Sec. 3, pour obtenir la dispersion de phonon et les vecteurs

propres. On obtient 21 vecteurs orthonormaux. Pour transformer ces vecteurs en déplacements, on doit multiplier par le facteur

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}}, \quad (5.3.1)$$

qui donne des unités de distance et représente le déplacement moyen d'un phonon selon son vecteur de polarisation. Dans le cas d'un calcul avec *ABINIT*, on se trouve dans un système d'unités où $\hbar = 1$ et les vecteurs qui sont donnés sont déjà divisés par la racine de la masse donc on doit uniquement considérer la fréquence des phonons.

On peut comparer la dispersion qu'on obtient aux résultats GGA/PBE, voir Fig. 5.6. Comme prévu, les phonons qu'on obtient avec la LDA ont des énergies plus élevées à cause des paramètres de mailles qui sont plus petits, mais l'allure générale de la dispersion est semblable avec les deux fonctionnelles.

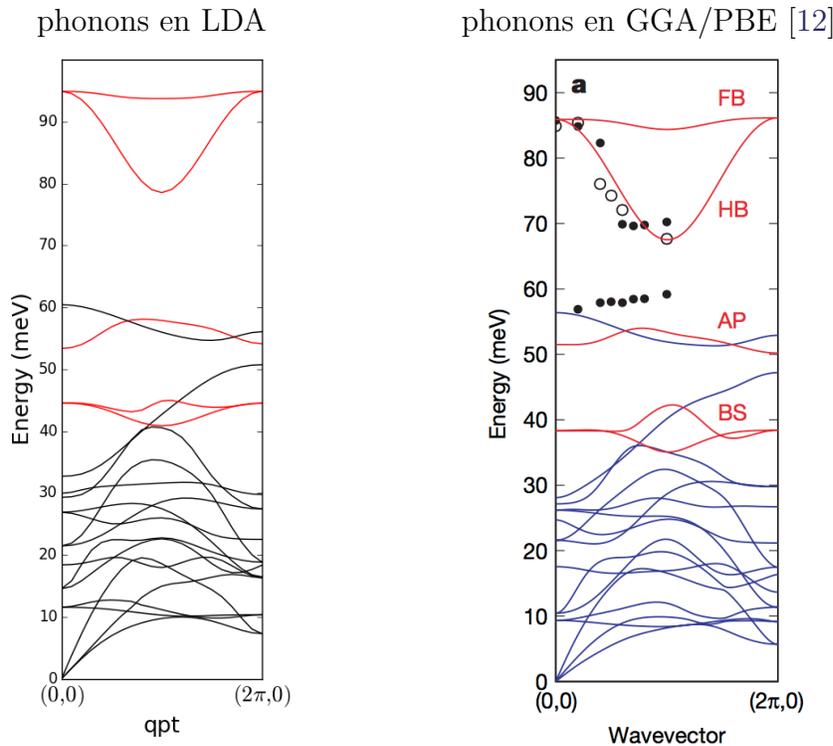


FIGURE 5.6. Dispersion des phonons en LDA et en PBE, les cercles sur la figure de droite sont tirés de résultats de diffraction de neutron [73].

La DFPT permet aussi d'estimer les effets de corrélation électron-phonon, on peut calculer les éléments de matrice g_{kq} pour toutes les paires de points k qui sont reliés par un des vecteurs q de la grille. En suivant la procédure de la Sec. 3.7, on peut estimer la valeur de λ . Par contre, on ne pourra pas utiliser ce λ pour estimer la T_c , car l'état supraconducteur n'est pas causé par le couplage électron-phonon dans ce système. On obtient $\lambda \approx 0,28$, ce qui est un peu plus haut que la valeur estimée par Giustino, $\lambda = 0,14 - 0,22$ [12], mais dans les deux cas la valeur est plus basse que la valeur prédite par l'expérience, $\lambda \geq 0,5$ [15], et est insuffisante pour reproduire le *kink* dans la dispersion électronique.

Pour la suite, on va s'intéresser aux phonons qui vont changer la distance entre le cuivre et les oxygènes, voir Fig. 5.7. Les modes de phonon à $q = (\pi, \pi)$ maximisent le mouvement des oxygènes autour du cuivre dans le plan CuO_2 ; c'est un point q auquel on aura accès pour le calcul de g_{kq} avec la méthode de différence finie.

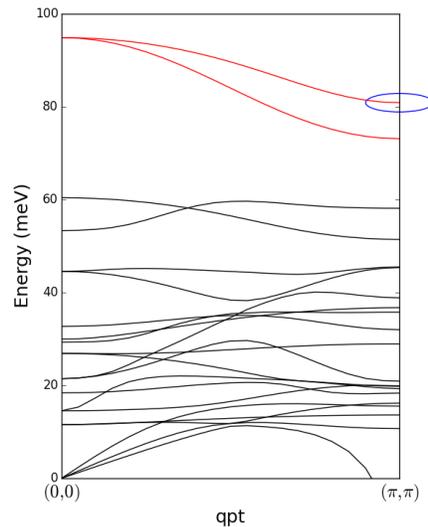


FIGURE 5.7. Phonon pour la méthode de différence finie. En rouge, les modes *full breathing* et *half breathing* à (π, π) , ces modes correspondent à l'étirement des liens Cu-O dans le plan CuO_2 .

Sur la Fig. 5.7, on peut aussi voir une instabilité vers (π, π) : L'énergie d'un des modes de phonons devient négative. Cette énergie est la valeur propre qu'on extrait de l'Eq. (3.3.4) et qui correspond à la fréquence au carré du phonon, donc on a une fréquence imaginaire. La solution d'une oscillation a la forme $x = \Re[Ae^{i\omega t}]$, donc avoir une fréquence imaginaire

correspond à avoir un mode qui, une fois excité, ne revient pas vers la position d'équilibre. Cette instabilité provient du choix de structure qu'on a fait pour simplifier le système, voir Sec. 5.1.

5.4. DIFFÉRENCE FINIE

Pour calculer directement des éléments de matrices de couplage électron-phonon, on va utiliser une méthode de différence finie. Le principe ressemble beaucoup au calcul *frozen phonon*, on utilise des super-cellules avec plusieurs mailles élémentaires dans lesquelles on pourra avoir une période complète de la distorsion du cristal par un phonon. La taille de la super-cellule dépend donc du point q pour lequel on veut faire le calcul, si on considère une grille de Monkhorst et Pack $n_1 \times n_2 \times n_3$, on peut montrer que le nombre maximum de mailles élémentaire requis pour un point de la grille est le plus petit multiplicateur commun de n_1 , n_2 et n_3 [74]. Donc, si on se limite à des grilles régulières, $n \times n \times n$, on aura besoin de n fois la maille élémentaire. Dans notre cas, la DFT+DMFT limite fortement la taille du système, donc on ne pourra pas faire le calcul pour un point q dans une grille plus grosse que $2 \times 2 \times 2$.

Même si on fait le calcul pour tous les points de la grille $2 \times 2 \times 2$, la grille n'est pas assez fine pour pouvoir calculer les propriétés du couplage électron-phonon. C'est pourquoi cette étude est une exploration : on verra l'effet sur certains éléments de matrice, mais pas l'effet total sur la Σ_{el-ph} qui nécessite d'avoir les éléments de matrices sur toute la zone de Brillouin. Pour la suite, on présentera des résultats pour le point $q = (\pi, \pi, 0)$, pour lequel on a accès aux modes discutés dans la section précédente, voir Fig. 5.7. On peut calculer les g_{kq} avec les valeurs propres qu'on obtient du calcul avec la cellule double. On commence en développant l'Eq. (3.6.1), on obtient

$$g(k, q) = \langle \psi_{k+q} | H^{(0+ph)} | \psi_k \rangle - \langle \psi_{k+q} | H^{(0)} | \psi_k \rangle. \quad (5.4.1)$$

On arrive donc à réécrire le g_{kq} , comme une somme de termes qui peuvent être calculés avec des calculs d'état fondamental. On peut simplifier davantage le calcul pour certaines paires de points k , si ψ_k et ψ_{k+q} ont la même énergie propre pour la bande qui nous intéresse, l'Eq. (5.4.1) devient une simple différence de valeurs propres électroniques. Pour assurer qu'on a

deux points avec la même énergie, on peut utiliser les symétries du système, mais on veut aussi s'assurer d'avoir accès à des points près du niveau de Fermi. La zone de Brillouin du LSCO offre de bons candidats pour cette étude. En regardant la surface de Fermi dans le plan xy , voir Fig. 5.8, on voit que les points sur le chemin entre $(\pi/2, \pi/2)$ et $(0, \pi)$ sont reliés aux points entre $(-\pi/2, -\pi/2)$ et $(-\pi, 0)$ par symétrie et par le point q qui nous intéresse. Ce chemin nous donne aussi accès à plusieurs points autour du niveau de Fermi, voir Fig. 5.4.

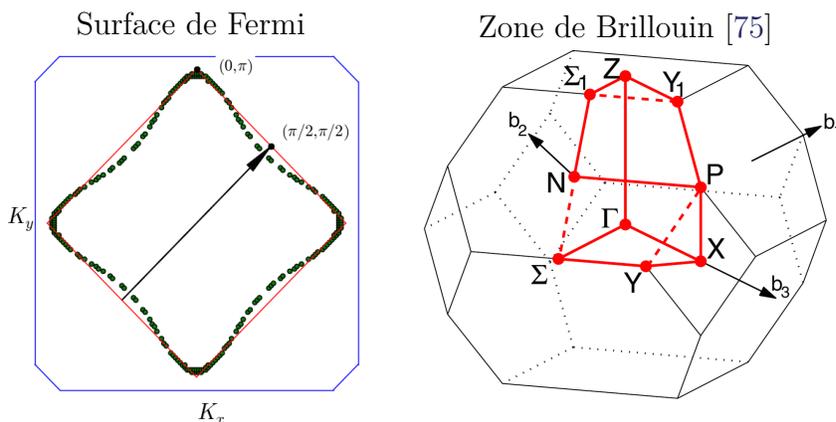


FIGURE 5.8. Surface de Fermi dans le plan xy et point q pour le couplage électron-phonon, le vecteur (π, π) dans le plan correspond à X , donc à la moitié du vecteur b_3 dans la zone de Brillouin.

Pour former la super-cellule dont on a besoin, on doit doubler la longueur du 3^e vecteur de base, a_3 . L'effet sur la zone réciproque est de diviser par 2 la longueur du 3^e vecteur réciproque, b_3 , qui devient égal au vecteur q qu'on veut analyser. L'effet sur la zone de Brillouin est de la replier sur elle-même et les paires de points k qu'on veut utiliser se retrouvent au même endroit. On se retrouve avec un système où on a doublé les bandes et, sur le chemin qui nous intéresse, elles sont parfaitement dégénérées. En ajoutant les vecteurs propres de phonons, on va lever la dégénérescence et les variations des valeurs propres vont pouvoir être utilisées dans la version simplifiée de l'Eq. (5.4.1) pour obtenir les g_{kq} . On utilise plusieurs variations de positions pour calculer le g_{kq} ; on veut être près de l'amplitude moyenne pour un phonon obtenue avec le facteur Z_0 . La partie linéaire de la courbe qu'on obtient nous donne directement le g_{kq} pour la paire de points, voir Fig. 5.9.

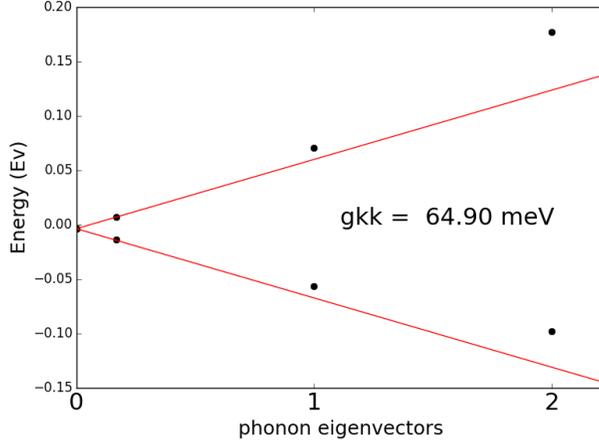


FIGURE 5.9. Exemple d'extraction de g_{kq} par différence finie. La ligne rouge est la droite obtenue par régression linéaire pour extraire la valeur du g_{kq} . Le nombre de phonons (phonon eigenvectors) correspond au nombre de déplacements moyens ajoutés.

On peut aussi extraire plus d'informations à partir des valeurs propres qu'on obtient. On remarque que pour 1 ou 2 phonons on a déjà l'effet d'ordres supérieurs, donc si on fait une régression polynômiale, on obtient de l'information la contribution de ces ordres. L'ordre 2 nous donne la force du *Zero Point Renormalisation* (ZPR), qui est important pour les matériaux avec un *gap*, car il corrige la valeur du *gap* obtenu en DFT [19]. À partir de l'ordre 3, on a de l'information sur les effets anharmoniques.

Pour obtenir le g_{kq} pour un point k donné, on utilise la même méthode que pour les énergies propres en DFT+DMFT, voir Sec. 5.2. On fait ensuite une régression linéaire pour obtenir les éléments de matrice. Les résultats pour le mode *full breathing*, qui est encerclé en bleu sur la Fig. 5.7, sur le chemin qui nous intéresse est présenté sur la Fig. 5.10.

Pour les points qui ont une énergie près du niveau de Fermi, les corrélations ont tendance à réduire la valeur du couplage. C'est ce qu'on s'attend à voir si les corrélations n'ont pas beaucoup d'effet, car la renormalisation de la masse augmente le nombre de points k qui peuvent coupler autour du niveau de Fermi en aplatissant la bande, donc on a deux effets qui ont un impact opposé sur le couplage total. Par contre, pour les points près de $(\pi/2, \pi/2)$ on a une augmentation du g_{kq} par rapport à la DFT. Dans cette partie de la courbe, le caractère $d_{x^2-y^2}$ est le plus dominant, avec une contribution importante des

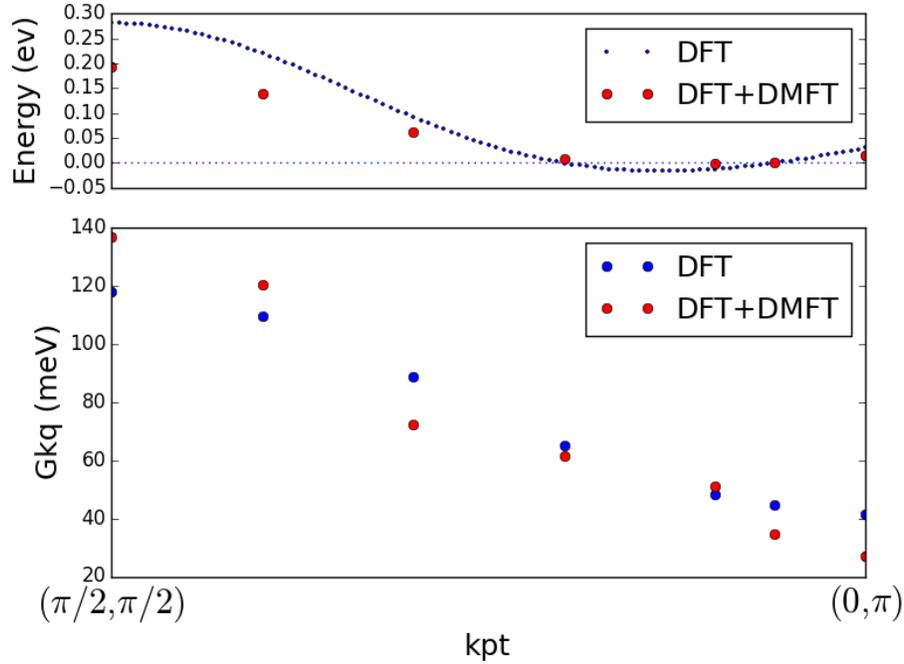


FIGURE 5.10. diagramme de bande (haut) et g_{kq} en différence finie pour le mode *full breathing*(bas).

orbitales p de l'oxygène. À partir du 3^e point, on commence à avoir une contribution considérable du caractère d_{z^2} qui peut expliquer le changement de tendance entre les points 2 et 3.

Si on revient au problème du *kink*, voir Fig. 1.3, on a la dispersion pour le chemin entre Γ et X $(\pi/2, \pi/2)$ [10]. Le caractère à cet endroit est dominé par l'orbitale $d_{x^2-y^2}$, voir Fig. 5.2, donc on peut penser que la variation du g_{kq} au point $(\pi/2, \pi/2)$ est plus significative. Par contre, on n'a pas d'effet systématique qui nous permettrait de conclure que Σ_{el-ph} est affecté par les corrélations électroniques autour du *kink*. Cependant, on observe des variations considérables sur les g_{kq} individuels, l'effet des corrélations électroniques ne devrait donc pas être ignoré dans les calculs de couplage électron-phonon pour le LSCO.

Chapitre 6

CONCLUSION

Pour cette étude, on s'est limité à un point q qui se trouve sur une grille $2 \times 2 \times 2$, il aurait été difficile d'aller chercher dans une grille plus grande, mais cette grille donne accès aux phonons en frontière de zone qui sont très importants. Pour le point q présenté on a de l'emboitement sur la surface de Fermi qui le rend particulièrement intéressant parce que cet emboitement implique une forte contribution à la Σ_{el-ph} voir Eq. 3.7.5.

Au final, les résultats qu'on obtient montrent que les corrélations électroniques ont un effet sur certains éléments de matrice du couplage électron-phonon. On s'est intéressé au mode *full breathing*, car il fait intervenir l'interaction entre l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ et les orbitales p des atomes d'oxygène. Le facteur U a donc été choisi pour bien reproduire cette interaction. Par contre, le U ne devrait pas nécessairement être le même pour toutes les orbitales, mais l'implémentation de la DFT+DMFT qu'on utilise ne permet pas de définir des U différents pour chaque orbitale. Pour améliorer les résultats et aller observer plus de modes de phonon, il faudrait conserver le U de $d_{x^2-y^2}$ pour avoir la renormalisation de la masse et changer le U de l'orbitale d_{z^2} . Cette modification permettrait d'aller voir les modes qui étirent le lien entre le Cu et les oxygènes apicaux, qui ont déjà une grande contribution au couplage électron-phonon calculé en DFT. Par contre, le temps de calcul et la mémoire requise pour les calculs de différence finie sont des problèmes qui doivent être adressés avant de penser faire une étude des g_{kq} sur une grille complète.

Pour accélérer les calculs, on devrait essayer de réduire le nombre d'orbitales qu'on considère, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ apporte la grande majorité de la correction et la d_{z^2} est

responsable pour le reste. On a d'ailleurs commencé à explorer cette option en considérant uniquement une orbitale, on peut ainsi réduire le nombre de bandes dans le sous-espace corrélé et le temps de calcul est grandement réduit. Cette simplification permettrait de faire l'étude sur toute la grille $2 \times 2 \times 2$ pour l'ensemble des modes de vibrations et ainsi avoir une meilleure idée de l'effet des corrélations. Comme le calcul est plus rapide, on peut aussi penser aller observer l'effet de la température. Dans la partie DMFT, on a une dépendance en température qui change l'énergie cinétique et qui va, entre autres, affecter les transitions des électrons entre le bain et l'impureté dans le modèle d'Anderson, le $V_{k\sigma}$ dans l'Eq. 4.4.1. Il est difficile de faire des calculs à très basse température, car la période de la fonction de Green sur l'axe imaginaire dépend de β , en réduisant la température on augmente donc le nombre de fréquences de Matsubara requises. Des résultats expérimentaux montrent un pic dans la densité spectrale qui décroît à haute température [71, 72] et on ne devrait plus le voir pour la température qu'on a utilisée, $T \approx 315K$ voir section 5.1. Dans nos calculs, la température est utilisée uniquement pour les électrons, mais même si la température utilisée ne correspond pas à la température du système complet, on devrait la réduire pour éviter toute ambiguïté.

En considérant l'importance des phonons qui font bouger les oxygènes apicaux et le besoin de réduire le temps de calcul, un compromis intéressant serait de faire la DMFT sur deux orbitales soit $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} . De cette façon, on peut conserver une interaction de Hund entre les orbitales qui serait perdu si on en avait uniquement une. Dans nos calculs, le paramètre J était utilisé pour toutes les interactions entre les orbitales, on utilisait donc une valeur estimée qui a été conservée pour tous les calculs. Avec une seule interaction, on pourrait utiliser une valeur plus précise et aller explorer l'impact du couplage de Hund plus facilement. Finalement, avec deux orbitales, on prend en compte tout le caractère "d" suffisamment près du niveau de fermi pour avoir un impact sur le couplage électron-phonon, car l'énergie des phonons est inférieure à 100 meV, voir Fig. 5.2.

Dans notre étude, on aurait voulu voir une variation plus systématique qui nous aurait permis de faire une approximation sur la variation de Σ_{el-ph} et du λ . Pour obtenir des résultats quantitatifs, on devrait faire un calcul sur une grille plus fine de point q et aller

chercher les g_{kq} sur toute la zone de Brillouin et ce n'est pas une étude qui est réalisable avec une méthode de différence finie. Il faut donc penser à un moyen d'incorporer les corrections de la DMFT à un calcul de DFPT. La difficulté principale provient du calcul des éléments de matrice, quand on considère le couplage entre deux états qui n'ont pas la même énergie, on doit utiliser les variations de potentiel pour les $3N$ perturbations pour reconstruire le g_{kq} , voir Sec. 3.6. Il faudrait voir si la variation du potentiel calculée en DFT à partir de la densité DMFT est suffisante pour obtenir des g_{kq} qui prennent en compte les corrélations électroniques. Si c'est le cas, on peut penser corriger directement les potentiels et procéder comme en DFPT, mais comme le potentiel n'arrive pas à prévoir la dispersion autour du niveau de Fermi, cette correction risque d'être insuffisante. Dans ce cas, il faudrait trouver une façon de calculer les variations du potentiel où les g_{kq} sont exprimés directement dans le formalisme des fonctions de Green afin d'utiliser la *self energy* dans le calcul, une telle méthode pourrait aussi possiblement être utilisée pour calculer le couplage en GW. Les travaux de Kristjan Haule sur le calcul des forces en DFT+DMFT peuvent être un point de départ pour le développement de cette méthode. Pour la suite, la renormalisation de la masse doit être prise en compte lorsqu'on utilise l'énergie des états électroniques dans le calcul de Σ_{el-ph} et λ , mais il suffit d'utiliser la bonne valeur propre dans Eq. (3.7.5) et (3.7.1) à moins de vouloir prendre en compte l'élargissement de la fonction spectrale.

Pour compléter l'exploration commencée dans ce mémoire, il serait intéressant d'appliquer la même méthode à d'autres matériaux corrélés. Étant donné la complexité de la structure des autres cuprates, il serait plus pratique de se tourner vers une autre famille de matériaux. On peut se tourner vers les ruthénates qui ont des structures semblables aux cuprates et pour qui on observe aussi un *kink* dans la dispersion électronique [76, 77]. Le Sr_2RuO_4 serait un bon choix, il a la même structure que le LSCO HTT et devrait donc avoir des modes de phonons très similaires. De plus, en comparaison avec le LSCO, la DFT+DMFT est plus stable sur le Sr_2RuO_4 . C'est dû au fait que les orbitales corrélées du ruthénium sont moins localisées, car ce sont les électrons $4d$ qui se situent au niveau de Fermi. On pourrait alors comparer deux matériaux corrélés semblables, mais qui ne sont pas aussi fortement corrélés l'un que l'autre.

Bibliographie

- [1] A. M. Oleś, *Antiferromagnetism and correlation of electrons in transition metals*, Phys. Rev. B 28 (1983) 327–339. doi :[10.1103/PhysRevB.28.327](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.327).
- [2] E. Dagotto, *Correlated electrons in high-temperature superconductors*, Rev. Mod. Phys. 66 (1994) 763–840. doi :[10.1103/RevModPhys.66.763](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.763).
- [3] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti, *Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory*, Reviews of Modern Physics 78 (2006) 865–951. doi :[10.1103/RevModPhys.78.865](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.865).
- [4] A. Macridin, B. Moritz, M. Jarrell, T. Maier, *Suppression of superconductivity in the Hubbard model by buckling and breathing phonons*, Journal of Physics : Condensed Matter 24 (2012) 475603.
- [5] S. Mandal, R. E. Cohen, K. Haule, *Strong pressure-dependent electron-phonon coupling in FeSe*, Phys. Rev. B 89 (2014) 220502. doi :[10.1103/PhysRevB.89.220502](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.220502).
- [6] D. Reznik, G. Sangiovanni, O. Gunnarsson, T. P. Devereaux, *Photoemission kinks and phonons in cuprates*, Nature 455 (2008) E6–E7. doi :[10.1038/nature07364](https://doi.org/10.1038/nature07364).
- [7] J. G. Bednorz, K. A. Mueller, *Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Zeitschrift für Physik B 64 (1986) 889–193. doi :[10.1007/BF01303701](https://doi.org/10.1007/BF01303701).
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. 108 (1957) 1175–1204. doi :[10.1103/PhysRev.108.1175](https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175).
- [9] P. L. Taylor, O. Heinonen, *A quantum approach to condensed matter physics*, Cambridge University Press, 2004.
- [10] A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Eisaki, A. Fujimori, K. Kishio, J.-I. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain, Z.-X. Shen, *Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors*, Nature 412 (2001) 510–514. doi :[10.1038/35087518](https://doi.org/10.1038/35087518).

- [11] J. M. Tranquada, H. Woo, T. G. Perring, H. Goka, G. D. Gu, G. Xu, M. Fujita, K. Yamada, *Quantum magnetic excitations from stripes in copper oxide superconductors*, Nature 429 (2004) 534–538. doi :[10.1038/nature02574](https://doi.org/10.1038/nature02574).
- [12] S. G. L. Feliciano Giustino, Marvin L. Cohen, *Small phonon contribution to the photoemission kink in the copper oxide superconductors*, Nature 452 (2008) 975–978. doi :[10.1038/nature06874](https://doi.org/10.1038/nature06874).
- [13] O. Rösch, O. Gunnarsson, *Electron-phonon interaction in the three-band model*, Phys. Rev. B 70 (2004) 224518. doi :[10.1103/PhysRevB.70.224518](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.224518).
- [14] P. Horsch, G. Khaliullin, *Doping dependence of density response and bond-stretching phonons in cuprates*, Physica B : Condensed Matter 359 (2005) 620–622. doi :[10.1016/j.physb.2005.01.170](https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.01.170).
- [15] C. Gadermaier, A. S. Alexandrov, V. V. Kabanov, P. Kusar, T. Mertelj, X. Yao, C. Manzoni, D. Brida, G. Cerullo, D. Mihailovic, *Electron-Phonon Coupling in High-Temperature Cuprate Superconductors Determined from Electron Relaxation Rates*, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 257001. doi :[10.1103/PhysRevLett.105.257001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.257001).
- [16] P. Sun, G. Kotliar, *Extended dynamical mean-field theory and GW method*, Phys. Rev. B 66 (2002) 085120. doi :[10.1103/PhysRevB.66.085120](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.085120).
- [17] S. Biermann, F. Aryasetiawan, A. Georges, *First-Principles Approach to the Electronic Structure of Strongly Correlated Systems : Combining the GW Approximation and Dynamical Mean-Field Theory*, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 086402. doi :[10.1103/PhysRevLett.90.086402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.086402).
- [18] C. Faber, J. L. Janssen, M. Côté, E. Runge, X. Blase, *Electron-phonon coupling in the C₆₀ fullerene within the many-body GW approach*, Physical Review B 84 (2011) 155104. doi :[10.1103/PhysRevB.84.155104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.155104).
- [19] G. Antonius, S. Poncé, P. Boulanger, M. Côté, X. Gonze, *Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure*, Physical Review Letters 112 (2014) 215501. doi :[10.1103/PhysRevLett.112.215501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.215501).
- [20] S. B. Bacci, E. R. Gagliano, R. M. Martin, J. F. Annett, *Derivation of a one-band Hubbard model for CuO planar materials*, Physical Review B 44 (1991) 7504–7509. doi :[10.1103/PhysRevB.44.7504](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7504).
- [21] A. K. McMahan, R. M. Martin, S. Satpathy, *Calculated effective Hamiltonian for La₂CuO₄ and solution in the impurity Anderson approximation*, Phys. Rev. B 38 (1988) 6650–6666. doi :[10.1103/PhysRevB.38.6650](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.6650).
- [22] M. Fleck, A. I. Lichtenstein, E. Pavarini, A. M. Oleś, *One-Dimensional Metallic Behavior of the Stripe Phase in La_{2-x}Sr_xCuO₄*, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4962–4965. doi :[10.1103/PhysRevLett.84.4962](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4962).

- [23] A. Toschi, M. Capone, M. Ortolani, P. Calvani, S. Lupi, C. Castellani, *Temperature Dependence of the Optical Spectral Weight in the Cuprates : Role of Electron Correlations*, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 097002. doi :[10.1103/PhysRevLett.95.097002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.097002).
- [24] C. Weber, K. Haule, G. Kotliar, *Optical weights and waterfalls in doped charge-transfer insulators : A local density approximation and dynamical mean-field theory study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* , Phys. Rev. B 78 (2008) 134519. doi :[10.1103/PhysRevB.78.134519](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.134519).
- [25] C. Weber, K. Haule, G. Kotliar, *Strength of correlations in electron- and hole-doped cuprates*, Nature Physics 6 (2010) 574–578. doi :[10.1038/nphys1706](https://doi.org/10.1038/nphys1706).
- [26] H. Das, T. Saha-Dasgupta, *Electronic structure of La_2CuO_4 in the T and T' crystal structures using dynamical mean field theory*, Physical Review B 79 (2009) 134522. doi :[10.1103/PhysRevB.79.134522](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.134522).
- [27] A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, *Antiferromagnetism and d -wave superconductivity in cuprates : A cluster dynamical mean-field theory*, Phys. Rev. B 62 (2000) R9283–R9286. doi :[10.1103/PhysRevB.62.R9283](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.R9283).
- [28] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. Verstraete, G. Zerah, J. Zwanziger, *ABINIT : First-principles approach to material and nanosystem properties*, Computer Physics Communications 180 (2009) 2582 – 2615. doi :[10.1016/j.cpc.2009.07.007](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.07.007).
- [29] Cornlid, *SCF DFT*, URL : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SCF_DFT.jpg.
- [30] P. E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953–17979. doi :[10.1103/PhysRevB.50.17953](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953).
- [31] G. Kresse, D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758–1775. doi :[10.1103/PhysRevB.59.1758](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758).
- [32] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zerah, X. Gonze, *Implementation of the projector augmented-wave method in the {ABINIT} code : Application to the study of iron under pressure*, Computational Materials Science 42 (2008) 337 – 351. doi :[10.1016/j.commatsci.2007.07.020](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.07.020).
- [33] S. Y. Savrasov, O. K. Andersen, *Linear-Response Calculation of the Electron-Phonon Coupling in Doped CaCuO_2* , Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 4430–4433. doi :[10.1103/PhysRevLett.77.4430](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.4430).
- [34] D. R. Kapoor, *General Physics (calculus based) Class Notes*, URL : http://rakeshkapoor.us/ClassNotes/Equilibrium_and_elasticity.html.

- [35] M. P. Marder, *Condensed Matter Physics*, Wiley, 2010.
- [36] X. Gonze, *Adiabatic density-functional perturbation theory*, *Physical Review A* 52 (1995) 1096. doi :[10.1103/PhysRevA.52.1096](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.52.1096).
- [37] S. Y. Savrasov, *Linear-response theory and lattice dynamics : A muffin-tin-orbital approach*, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16470–16486. doi :[10.1103/PhysRevB.54.16470](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16470).
- [38] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515–562. doi :[10.1103/RevModPhys.73.515](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515).
- [39] X. Gonze, *First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields : Implementation of a conjugate-gradient algorithm*, *Physical Review B* 55 (1997) 10337. doi :[10.1103/PhysRevB.55.10337](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.10337).
- [40] X. Gonze, J.-P. Vigneron, *Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids*, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 13120–13128. doi :[10.1103/PhysRevB.39.13120](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.13120).
- [41] X. Gonze, C. Lee, *Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory*, *Physical Review B* 55 (1997) 10355. doi :[10.1103/PhysRevB.55.10355](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.10355).
- [42] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov, *Electron-phonon interactions and related physical properties of metals from linear-response theory*, *Physical Review B* 54 (1996) 16487. doi :[10.1103/PhysRevB.54.16487](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16487).
- [43] F. Giustino, *Electron-phonon interactions from first principles*, *Rev. Mod. Phys.* 89 (2017) 015003. doi :[10.1103/RevModPhys.89.015003](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.015003).
- [44] P. B. Allen, *The electron-phonon coupling constant λ* , in : J. C. P. Poole, H. Farach, R. Creswick (Eds.), *Handbook of Superconductivity*, Academic Press, New York, 1999, pp. 478–483.
- [45] P. B. Allen, B. Mitrovic, *Theory of Superconducting T_c* , in : H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*, Academic Press, 111 Fifth Avenue, New York, New York 10003, 1982, pp. 1–92.
- [46] H. Hafermann, F. Lechermann, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, M. I. Katsnelson, A. Georges, *Modern theories of many-particle systems in condensed matter physics*, Springer, 2012. Chapitre 4 : Strong Electronic Correlations : Dynamical Mean-Field Theory and Beyond.
- [47] R. D. Mattuck, *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*, McGraw-Hill, 1976.
- [48] A. Georges, G. Kotliar, *Hubbard model in infinite dimensions*, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 6479–6483. doi :[10.1103/PhysRevB.45.6479](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.6479).

- [49] R. Bulla, T. A. Costi, T. Pruschke, *Numerical renormalization group method for quantum impurity systems*, Reviews of Modern Physics 80 (2008) 395–450. doi :[10.1103/RevModPhys.80.395](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.395).
- [50] A. W. Sandvik, J. Kurkijärvi, *Quantum Monte Carlo simulation method for spin systems*, Physical Review B 43 (1991) 5950–5961. doi :[10.1103/PhysRevB.43.5950](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.5950).
- [51] M. Troyer, U.-J. Wiese, *Computational Complexity and Fundamental Limitations to Fermionic Quantum Monte Carlo Simulations*, Physical Review Letters 94 (2005) 170201. doi :[10.1103/PhysRevLett.94.170201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.170201).
- [52] A. N. Rubtsov, V. V. Savkin, A. I. Lichtenstein, *Continuous-time quantum Monte Carlo method for fermions*, Physical Review B 72 (2005) 035122. doi :[10.1103/PhysRevB.72.035122](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035122).
- [53] R. M. Martin, L. Reining, D. M. Ceperley, *Interacting Electrons*, Cambridge university press, 2016.
- [54] V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, J. W. Allen, S.-K. Mo, H.-D. Kim, P. Metcalf, S. Suga, A. Sekiyama, G. Keller, I. Leonov, X. Ren, D. Vollhardt, *Full orbital calculation scheme for materials with strongly correlated electrons*, Phys. Rev. B 71 (2005) 125119. doi :[10.1103/PhysRevB.71.125119](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.125119).
- [55] B. Amadon, F. Lechermann, A. Georges, F. Jollet, T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein, *Plane-wave based electronic structure calculations for correlated materials using dynamical mean-field theory and projected local orbitals*, Physical Review B 77 (2008) 205122. doi :[10.1103/PhysRevB.77.205112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205112).
- [56] F. Lechermann, A. Georges, A. Poteryaev, S. Biermann, M. Posternak, A. Yamasaki, O. K. Andersen, *Dynamical mean-field theory using Wannier functions : A flexible route to electronic structure calculations of strongly correlated materials*, Phys. Rev. B 74 (2006) 125120. doi :[10.1103/PhysRevB.74.125120](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.125120).
- [57] D. Bergeron, A.-M. S. Tremblay, *Algorithms for optimized maximum entropy and diagnostic tools for analytic continuation*, Phys. Rev. E 94 (2016) 023303. doi :[10.1103/PhysRevE.94.023303](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.023303).
- [58] K. Haule, *Exact Double Counting in Combining the Dynamical Mean Field Theory and the Density Functional Theory*, Phys. Rev. Lett. 115 (2015) 196403. doi :[10.1103/PhysRevLett.115.196403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.196403).
- [59] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I*, Phys. Rev. B 44 (1991) 943–954. doi :[10.1103/PhysRevB.44.943](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943).
- [60] M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, *Local-density functional and on-site correlations : The electronic structure of La₂CuO₄ and LaCuO₃*, Phys. Rev. B 49 (1994) 14211–14228. doi :[10.1103/PhysRevB.49.14211](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14211).

- [61] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, *Density-functional theory and NiO photoemission spectra*, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929–16934. doi :[10.1103/PhysRevB.48.16929](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16929).
- [62] J. P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244–13249. doi :[10.1103/PhysRevB.45.13244](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244).
- [63] N. Yamada, M. Ido, *Pressure effects on superconductivity and structural phase transitions in $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M = Ba, Sr$)*, Physica C : Superconductivity 203 (1992) 240–246. doi :[10.1016/0921-4534\(92\)90029-C](https://doi.org/10.1016/0921-4534(92)90029-C).
- [64] P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan, J. D. Jorgensen, *Structural and superconducting properties of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ as a function of Sr content*, Physical Review B 49 (1994) 4163–4175. doi :[10.1103/PhysRevB.49.4163](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.4163).
- [65] H.-U. Habermeier, G. Cristiani, S. Soltan, J. Albrecht, *Ferromagnetism and superconductivity - the combination of the antagonistic in complex oxides*, URL : http://www.fkf.mpg.de/739478/research_report_391954?c=164385.
- [66] A. Khein, D. J. Singh, C. J. Umrigar, *All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems*, Physical Review B 51 (1995) 4105. doi :[10.1103/PhysRevB.51.4105](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4105).
- [67] B. Amadon, T. Applencourt, F. Bruneval, *Screened Coulomb interaction calculations : cRPA implementation and applications to dynamical screening and self-consistency in uranium dioxide and cerium*, Phys. Rev. B 89 (2014) 125110. doi :[10.1103/PhysRevB.89.125110](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.125110).
- [68] D. van der Marel, G. A. Sawatzky, *Electron-electron interaction and localization in d and f transition metals*, Phys. Rev. B 37 (1988) 10674–10684. doi :[10.1103/PhysRevB.37.10674](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.10674).
- [69] A. K. McMahan, J. F. Annett, R. M. Martin, *Cuprate parameters from numerical Wannier functions*, Phys. Rev. B 42 (1990) 6268–6282. doi :[10.1103/PhysRevB.42.6268](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.6268).
- [70] M. Aichhorn, L. Pourovskii, V. Vildosola, M. Ferrero, O. Parcollet, T. Miyake, A. Georges, S. Biermann, *Dynamical mean-field theory within an augmented plane-wave framework : Assessing electronic correlations in the iron pnictide $LaFeAsO$* , Phys. Rev. B 80 (2009) 085101. doi :[10.1103/PhysRevB.80.085101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.085101).
- [71] J. Hwang, E. Schachinger, J. P. Carbotte, F. Gao, D. B. Tanner, T. Timusk, *Bosonic Spectral Density of Epitaxial Thin-Film $La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$ Superconductors from Infrared Conductivity Measurements*, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 137005. doi :[10.1103/PhysRevLett.100.137005](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.137005).

- [72] J. Hwang, J. Yang, T. Timusk, S. G. Sharapov, J. P. Carbotte, D. A. Bonn, R. Liang, W. N. Hardy, *α -axis optical conductivity of detwinned ortho-II $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.50}$* , Phys. Rev. B 73 (2006) 014508. doi :[10.1103/PhysRevB.73.014508](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.014508).
- [73] R. J. McQueeney, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, P. W. Stephens, R. Osborn, *Mixed Lattice and Electronic States in High-Temperature Superconductors*, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 077001. doi :[10.1103/PhysRevLett.87.077001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.077001).
- [74] J. H. Lloyd-Williams, B. Monserrat, *Lattice dynamics and electron-phonon coupling calculations using nondiagonal supercells*, Phys. Rev. B 92 (2015) 184301. doi :[10.1103/PhysRevB.92.184301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.184301).
- [75] W. Setyawan, S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools*, Computational Materials Science 49 (2010) 299 – 312. doi :[10.1016/j.commatsci.2010.05.010](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010).
- [76] Y. Aiura, Y. Yoshida, I. Hase, S. I. Ikeda, M. Higashiguchi, X. Y. Cui, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Bando, *Kink in the Dispersion of Layered Strontium Ruthenates*, Physical Review Letters 93 (2004) 117005. doi :[10.1103/PhysRevLett.93.117005](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.117005).
- [77] H. F. Yang, Z. T. Liu, C. C. Fan, Q. Yao, P. Xiang, K. L. Zhang, M. Y. Li, H. Li, J. S. Liu, D. W. Shen, M. H. Jiang, *Origin of the kink in the band dispersion of the ferromagnetic perovskite SrRuO_3 : Electron-phonon coupling*, Physical Review B 93 (2016) 121102. doi :[10.1103/PhysRevB.93.121102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.121102).

Annexe A

DÉTAILS DE CALCULS

Vous trouverez ici certains détails de calcul. Tous les résultats ont été obtenus avec la version 8 du programme *ABINIT*. Le temps de calcul et la mémoire requise sont indiqués pour les calculs plus lourds.

A.1. DFT

On doit commencer avec des pseudopotentiels PAW pour les 3 éléments de la structure. La bibliothèque JTH est actuellement suggérée pour l'utilisation avec *ABINIT*, mais ces pseudopotentiels ne sont pas idéaux pour les phonons du LSCO. On a donc utilisé des potentiels générés par la version 4 de ATOMPAW avec une fonctionnelle LDA Perdew-Wang 92. On a 11 électrons de valence pour le La, 19 pour le Cu et 6 pour l'O.

Pour avoir une convergence à 1 meV/Atome, on utilise une grille de points k $12 \times 12 \times 12$ avec le *shift* habituel de (0.5,0.5,0.5). On utilise un *cutoff*, *ecut*, de 40 Ha pour la base d'onde planes et de 80 Ha pour la grille fine en PAW, *pawecutdg*. Comme le LSCO ne présente pas de *gap*, on a ajouté une température électronique qui correspond à une énergie de 0.001 Ha pour éviter des changements d'occupations d'états trop rapides au niveau de Fermi. Pour le dopage, on utilise la variable *charge* avec une valeur de 0.15.

A.2. DFPT

On utilise une grille de point q $6 \times 6 \times 6$ sans *shift* pour calculer les phonons. On commence avec un calcul de l'état fondamental pour obtenir une fonction d'onde dont le carré du résiduel est inférieur à 10^{-20} , *tolwrf*. Avec les symétries du système on doit alors

faire un calcul pour 30 points q non équivalents. Chaque calcul prend environ 72h sur 48 coeurs et 130G de mémoire vive.

On utilise ensuite une grille de points k plus fine ($18 \times 18 \times 18$) pour calculer les g_{kq} . Les résultats de ce calcul ne sont pas beaucoup présentés dans ce mémoire, mais ils ont servi à confirmer les résultats de Giustino et al. [12]. On doit faire un calcul pour les 30 points q . Chaque calcul prend un peu moins de 48h sur 48 coeurs avec 300G de mémoire vive.

A.3. DFT+DMFT

La partie DFT reste inchangée. Pour converger sur la boucle DFT+DMFT, on utilise le résiduel du potentiel, *torvrs*. Contrairement à la DFT, la DMFT n'est pas variationnelle, donc le résiduel peut osciller autour d'une valeur. Le nombre d'itérations requises peut donc être très variable et on a choisi une valeur conservatrice de 10^{-6} comme critère.

Les paramètres physiques importants sont expliqués dans le texte principal, $J = 0.75$ eV et $U = 4.5$ eV. Le sous-espace corrélé est formé par les bandes 17 à 36. La CTQMC utilise un grand nombre de paramètres pour la partie Monte-Carlo. Dans le cas de la cellule double, on a eu besoin de 10^{10} *sweeps* et 256 *slices*. On doit aussi utiliser les premières itérations pour faire une thermalisation sur chaque processeur, nous avons utilisé 10^6 . On utilise la CTQMC avec CT-Hyb tel qu'implémenté dans *ABINIT*.

Le calcul DFT+DMFT limite la taille de la grille de points q qu'on peut traiter. Le temps de calcul DFT augmente lui aussi, mais la partie DMFT reste dominante en termes de ressources. De plus, en ajoutant des sites de corrélations, la partie DMFT devient moins stable avec le code qu'on utilise. Pour un calcul d'état fondamental, on a besoin de 6 h de calcul sur 48 coeurs avec 40G de mémoire vive. Pour la cellule double, le temps de calcul passe à 40 h sur 192 coeurs avec 420 G de mémoire vive. Pour chaque phonon qu'on veut étudier, il faut faire un de ces calculs au moins 2 fois, soit pour chaque nombre non nul de phonons dans la Fig. 5.9.