

Nomenclature

Unités atomiques de Hartree

\hbar	Constante de Planck réduite	$\hbar := 1$
e	Unité de charge électronique	$e := 1$
a_0	Rayon de Bohr	$a_0 := 1$
E_h	Unité d'énergie de Hartree (Ha)	$E_h := 1$
m_e	Masse de l'électron au repos	$m_e := 1$

Autres unités, constantes et paramètres

eV	Électronvolt	$1 \text{ eV} \approx 3.675 \times 10^{-2} \text{ Ha}$
h	Constante de Planck	$h = 2\pi\hbar$
k_B	Constante de Boltzmann	$k_B \approx 3.167 \times 10^{-6} \text{ Ha/K}$
β	Bêta thermodynamique, ou température inverse	$\beta = 1/(k_B T)$

Acronymes et abréviations

AA	Atome moyen
AE	Tous-électrons
BCC	Cubique centré
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DOS	Densité d'états
EOS	Équation d'état
Ext. FPMD	Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> étendue
FCC	Cubique faces centrées
FD	Fermi-Dirac
FFT	Transformation de Fourier rapide
FPEOS	Équations d'état <i>ab initio</i> (Base de données / Programme)
FPMD	Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>
FT	Température finie

GGA Approximation du gradient généralisé
hcp Hexagonal compact
HEG Gaz d'électrons homogène
HF Hartree-Fock
HK Hohenberg-Kohn
KS Kohn-Sham
KSDFT Théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham
LDA Approximation de densité locale
LLO Occupation du dernier niveau
MD Dynamique moléculaire
MP Monkhorst-Pack
MPI *Message Passing Interface*
NC Conservation de norme
OCP Plasma à une composante
OFMD Dynamique moléculaire *sans orbitales*
OpenMP *Open Multi-Processing*
PAW *Projector augmented-wave*
PDF Fonction de distribution de paires
pp Pseudopotentiel
QMD Dynamique moléculaire quantique
SCF Champ auto-cohérent
WDM Matière dense et chaude
xc Échange-corrélation

Table des matières

1	Introduction générale	5
2	État de l'art	9
2.1	Contexte et enjeux physiques	9
2.2	Méthodes classiques	11
2.2.1	Monte Carlo classique	12
2.2.2	Dynamique moléculaire	13
2.3	Méthodes <i>ab initio</i>	15
2.3.1	Méthode de Hartree-Fock	15
2.3.2	Théorème de Hohenberg et Kohn	16
2.3.3	L'Ansatz de Kohn et Sham	17
2.3.4	Méthodes <i>sans orbitales</i>	17
2.3.5	Couplage <i>ab initio</i> et dynamique moléculaire	19
2.4	Monte Carlo quantique et nouvelles méthodes	19
2.5	Observables d'intérêt	21
2.5.1	Grandeurs thermodynamiques	21
2.5.2	Ionisation	22
2.5.3	Propriétés de transport	24
2.5.4	Relations de Rankine-Hugoniot	25
2.5.5	Expérimentations	26
2.6	Domaines de validité restreints	27
3	Gaz d'électrons	35
3.1	Statistique de Fermi-Dirac	35
3.1.1	Distribution de Fermi-Dirac	36
3.1.2	Énergie de Fermi et potentiel chimique	37
3.2	Modèle du gaz de Fermi	38
3.2.1	Densité d'états d'une particule libre	38
3.2.2	Énergie de Fermi et potentiel chimique	40
3.2.3	Thermodynamique	41
3.2.4	Limites classiques	42
3.3	Orbitales et occupation	45
3.3.1	Description en nombre d'orbitales	45
3.3.2	Nombre d'orbitales par occupation	46
3.4	Modèle du gaz d'électrons homogène	48
3.4.1	Paradigme	48
3.4.2	Approximation de Hartree-Fock	48

4	Théorie de la fonctionnelle de la densité à température finie	51
4.1	Introduction	51
4.2	Théorème de Mermin	53
4.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham	54
4.3.1	<i>Ansatz</i> de Kohn-Sham	54
4.3.2	Description des fonctions d'onde en base d'ondes planes	56
4.3.3	Forces et contraintes	59
4.3.4	Dépendance en température	60
4.4	Échange et corrélation	61
4.4.1	Approximation de la densité locale	61
4.4.2	Approximation du gradient généralisé	62
4.4.3	Autres fonctionnelles	63
4.4.4	Dépendance en température	63
4.5	Pseudopotentiels	64
4.5.1	Séparabilité	64
4.5.2	Conservation de norme et pseudopotentiels ultra-doux	65
4.5.3	Méthode <i>projector augmented-wave</i>	66
4.5.4	Dépendance en température	68
4.6	Vers les hautes températures	68
5	Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> étendue	77
5.1	Introduction	77
5.2	Les fonctions d'onde électroniques de haute énergie	79
5.2.1	Définition d'un système de test	79
5.2.2	Énergie des bandes d'index élevé	80
5.2.3	Base d'ondes planes et énergies associées	82
5.2.4	Paquets d'ondes gaussiens	83
5.3	Potentiel résiduel	85
5.3.1	Évaluation par moyenne périphérique	85
5.3.2	Évaluation par moyenne spatiale	86
5.4	Estimation de l'erreur	87
5.5	Contributions des orbitales de haute énergie	89
5.5.1	Nombre d'électrons	90
5.5.2	Densité électronique	91
5.5.3	Énergie	92
5.5.4	Contraintes	93
5.5.5	Entropie	94
5.5.6	Terme de double-comptage	95
5.6	Implémentation	96
5.6.1	Composition du module	96
5.6.2	Appels et ajout des contributions	98
5.6.3	Utilisation	99

5.7	Validation de l'implémentation	100
5.7.1	Convergence en nombre de bandes	101
5.7.2	Gain de temps	104
5.7.3	Proportion énergétique	106
6	Calcul d'équations d'état	109
6.1	Introduction	109
6.2	Préparation et calcul	110
6.2.1	Génération de pseudopotentiels et états de référence	110
6.2.2	Grille de points	113
6.2.3	Pas de temps	114
6.2.4	Traitement des données de dynamique	115
6.2.5	Construction de la courbe d'Hugoniot	116
6.3	Analyse des résultats	117
6.3.1	Hugoniot de l'aluminium	117
6.3.2	Hugoniot du bore et de l'hydrogène	120
6.3.3	Ionisation dans le domaine de la centaine de Mbar	122
7	Conclusion	129
7.1	Un modèle universel	129
7.2	Intérêts du modèle	130
7.3	Difficultés et limites	131
7.4	Recherches ultérieures	132
A	Gaz de Fermi	151
A.1	Nombre d'états à haute température	151
A.2	Potentiel chimique à haute température	151
A.3	Potentiel chimique exact	152
A.4	Approximation du nombre d'orbitales à occupation fixe	153
A.5	Échange de Hartree-Fock pour un HEG	153
B	Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> étendue	155
B.1	Pseudopotentiels PAW pour l'Aluminium	155
B.2	Études de convergence en nombre de bandes	156
B.2.1	Carbone diamant à 20 eV	156
B.2.2	Fer BCC à 50 eV	157
B.2.3	Bore FCC à 100 eV	158
B.3	Composition de l'énergie en fonction de la température	159
C	Implémentation	161
C.1	Calcul du potentiel résiduel	161
C.2	Contribution au nombre d'électrons	163
C.3	Contribution énergétique	164

C.4	Contribution entropique	164
D	Application au calcul d'équations d'état	167
D.1	Construction du pp PAW AE de l'aluminium	167
D.1.1	Fichier d'entrée ATOMPAW	167
D.1.2	Sorties ATOMPAW et étude de convergence	167
D.2	Construction du pp PAW AE du bore	168
D.2.1	Fichier d'entrée ATOMPAW	168
D.2.2	Sorties ATOMPAW et étude de convergence	168
D.3	Construction du pp PAW AE de l'hydrogène	169
D.3.1	Fichier d'entrée ATOMPAW	169
D.3.2	Sorties ATOMPAW et étude de convergence	170
D.4	Fichier d'entrée type	171
D.5	Pas de temps adaptatif	172
E	Articles	173
E.1	Requirements for very high temperature Kohn-Sham DFT simulations and how to bypass them	175
E.2	Extended first-principles molecular dynamics model for high temperature simulations in the ABINIT code : application to warm dense aluminum	185
E.3	Extended first-principles molecular dynamics simulations of hot dense boron : equation of state and ionization	201

— Chapitre 1 —

Introduction générale

LES conditions nécessaires à la vie sur terre sont caractérisées par des températures de l'ordre d'une vingtaine de degrés Celsius, des densités de l'ordre de quelques grammes par centimètre cube et des pressions de l'ordre de la pression atmosphérique qui garantissent, par exemple, la présence d'eau liquide en surface. Ces conditions nous semblent si ordinaires dans le quotidien que nous en oublions le caractère exceptionnel. Dès que nous nous tournons vers le ciel, le caractère spectaculaire de l'apparence que présentent les astres de notre entourage impose certaines interrogations. Quelle est la pression sur Vénus ou sur Jupiter ? Quelle est la température au cœur du Soleil ? Quelle est la densité à l'intérieur des étoiles ? Nous tentons de résoudre ces questions à l'aide de calculs et par la mesure directement *in situ* lorsque c'est envisageable. La vie sous une forme quelconque peut-elle se trouver sur d'autres planètes au sein et en dehors de notre système solaire ? La recherche des exoplanètes s'est révélée particulièrement fructueuse ces dernières années avec un recensement de plus de 4 500 en 2021 dont environ 70 sont potentiellement habitables [1-3]. Au delà de la recherche d'exoplanètes, d'autres immenses objets tels que les étoiles, les naines blanches, les étoiles à neutrons ou encore les trous noirs nous poussent à considérer des densités gigantesques allant d'une centaine de grammes par centimètre cube dans le cœur du Soleil jusqu'au million de tonnes par millimètre cube au centre d'une étoile à neutrons, des températures de plusieurs millions de degrés Celsius et des pressions écrasantes, de l'ordre du gigabar au cœur du Soleil par exemple. Parallèlement aux découvertes expérimentales, le calcul théorique s'est rapidement amélioré et nous permet maintenant d'atteindre des conditions de température et de densité représentatives des milieux microscopiques de ces monstres astrophysiques. Cette discipline à part entière, baptisée « *physique de la matière en conditions extrêmes* » couvre à la fois la théorie, les observations, mais aussi les expériences laser (National Ignition Facility aux États-Unis, Laser Mégajoule en France) ou laser à rayons X (Linac Coherent Light Source aux États-Unis, European X-Ray Free-Electron Laser Facility en Allemagne).

La résolution du problème du corps noir par Max Planck au début du XX^e siècle introduisit une nouvelle constante fondamentale, qui prit par la suite le nom de son découvreur, notée h , ainsi que de la notion de quanta d'énergie a constitué les bases de la mécanique quantique. Cette théorie a notamment permis de donner naissance à la statistique de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac pour la description respectivement des bosons, et des fermions qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli. C'est paradoxalement grâce à l'infinitésimal, où les lois de la mécanique quantique s'appliquent, que la thermodynamique des objets astrophysiques peut

être comprise. La constante de Planck, qui possède une valeur si faible dans notre système international d'unités, est la brique fondamentale absolument nécessaire pour décrire des pressions aussi écrasantes au centre des étoiles. Lorsqu'il s'est agi ensuite de décrire la matière condensée, c'est-à-dire un système d'atomes en interaction, la résolution du problème quantique s'est avérée hors de portée.

L'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité, notée DFT, par Pierre Hohenberg, Walter Kohn, et Lu Jeu Sham, finalisée dans les années 1970, a ouvert tout un champ de la physique numérique qui s'est rapidement concrétisée avec le développement des ordinateurs. Bien que critiquée dans ses débuts, considérée comme peu précise, et trop complexe pour le traitement numérique, la DFT a su gagner en crédibilité chez les théoriciens comme chez les expérimentateurs, notamment par l'amélioration des modèles d'échanges et corrélation et de l'augmentation de la vitesse de calcul des processeurs. Bien qu'étant conçue pour le calcul de l'état fondamental à température nulle, cette théorie s'étend à température finie par l'intermédiaire de la fonctionnelle de Mermin. Dans ce cas, l'état fondamental est décrit à l'aide de la statistique de Fermi-Dirac, qui traite l'occupation électronique des orbitales à l'équilibre statistique. Cependant, de nouvelles difficultés apparaissent lorsqu'il s'agit de considérer de la matière à une température équivalente ou plus élevée que la température de Fermi notée T_F . Cette difficulté, d'ordre purement numérique, compromet en particulier l'élaboration *ab initio* d'équations d'état de la matière sur une large gamme de températures.

C'est précisément dans ce contexte bien installé que cette thèse s'inscrit. Si le problème quantique est aisément résolu à des températures en dessous de T_F avec une précision très satisfaisante, il n'en est pas de même dès que la température est de l'ordre, ou plus élevée que T_F . En physique des plasmas, d'autres méthodes telles que les méthodes dites *sans orbitales*, les méthodes de Monte Carlo quantique ou les méthodes d'atome moyen sont utilisées pour décrire plus particulièrement le haut du spectre de température. Le calcul d'une équation d'état complète, haute et basse température, nécessite des raccords, qui peuvent introduire des erreurs mal contrôlées, et une perte de la dimension universelle du modèle physique. Est-il possible de construire des équations d'état avec un seul modèle sans avoir à calculer de raccordement et tout en gardant une précision suffisante pour décrire tous les effets dus à la structure électronique de la matière ? Une universalité nécessite une cohérence mathématique dans tout le spectre accessible. Par conséquent, pouvons-nous garder des objets mathématiques de forme similaire quelque soit la température, la densité, ou le matériau étudié ? Comment dépasser les difficultés liées au formalisme de la DFT telles que le nombre de fonctions d'onde, la taille de la base de description des fonctions d'onde, ou bien le temps de calcul ? Ce sont les principales interrogations auxquelles cette thèse prétendra répondre en introduisant un modèle de dynamique moléculaire *ab initio* étendue (extended FPMD) introduit dans un premier temps par Shen Zhang, Hongwei Wang, Wei Kang, Ping Zhang et X. T. He dans la revue *Physics of Plasma* en 2016.

Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'état de l'art des disciplines dans lesquelles cette thèse aura l'opportunité de croiser, à savoir les modèles utilisés en physique de la matière condensée aux plasmas denses, et les observables et outils de mesure et de

construction des équations d'état. Ensuite, un chapitre sera consacré à la description du gaz idéal de Fermi, vers lequel tous les modèles tendent en conditions extrêmes. Un troisième chapitre sera dédié au développement du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en isolant en tout point la dépendance en température, qui sera pensée pour être tirée à l'extrême dans notre idéal. Le chapitre suivant traitera du modèle de la dynamique moléculaire *ab initio* étendue, ses améliorations par rapport à la proposition de Shen Zhang *et al.* ainsi que de son implémentation dans le code de dynamique moléculaire *ab initio* libre et ouvert ABINIT. Enfin, en dernière analyse, nous utiliserons ce modèle pour le calcul d'équations d'état de la matière.

— Chapitre 2 —

État de l'art

Sommaire

2.1	Contexte et enjeux physiques	9
2.2	Méthodes classiques	11
2.2.1	Monte Carlo classique	12
2.2.2	Dynamique moléculaire	13
2.3	Méthodes <i>ab initio</i>	15
2.3.1	Méthode de Hartree-Fock	15
2.3.2	Théorème de Hohenberg et Kohn	16
2.3.3	L'Ansatz de Kohn et Sham	17
2.3.4	Méthodes <i>sans orbitales</i>	17
2.3.5	Couplage <i>ab initio</i> et dynamique moléculaire	19
2.4	Monte Carlo quantique et nouvelles méthodes	19
2.5	Observables d'intérêt	21
2.5.1	Grandeurs thermodynamiques	21
2.5.2	Ionisation	22
2.5.3	Propriétés de transport	24
2.5.4	Relations de Rankine-Hugoniot	25
2.5.5	Expérimentations	26
2.6	Domaines de validité restreints	27

2.1 Contexte et enjeux physiques

DE quels outils disposons-nous pour décrire la matière sous conditions extrêmes de pression et de température ? Dans certains cas, une approche simplifiée peut être suffisante. Par exemple, si la matière est très chaude mais aussi très peu dense, les interactions entre atomes sont négligeables devant leur énergie cinétique et l'équation d'état de la matière se réduit à celle d'un gaz parfait. En effet, les objets de notre étude, qui sont généralement des atomes dans les conditions normales, perdent un certain nombre d'électrons lorsque la température ou la densité augmente et deviennent des ions chargés. Nous parlons alors d'ionisation partielle ou totale de ces atomes. Le mélange d'électrons libres et d'ions est

un plasma qui peut être plus ou moins cinétique ou couplé (nous préciserons plus loin la distinction entre ces deux propriétés). Par exemple, la pression P d'un plasma totalement ionisé d'un élément atomique Z dans un volume V à très haute température pourra s'écrire

$$PV = n(Z + 1)RT, \quad (2.1)$$

où n est la densité numérique, T la température, et R la constante des gaz parfaits. Mais bien souvent, le plasma n'est pas totalement ionisé et seulement Q électrons sont « libres », donnant des ions de charge $+Q$. Nous percevons ici une première difficulté. Suivant les conditions thermodynamiques, les ions changent de nature. Plus exactement, leur interaction mutuelle change d'intensité suivant les conditions thermodynamiques.

Nous introduisons le paramètre de couplage Γ , pour caractériser un plasma chaud et/ou dense, et que nous écrivons en unités atomiques

$$\Gamma = \frac{Q^2}{ak_B T}, \quad (2.2)$$

où Q est la charge des ions, et aussi le degré d'ionisation moyen de chaque atome. T est la température de ces ions et

$$a = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (2.3)$$

est le rayon de Wigner-Seitz, qui caractérise la distance moyenne entre les ions. Q^2/a est une énergie d'interaction coulombienne moyenne et T l'énergie cinétique moyenne.

Une faible valeur de Γ indique que le terme cinétique est dominant et que le plasma se comporte comme un gaz très chaud, qui se rapporte à un gaz parfait. Au contraire, une grande valeur de Γ caractérise un plasma où les interactions coulombiennes sont prépondérantes, ce qui le rapproche plus d'un liquide.

Un autre paramètre important est lié à la nature des électrons. Deux électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique. Les électrons obéissent donc à la statistique de Fermi-Dirac (FD) qui sera explicitée dans le prochain chapitre. Au-dessous d'une certaine température T_F (température de Fermi), la nature fermionique des électrons impose une pression très importante, appelée pression de dégénérescence, proportionnelle à $n_e^{5/3}$ ($n_e = Qn$) et indépendante de la température. Cette pression l'emporte largement sur la composante gaz parfait¹. Nous qualifions donc les électrons de dégénérés. Pour mesurer cette dégénérescence électronique on introduit le paramètre $\theta = T/T_F$. Lorsque $\theta \ll 1$ les électrons sont dégénérés et dans le cas contraire ils sont classiques. Lorsque ces paramètres sont petits ou très grands nous retrouvons des modèles simples. Par exemple, si $\theta \gg 1$ et $\Gamma \ll 1$ (électrons classiques et ions cinétiques), nous pouvons utiliser le gaz parfait à condition de savoir calculer l'ionisation. Dans le cas contraire, $\theta \ll 1$ et $\Gamma \gg 1$ (électrons dégénérés et ions couplés), nous pouvons utiliser des modèles de plasmas classiques, comme

1. C'est la raison pour laquelle un métal possédant des électrons libres en conditions normales est très difficile à comprimer.

2.2. Méthodes classiques

le plasma à une composante (OCP [4-6]). Mais en général nous nous situons dans des états thermodynamiques intermédiaires $\theta \sim 1$ et $\Gamma \sim 1$, qui interdisent tout développement limité et imposent d'affronter le problème à N -corps quantique. Ces conditions thermodynamiques constituent le domaine de la « *warm dense matter* » (WDM), jusqu'à 100 eV, de la « *hot dense matter* » (HDM) au delà.

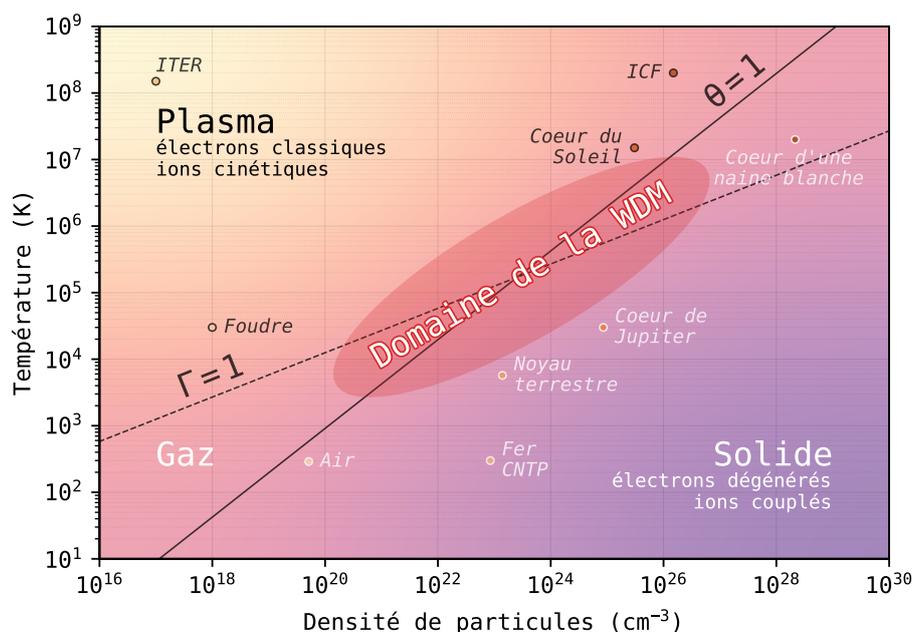


FIGURE 2.1 – Diagramme des phases de la matière pour des températures allant de 10 K à 10⁹ K, et des densités de particules allant de 10¹⁶ à 10³⁰ cm⁻³. Les droites correspondant à un couplage $\Gamma = 1$ et à la température $\theta = T/T_F = 1$ sont représentées par les lignes noires.

Nous pouvons chercher à résoudre le problème à N -corps en moyenne, ou en prenant en compte la structure tridimensionnelle du système. La première proposition consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour un atome confiné dans une boîte, dont la taille dépend de la densité du système, et répond au terme générique d'atome moyen. La deuxième voie, que nous allons développer, consiste à considérer un certain nombre d'atomes (de quelques unités à plusieurs centaines) contenus dans une boîte, sans symétries particulières.

2.2 Méthodes classiques

Lorsque les interactions sont *a priori* connues, nous pouvons calculer des grandeurs moyennes avec les outils de la physique statistique (méthode de Monte Carlo ou la dynamique moléculaire). C'est le cas, lorsque l'on connaît l'ionisation Q des atomes, par exemple. Dans

la limite d'une dégénérescence électronique totale ($\theta \rightarrow 0$) nous pouvons découpler les électrons des ions qui interagissent alors par le potentiel de Coulomb

$$v(r) = \frac{Q}{r}. \quad (2.4)$$

Il s'agit précisément du modèle du plasma à une composante (OCP). Si la dégénérescence électronique n'est pas totale ($\theta \sim 1$), l'hypothèse de découplage électrons-ions n'est plus valide et il y a interaction entre les deux populations. On dit aussi qu'il y a polarisation du nuage électronique par les ions. Nous définissons la longueur caractéristique λ , dite longueur d'écran, et nous introduisons un potentiel ion-ion dit potentiel de Yukawa

$$v(r) = \frac{Q}{r} e^{-r/\lambda}. \quad (2.5)$$

En connaissant le potentiel d'interaction, nous pouvons, soit utiliser la méthode Monte Carlo qui produira des moyennes dans l'ensemble canonique (N, V, T), soit utiliser la dynamique moléculaire qui génère une statistique dans l'ensemble micro-canonique (N, V, E).

Il faut aussi ajouter que si ces méthodes (MC et MD) sont capables de prédire des résultats cohérents à la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ avec $N/V = \text{cste}$), avec quelques centaines d'atomes, c'est parce que ces méthodes n'ont de sens que pour des systèmes couplés ($\Gamma > 1$). Pour plus de détails nous pouvons nous référer au livre d'Hansen [7], et sur l'aspect historique au récent papier de Levesque-Hansen [8]. Sur les méthodes de Monte Carlo, un cours de Werner Krauth est disponible sur arXiv [9].

2.2.1 Monte Carlo classique

En connaissant les interactions entre particules, nous voulons calculer des grandeurs moyennes statistiques, comme la pression ou l'énergie. L'estimation des grandeurs physiques d'intérêt est exprimée par la valeur moyenne sur tous les micro états ν du système, pondérés par la distribution de Boltzmann de l'état ν . Par exemple, la valeur moyenne de l'énergie U prend la forme

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} U_{\nu} e^{-\beta U_{\nu}}, \quad (2.6)$$

où $Z = \sum_{\nu} e^{-\beta U_{\nu}}$ est la fonction de partition, et $\beta = (k_B T)^{-1}$, avec T la température et k_B la constante de Boltzmann. Pour des petits systèmes, cette somme est élémentaire, mais lorsque le nombre de micro états augmente, l'estimation de la quantité devient vite insoluble, même avec les supercalculateurs les plus récents. Nous remarquons que plus l'énergie U_{ν} est grande, plus sa probabilité est faible. La valeur moyenne de l'énergie $\langle U \rangle$ va donc être le produit entre une grandeur croissante (l'énergie) et une grandeur très rapidement décroissante (sa probabilité). Il en résulte une distribution extrêmement piquée de configurations acceptables, pouvant être prises en compte de manière significative dans le calcul de la valeur moyenne. L'idée de la méthode de Monte Carlo Metropolis [10] est de

2.2. Méthodes classiques

générer un ensemble de configurations représentatives de l'état considéré par une chaîne de Markov.

Cette méthode permet de résoudre un problème simple de physique statistique classique, d'interaction entre deux molécules, responsables d'un champ de potentiel à symétrie sphérique en 2 dimensions. Un état en physique statistique classique correspond à un point dans l'espace des phases. L'algorithme de Metropolis redéfinit la probabilité de transition de l'état i vers l'état j , est exprimée par

$$\Pi_{i \rightarrow j} = \alpha_{i \rightarrow j} \times P_{i \rightarrow j}^{\text{acc}}, \quad (2.7)$$

où $\alpha_{i \rightarrow j}$ est la probabilité de passer à l'état j en étant dans l'état i , avec $\alpha_{i \rightarrow j} = \alpha_{j \rightarrow i}$, et $P_{i \rightarrow j}^{\text{acc}}$ est la probabilité d'accepter la transition $i \rightarrow j$. L'algorithme est le suivant (en notant ρ_i la distribution de Boltzmann de l'état i) :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si } \rho_j > \rho_i \\ \Leftrightarrow \frac{\rho_j}{\rho_i} > 1 \end{array} \right\} \text{ Nous acceptons le nouvel état } j \text{ (} P_{i \rightarrow j}^{\text{acc}} = 1 \text{)}. \quad (2.8)$$

Sinon, nous acceptons l'état j avec une probabilité $P_{i \rightarrow j}^{\text{acc}} = \frac{\rho_j}{\rho_i}$.

Dans leur article fondateur, Metropolis *et al.* expérimentent leur algorithme sur le modèle des sphères dures, dans lequel nous associons une sphère impénétrable à chaque particule en imposant que les sphères ne peuvent pas se superposer. Cette simulation fut l'une des premières à être vérifiée sur l'un des premiers supercalculateurs MANIAC au laboratoire américain de Los Alamos, situé aux États-Unis.

Prenons l'exemple d'un cristal où toutes les particules sont sur une position d'équilibre qui minimise l'énergie totale. Tout mouvement qui s'écarte de cette position va donc augmenter l'énergie totale du système. Nous acceptons ces nouvelles configurations avec un poids égal au poids de Boltzmann $e^{-\beta \delta U}$. Plus la température sera élevée et plus on aura de chance d'accepter des excursions autour de la position d'équilibre. Au contraire, à basse température, on ne tolérera que de petites excursions en dehors de la position d'équilibre, ce qui en termes de dynamique moléculaire correspondra à des vibrations quasi-harmoniques.

2.2.2 Dynamique moléculaire

Algorithme de Verlet

Lorsque l'on connaît le potentiel d'interaction entre particules, on en déduit les forces qui s'exercent sur chaque particule, causées par toutes les autres par

$$\mathbf{f}_\alpha = - \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{x}_\alpha}. \quad (2.9)$$

La dynamique moléculaire consiste à résoudre les équations du mouvement des particules

$$m_\alpha \ddot{\mathbf{x}}_\alpha = \mathbf{f}_\alpha, \quad (2.10)$$

où m_α est la masse du noyau α (en unités de masse électronique). L'intégration de ces équations différentielles se fait numériquement à l'aide d'algorithmes dont il existe plusieurs variantes plus ou moins précises, méthode d'Euler [11], méthodes de Runge-Kutta [12], ou intégration de Verlet [13] en 1967. Nous allons nous concentrer sur cette dernière méthode qui s'est imposée pour la résolution des équations du mouvement dans le cas de la dynamique moléculaire. La position du noyau α après un pas de temps Δt peut être estimée par deux développements de Taylor, au temps $(t + \Delta t)$ et $(t - \Delta t)$

$$\mathbf{x}_\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{x}_\alpha + \dot{\mathbf{x}}_\alpha \Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{x}}_\alpha \Delta t^2}{2} + \frac{\dddot{\mathbf{x}}_\alpha \Delta t^3}{6} + \mathcal{O}(t^4) \quad (2.11)$$

$$\mathbf{x}_\alpha(t - \Delta t) = \mathbf{x}_\alpha - \dot{\mathbf{x}}_\alpha \Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{x}}_\alpha \Delta t^2}{2} - \frac{\dddot{\mathbf{x}}_\alpha \Delta t^3}{6} + \mathcal{O}(t^4). \quad (2.12)$$

En additionnant les deux équations et en utilisant l'équation (2.10), tous les termes en puissances impaires de t ainsi que leurs erreurs respectives s'annulent et nous obtenons

$$\mathbf{x}_\alpha(t + \Delta t) = 2\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_\alpha(t - \Delta t) + \frac{1}{m_\alpha} \mathbf{f}_\alpha \Delta t^2 + \mathcal{O}(t^4). \quad (2.13)$$

Nous n'avons donc pas besoin de la valeur de la vitesse pour obtenir la position au temps $(t + \Delta t)$, seule la position au pas de temps précédent est nécessaire². Cependant, à l'instant initial, nous devons en pratique calculer la position suivante à partir de l'équation (2.12) en imposant les vitesses des noyaux. La vitesse à l'instant t peut être déduite de la position des particules aux temps $t + 1$ et $t - 1$ par différence finie centrée

$$\dot{\mathbf{x}}_\alpha = \frac{\mathbf{x}_\alpha(t + \Delta t) - \mathbf{x}_\alpha(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(t^2). \quad (2.14)$$

Cette méthode est symétrique par renversement du temps, ce qui implique une précision supérieure aux autres méthodes. L'erreur due à la discrétisation temporelle est d'ordre 4, à part pour le premier pas où l'erreur est d'ordre 3. Cet algorithme est qualifié de symplectique, car il résout numériquement un système hamiltonien de la forme $H(p, q) = \mathcal{T}(p) + V(q)$. Il est par conséquent utilisé pour des dynamiques moléculaires à énergie conservée, qui produisent un ensemble statistique micro-canonique (N, V, E) . Le problème principal est que la température du système est difficilement contrôlable.

Ensemble isocinétique

Nous devons nous tourner vers l'ensemble canonique (N, V, T) pour que la température soit conservée. L'idée pour générer un ensemble statistique de ce type est d'imposer la valeur de l'énergie cinétique de façon à ce qu'elle soit constante pendant toute la dynamique moléculaire. Nous pouvons l'imposer, soit par un thermostat de Nosé–Hoover [14] (système

2. Il semblerait que cet algorithme était déjà présent dans les *Principia Mathematica* de Newton comme l'ont souligné D. Levesque et J. P. Hansen [8], ainsi que Jérôme Perez dans son cours de l'ENSTA.

2.3. Méthodes *ab initio*

en contact avec un réservoir), soit brutalement en corrigeant la vitesse à chaque pas pour imposer une énergie cinétique rigoureusement constante. Un système de ce type est qualifié d'isocinétique, et est également symétrique par renversement du temps. En théorie cinétique des gaz, la température est définie comme la moyenne statistique de l'énergie cinétique des particules (les N_{at} noyaux ici)

$$\frac{3}{2}k_{\text{B}}T = \frac{1}{2}\langle m\dot{\mathbf{x}}^2 \rangle, \quad (2.15)$$

$$\frac{\beta}{3N_{\text{at}}} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{at}}} m_{\alpha}\dot{\mathbf{x}}_{\alpha}^2 = 1. \quad (2.16)$$

La méthode la plus simple pour assurer l'identité (2.16) consiste à appliquer un facteur de remise à l'échelle sur les vitesses à chaque pas de temps [15]

$$\dot{\mathbf{x}}_{\alpha} \rightarrow \sqrt{\frac{3N_{\text{at}}}{\beta \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{at}}} m_{\alpha}\dot{\mathbf{x}}_{\alpha}^2}} \dot{\mathbf{x}}_{\alpha} \quad (2.17)$$

Bien qu'un peu brutale, cette méthode nous permet de simuler la présence d'un thermostat, assurant le contrôle de la température à une précision machine à chaque pas de temps. Il existe d'autres méthodes d'imposition de l'énergie cinétique qui adoucissent la transition d'énergie cinétique entre les pas de temps, que nous ne détaillerons pas ici [16]. Pour des systèmes suffisamment grands, nous pouvons considérer que ces approches sont équivalentes.

2.3 Méthodes *ab initio*

2.3.1 Méthode de Hartree-Fock

En physique du solide, les méthodes *ab initio* ont pour but de résoudre l'équation de Schrödinger électronique à N -corps. Comme aucune solution analytique n'existe pour un problème de ce type, les premières solutions envisagées pour le résoudre furent de se placer dans l'approximation de champ moyen, qui rapporte le problème à N -corps à N problèmes indépendants à 2 corps. Les électrons sont considérés comme indépendants, et interagissent uniquement dans le potentiel effectif moyen du noyau et des autres électrons, base de la théorie de Hartree-Fock, développée dans les années 1930. Les autres approximations de cette théorie sont l'approximation de Born-Oppenheimer [17], qui néglige le mouvement des noyaux par rapport aux électrons, permettant la dissociation de leurs fonctions d'onde, et l'approximation non relativiste, qui implique que dans un solide, les électrons ont une vitesse négligeable devant celle de la lumière dans le vide, impliquant la forme classique de l'énergie cinétique

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2. \quad (2.18)$$

La fonction d'onde du système à N -corps peut être écrite sous la forme d'un déterminant de Slater qui incorpore toutes les permutations des fonctions d'onde, assurant ainsi un calcul exact de la contribution d'échange

$$\Psi^{\text{HF}}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_2(\xi_1) & \dots & \psi_N(\xi_1) \\ \psi_1(\xi_2) & \psi_2(\xi_2) & \dots & \psi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\xi_N) & \psi_2(\xi_N) & \dots & \psi_N(\xi_N) \end{vmatrix}, \quad (2.19)$$

où ψ_i sont les orbitales moléculaires des électrons indépendants, solutions des équations couplées de Hartree-Fock :

$$\hat{F}_i \psi_i(\xi_i) = \epsilon_i \psi_i(\xi_i). \quad (2.20)$$

L'opérateur de Fock \hat{F}_i contient l'opérateur cinétique, l'interaction avec le potentiel effectif, mais également le terme d'échange, conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Cette méthode dite de champ auto-cohérent (SCF) est une méthode itérative, qui implique d'estimer l'opérateur de Fock, puis de résoudre les équations de Hartree-Fock, pour obtenir les fonctions d'onde électroniques, qui vont servir de nouveau pour préciser l'opérateur de Fock. Le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, cependant les raisons de cette convergence ne sont pas pleinement démontrées mathématiquement, même si des preuves sont apportées sous certaines conditions systémiques et algorithmiques [18-20]. Enfin, la dernière approximation de cette méthode, et la plus importante est qu'elle néglige totalement les effets de corrélation entre les électrons, ce qui implique que l'erreur des résultats peut être très élevée pour certains matériaux où cette supposition n'est pas appropriée.

2.3.2 Théorème de Hohenberg et Kohn

Certaines méthodes développées après Hartree-Fock ont tenté de décrire le terme de corrélation électroniques, mais ce n'est qu'à partir de la formulation des théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) en 1964 [21] que la description de ces systèmes va s'accélérer en conséquence. La première démonstration par l'absurde proposée par Hohenberg et Kohn prouve que, le potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$ dans lequel un ensemble non homogène d'électrons en interaction se trouve, est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ de l'état fondamental. En d'autres termes, l'état fondamental Ψ du système à N -corps électronique est une unique fonctionnelle de $n(\mathbf{r})$. Le second théorème est un principe variationnel qui prouve que l'énergie du système

$$E_v[n] \equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F[n], \quad (2.21)$$

atteint sa valeur minimale lorsque $n(\mathbf{r})$ est précisément la densité électronique de l'état fondamental. La fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn $F[n]$ ne dépend pas explicitement

2.3. Méthodes *ab initio*

du potentiel $v(\mathbf{r})$:

$$F[n] = \min_{|\Psi\rangle \rightarrow n} \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{U}) | \Psi \rangle, \quad (2.22)$$

où \hat{T} est l'énergie cinétique, \hat{U} contient les interactions de Coulomb ainsi que les véritables interactions d'échange et de corrélation et $\min_{|\Psi\rangle \rightarrow n}$ indique la minimisation sur les états $|\Psi\rangle$, tels que

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = n(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

La difficulté de cette modélisation du problème à N -corps électronique réside dans l'évaluation et l'approximation de la fonctionnelle de HK qui n'est *a priori* pas connue. Ces deux théorèmes sont la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.3.3 L'Ansatz de Kohn et Sham

Une méthode de résolution des équations de la DFT, fut proposée par Kohn et Sham (KSDFT) en 1965 [22]. Leur proposition fut d'introduire un système fictif d'électrons indépendants ayant la même densité que le système en interaction, dans un potentiel effectif. La fonctionnelle de la densité prend la forme

$$F[n] = \mathcal{T}_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.24)$$

où $\mathcal{T}_s[n]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants, E_H est l'énergie de Hartree, résultant de l'interaction de Coulomb entre différents points de la densité électronique, et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation et contient entre autres la différence entre les énergies cinétiques du système en interaction et du système indépendant, et dont on s'attend à ce qu'il soit petit devant les autres. Toute la difficulté de résolution est désormais uniquement tournée vers l'estimation du potentiel d'échange-corrélation. Cette méthode a gagné en intérêt suite à la croissance exponentielle des moyens de calcul à partir des années 70, et les estimations des fonctionnelles d'échange-corrélation se sont perfectionnées avec le temps. L'avantage principal de ce modèle est qu'une fois la fonctionnelle fixée, la résolution du problème à N -corps est directe, s'inscrivant dans un procédé itératif de champ auto-cohérent similaire à la méthode de Hartree-Fock. Les détails sur le traitement des termes d'échange-corrélation, la notion de pseudopotentiel, ou la dépendance en température seront abordés dans le chapitre 4.

2.3.4 Méthodes *sans orbitales*

Outre les difficultés d'estimation de l'interaction d'échange-corrélation, nous verrons que la DFT a un champ d'application réservé à des températures peu élevées ($T < T_F$) et à un nombre d'atomes relativement faible. La complexité du problème augmente en loi cubique lorsque le nombre d'états quantiques considéré augmente, car les orbitales de Kohn-Sham ψ_i nécessitent d'être orthogonalisées. C'est pourquoi cette méthode n'est pas considérée

pour des hautes températures $T > T_F$, nécessitant un très grand nombre d'orbitales [23]. Dans le même temps, la DFT de Kohn-Sham nécessite un échantillonnage de la zone de Brillouin pour décrire les fonctions d'onde, ce qui augmente davantage le nombre d'orbitales à prendre en compte. La méthode de la DFT *sans orbitales* appliquée aux plasmas propose de pallier ces difficultés en introduisant la densité d'énergie cinétique, ouvrant la possibilité d'étudier des systèmes de plus grande taille, et plus chauds [24-26].

L'idée de cette méthode est de se débarrasser des termes faisant apparaître les orbitales de Kohn-Sham en les approximant, et de minimiser l'énergie du système par rapport à $n(\mathbf{r})$ de la même façon que dans les méthodes de Hartree-Fock et de la DFT de Kohn-Sham. Le principal terme où ces orbitales de Kohn-Sham apparaissent est le terme d'énergie cinétique des électrons indépendants \mathcal{T}_s . Un point de départ pour une première approximation de \mathcal{T}_s par une fonctionnelle de la densité est l'expression introduite par la méthode de Thomas-Fermi

$$\mathcal{T}_s^{\text{TF}}[n] = \frac{3\hbar^2}{10m_e}(3\pi^2)^{2/3} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3\mathbf{r}, \quad (2.25)$$

qui, bien que bonne première approximation pour des systèmes périodiques, échoue à décrire des systèmes atomiques et moléculaires, car nous supposons que la densité d'électrons varie peu. Cette approximation ne tient plus dans un environnement proche des noyaux atomiques. En 1935, von Weizsäcker (VW) propose de ré-exprimer cette densité d'énergie cinétique en partant de la propriété d'hermiticité de l'opérateur de gradient [27], et en l'appliquant sur la densité électronique de Hartree-Fock

$$\mathcal{T}_s^{\text{VW}} = \mathcal{T}_s^{\text{TF}}[n] + \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

Cette approximation permet de décrire la physique dans des environnements atomiques, ou moléculaires, même si sa précision se dégrade dans des systèmes à plus de deux électrons. Contrairement à l'erreur d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'erreur due à une mauvaise approximation de la fonctionnelle d'énergie cinétique peut être très élevée car l'énergie cinétique représente une part majoritaire de l'énergie totale. De multiples densités d'énergie cinétique furent construites par la suite pour assurer des prédictions d'énergie précises pour des systèmes finis [28-31].

Dans le cas spécifique de la DFT *sans orbitales*, les pseudopotentiels non locaux ne peuvent être utilisés car leurs opérateurs de projection associés doivent agir sur des fonctions d'onde, et ne peuvent être approximés analytiquement [32]. C'est pourquoi il est nécessaire de faire des approximations de localité, et de symétrie sphérique autour du noyau [33]. La notion de pseudopotentiel, ainsi que des termes locaux et non locaux associés est quasiment inhérente à la pratique de la DFT, et sera étudiée en détails dans le chapitre 4.

Plus récemment, l'utilisation de l'intelligence artificielle constitue l'une des pistes privilégiées dans la recherche, pour la détermination des fonctionnelles de la densité d'énergie cinétique [34, 35]. Ces proto-modèles traitent encore pour le moment majoritairement de problèmes simplifiés unidimensionnels, même si certaines découvertes récentes nous montrent que la recherche tend bien à décrire des systèmes tridimensionnels réels [36]. Bien que

2.4. Monte Carlo quantique et nouvelles méthodes

ces méthodes soient toujours en développement dans les années à venir, elles comportent inévitablement une partie empirique, qui n'exige pas nécessairement d'intuition physique, et qui nous éloigne inévitablement du caractère *ab initio* et fondamental de la DFT.

2.3.5 Couplage *ab initio* et dynamique moléculaire

La DFT dans l'*ansatz* de Kohn-Sham (KSDFT) permet de calculer toutes les propriétés d'un système statique telles que l'énergie, la pression, ou encore l'entropie. Mais il est aussi possible de calculer les forces qui s'exercent sur chaque ion, soit par le théorème de Hellmann-Feynman soit tout simplement en différenciant numériquement l'énergie. La dynamique moléculaire classique s'applique donc sur les ions, avec des forces qui résultent d'un calcul quantique, justifiant de l'appellation de dynamique moléculaire quantique (QMD), souvent utilisée. Toutes les techniques de la dynamique moléculaire classique sont applicables (thermostats, systèmes périodiques etc.).

Cette QMD à température finie est permise par l'utilisation de la fonctionnelle de Mermin [37] qui introduit les notions d'énergie libre et d'entropie. Dans sa conception première, telle qu'implémentée dans le code VASP [38], elle s'adresse à des systèmes comme les métaux liquides [39] dont la température est inférieure à l'électronvolt. L'idée d'utiliser la QMD pour décrire des plasmas de plusieurs dizaines d'électronvolts, est relativement récente et a été validée par la prédiction exacte de l'Hugoniot du deutérium en contradiction, à l'époque, avec les résultats expérimentaux, qui se sont avérés par la suite mal interprétés [40].

Bien sûr, les méthodes sans-orbitales se couplent aussi avec la dynamique moléculaire, sous le nom de « *orbital-free molecular dynamics* » (OFMD) et permettent ainsi de calculer des plasmas plus chauds et des mélanges, au-delà de la centaine d'eVs [41-43].

2.4 Monte Carlo quantique et nouvelles méthodes

Ces dernières années, un grand nombre de nouveaux modèles sont apparus pour traiter la matière dense et chaude (WDM).

Nous avons vu que la principale difficulté pour traiter un système à une température supérieure à la température de Fermi avec la KSDFT, venait du nombre croissant d'orbitales à traiter, rendant très difficiles, voire inaccessibles, les simulations au-delà du million de kelvins (~ 100 eV). Or si l'on aborde le système quantique par la matrice densité, la problématique s'inverse avec la température, comme nous le schématisons sur la figure 2.2. Autrement-dit, plus le système est chaud et plus cette matrice densité est localisée. Cette propriété appelée « *nearsightedness* » par W. Kohn [44], est exploitée dans les codes de Monte Carlo quantiques (PIMC), où les polymères qui décrivent les électrons sont d'autant plus localisés que la température est élevée. Malheureusement un nouveau problème apparaît pour les fermions, lié aux permutations et à la sommation de contributions de signes opposés. Ce problème et les différentes solutions pour le contourner (surfaces nodales, MC variationnel, etc.) font qu'il est impossible de faire des calculs pour des éléments au-delà de

la deuxième ligne du tableau périodique. Pour ces éléments, B. Militzer a produit une série de tables d'équations d'état [45], dites First-Principles Equation of State (FPEOS) obtenues en combinant des calculs QMD jusqu'à 100 eV avec des calculs PIMC au-delà.

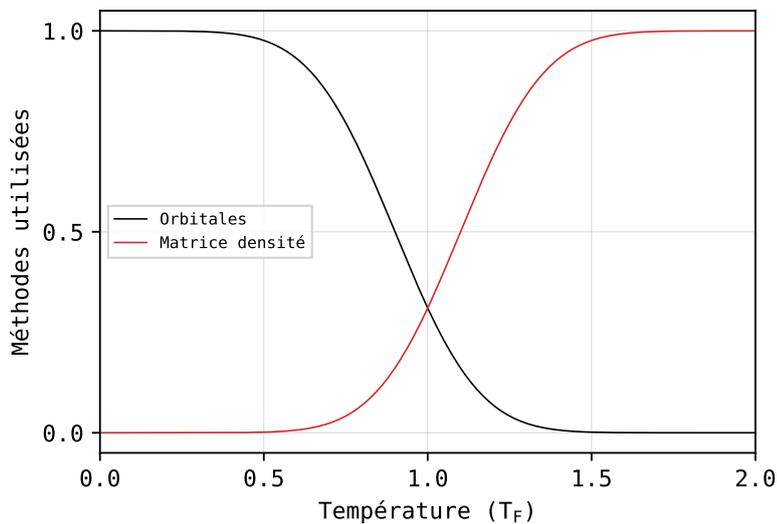


FIGURE 2.2 – Efficacité des différentes approches en fonction de la température.

Des méthodes d'estimation directes de la matrice densité sont aussi mises en œuvre dans les codes du type spectral quadrature (SQDFT) [52], ou encore combinées avec des méthodes avec orbitales [53].

Plus récemment, C. Starrett a adapté la méthode Korrington-Kohn-Rostocker (KKR) aux plasmas, dans une version dite de diffusion multiple pour introduire le désordre ionique. Cette méthode, basée sur une résolution multi-centres de la fonction de Green, ne nécessite pas l'introduction de pseudopotentiels et semble insensible à la température [55]. Rappelons qu'il existait déjà un code de diffusion multiple à la NASA : le code MECCA [54] dont les résultats ont été présentés au workshop de Rochester [59].

Nous citons également la méthode « *pseudo-atom molecular dynamics* » (PAMD) [56, 57] qui, partant d'un modèle du type atome moyen, permet de calculer un potentiel effectif entre atomes pour y appliquer une dynamique moléculaire classique. Cette méthode très économique a récemment été reprise par A. Ovechkin *et al.* [57].

Enfin, les méthodes de « *machine learning* » sont récemment apparues dans le domaine des plasmas denses pour s'affranchir des coûteux calculs *ab initio*. Les méthodes d'apprentissage profond permettent maintenant, à partir d'un certain nombre de simulations quantiques, de construire des potentiels numériques pour simuler de grands systèmes par une dynamique moléculaire classique [58].

2.5. Observables d'intérêt

Nom	Description	Auteurs	Références
QMD	Méthodes basées sur la KSDFD (ABINIT, Quantum ESPRESSO, VASP...)	Contributeurs multiples	[38, 46, 47]
PIMC	Monte Carlo quantique par intégrales de chemin	D. Ceperley, B. Militzer	[48]
FPEOS	Mixte entre QMD et PIMC	B. Militzer, F. Soubiran	[45]
OFMD	Dynamique moléculaire <i>sans orbitales</i>	J. Clérouin, L. Kazandjian	[49]
Ext. FPMD	Méthode de la dynamique moléculaire <i>ab initio</i> étendue	S. Zhang, A. Blanchet	[50, 51]
SQDFT	Matrice densité	P. Suryanarayana	[52]
Mixed	Mixte entre QMD and matrice densité	A. White	[53]
MECCA	Korringa-Kohn-Rostocker « <i>multiple scattering method</i> »	D. Johnson, C. Starrett	[54, 55]
PAMD	« <i>Pseudo-atom molecular dynamics</i> »	C. Starrett, A. Ovechkin	[56, 57]
DP	Méthodes d'apprentissage profond « <i>machine learning</i> »	Y. Zhang, J.-B. Maillet	[58]

TABLEAU 2.1 – Tableau récapitulatif des modèles 3D pour l'étude de la matière dense et chaude.

2.5 Observables d'intérêt

2.5.1 Grandeurs thermodynamiques

La construction d'une équation d'état s'accompagne de la détermination des fonctions d'état du système à partir du modèle utilisé. Ces fonctions sont dépendantes des variables d'état du système comme la température, le volume, la pression, la quantité de matière etc. Dans les modèles évoqués dans la section précédente, l'énergie interne U est calculée à partir des fonctions d'onde et des potentiels. Son expression change selon le modèle choisi (les termes d'échange et de corrélation, les effets de couplage spin-orbite, effets relativistes...). L'énergie libre est calculée à partir de l'énergie interne U , de l'entropie S , et de la température T

$$F = U - TS, \quad (2.27)$$

par dérivation du premier et du second principe de la thermodynamique. L'entropie thermodynamique, proposée par Ludwig Boltzmann dans les années 1870, consiste à exprimer la part d'énergie inutilisable pour l'obtention d'un travail. Pour un nombre W d'états microscopiques, l'entropie du système est exprimée par

$$S = k_B \ln W. \quad (2.28)$$

La dynamique moléculaire donne accès aux positions atomiques en fonction du temps, ce qui permet entre autres d'avoir accès à des grandeurs telles que la fonction de distribution de paires (PDF) qui décrit la variation de densité atomique en fonction de la distance, par rapport à une particule de référence. Elle est un bon indicateur de l'état d'un système car sa

forme varie en fonction de la température et de la densité. Elle est définie par la relation

$$g_{ab}(r) = \frac{V}{N_a N_b} \frac{1}{4\pi r^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_b} \delta(r_{ij} - r) \right\rangle, \quad (2.29)$$

où r_{ij} est la distance entre la particule i et j , N_a et N_b sont respectivement les nombres d'atomes du type a et b , et $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne statistique.

Un intérêt de la PDF est de pouvoir diagnostiquer l'état du système, afin de déterminer s'il s'agit d'un plasma très cinétique ou, au contraire, d'un liquide très corrélé. Comme nous nous intéressons à des systèmes à haute température, il sera toujours intéressant de comparer les PDF résultant du calcul avec celles du modèle OCP, qui sont tabulées. Nous représentons plusieurs PDF du modèle OCP pour différents paramètres de couplages sur la figure 2.3

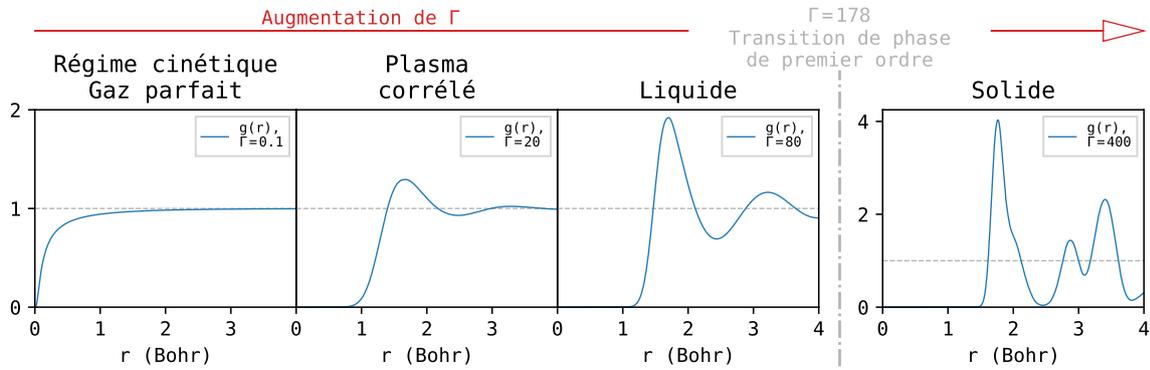


FIGURE 2.3 – Comportement de la fonction de distribution de paires du modèle OCP en fonction du paramètre de couplage Γ .

De récentes améliorations concernant la détermination des PDF ont été exposées par Rotenberg [60], réduisant la variance en prenant en compte les forces dans l'expression de $g_{ab}(r)$. Cette expression permet d'obtenir une distribution beaucoup plus lisse qu'avec (2.29), sans avoir besoin de prendre en compte des milliers de pas de dynamique moléculaire. La transformée de Fourier de la distribution de paires est reliée au facteur de structure statique qui fait intervenir le paramètre de couplage,

$$S(\omega) = 1 + 3\Gamma \int_0^{\infty} \text{sinc}(\omega r) [g(r) - 1] r^2 dr. \quad (2.30)$$

Ce facteur de structure statique peut être mesuré expérimentalement, comme récemment avec les expériences sur de l'étain choqué par un laser à l'ESRF [61].

2.5.2 Ionisation

Le modèle de l'atome moyen requiert notamment la valeur de l'énergie d'ionisation, correspondant à l'apport d'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome, donnant

2.5. Observables d'intérêt

lieu à la réaction d'ionisation. Pour un atome A,



L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène isolé dans son état fondamental correspond à la célèbre valeur de 13,6 eV. Dans un solide ou plus généralement lorsque l'on sort de la description de l'atome isolé, et que l'on considère plusieurs atomes en interaction, l'énergie accessible aux électrons n'est plus localisée. Les électrons ont accès à une gamme plus large d'énergie, appelée bande d'énergie. Ce comportement est illustré par la figure 2.4. Ce changement de spectre énergétique rend la définition d'ionisation beaucoup plus ambiguë que pour l'atome isolé.

En phase plasma ($T \geq 50$ eV), seules les interactions coulombiennes répulsives entre ions subsistent. On peut relier l'ionisation à la fonction de distribution de paires à travers la définition d'un OCP effectif [62-65].

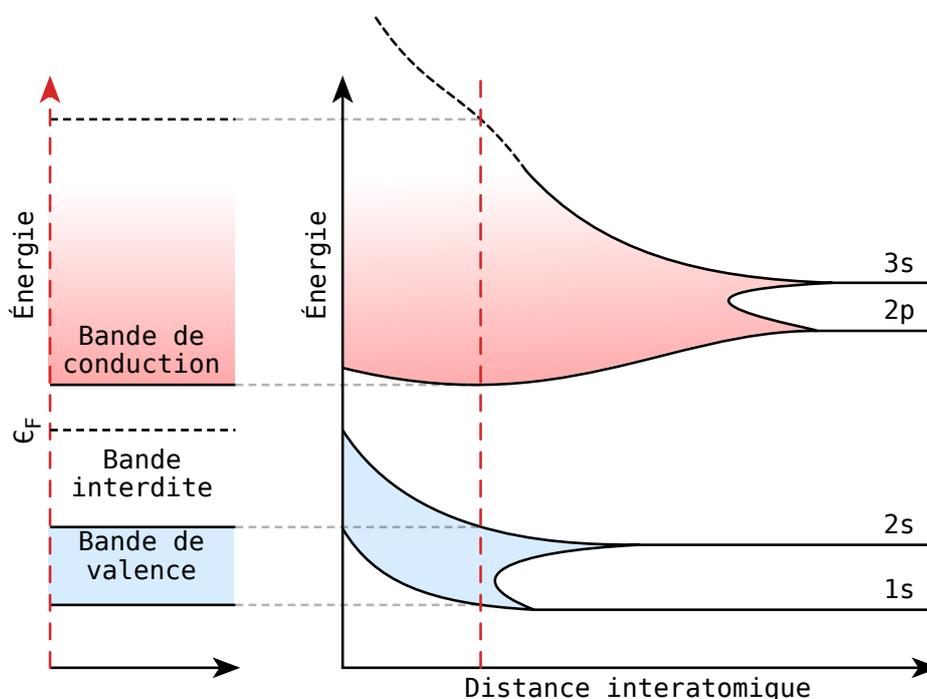


FIGURE 2.4 – Niveaux ou bandes d'énergie accessibles aux électrons en fonction de la distance interatomique. En lisant la figure de droite à gauche, nous retrouvons les niveaux d'énergie accessibles dans le cas d'un atome isolé. Lorsque deux atomes se rapprochent l'un de l'autre, les orbitales électroniques se mélangent, et les niveaux d'énergie deviennent des bandes d'énergie accessibles, et des bandes d'énergie interdites [66]. À gauche, une tranche à distance interatomique fixée, décrite par la ligne en pointillés rouges, est représentée. Une bande d'énergie interdite se trouve entre la bande de valence et la bande de conduction séparées par l'énergie de Fermi ϵ_F (ce qui implique que le matériau est qualifié d'isolant).

2.5.3 Propriétés de transport

Propriétés ioniques

Les relations de Green-Kubo établissent un lien entre une propriété de transport et les fluctuations temporelles de la grandeur conjuguée. Par exemple, le coefficient d'auto-diffusion qui exprime l'écart quadratique en fonction du temps (relation d'Einstein) peut se calculer par l'intégrale de l'auto-corrélation des vitesses. Il en est de même pour la viscosité. Ces relations, qui permettent d'accéder aux propriétés de transport ioniques, sont intimement liées à la dynamique moléculaire.

Les équations non linéaires de Navier-Stokes nécessitent l'introduction de la viscosité de volume ζ , ainsi que de la viscosité dynamique η . Généralement, $\zeta \ll \eta$ [67], ce qui implique que nous associons le nom de viscosité à η . Cette grandeur peut être influencée par la nature du milieu (matériau lourd ou léger, mélange...), mais aussi par la température ou la densité. Dans les codes de dynamique moléculaire, elle est calculée à partir des éléments non diagonaux du tenseur des contraintes [68]. L'expression de la viscosité fait apparaître le produit entre les contributions cinétique moyenne et potentielle moyenne, ce qui implique que la contribution à la viscosité sera principalement cinétique pour des atomes légers, contrairement aux éléments lourds où la contribution potentielle sera majoritaire. L'étude des propriétés de transport telles que la viscosité, le coefficient d'auto-diffusion ou de diffusion mutuelle pour différentes densités, températures, ainsi que pour différents mélanges et différents modèles est un sujet de recherche actif aujourd'hui [41-43, 68, 69].

Propriétés électroniques

Dans les systèmes ionisés, la composante électronique joue un rôle majeur dans le transport de chaleur. La conductivité thermique κ est un moyen de mesure de l'efficacité du transfert de chaleur dans un matériau. Il peut être écrit macroscopiquement sous la forme

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t A} = -\kappa \frac{\Delta T}{\delta x}, \quad (2.32)$$

où le rapport de droite correspond au gradient de température, et le terme de gauche correspond au flux de chaleur par unité de surface. Dans la phase plasma, on a pu calculer de manière totalement *ab initio* la conductivité thermique de l'hydrogène pour des densités relevant de la fusion inertielle (de 50 à 200 g/cc) [70].

Analogiquement à la conductivité thermique, la conductivité électrique mesure l'efficacité du transfert d'électrons dans un matériau. Une expression empirique a été formulée sous le nom de Loi de Pouillet pour le cas macroscopique et classique, mais c'est en 1957 que la détermination quantique de cette valeur a été présentée par Kubo et Greenwood [71, 72]. La partie réelle de la conductivité peut s'exprimer dans le cas non relativiste comme

$$\sigma_{\Re}(\omega) = \frac{2\pi}{V} \sum_n \sum_m \frac{\Delta f_{mn}}{\Delta \epsilon_{mn}} \langle \Psi_{\mathbf{k},n} | \nabla | \Psi_{\mathbf{k},m} \rangle \langle \Psi_{\mathbf{k},m} | \nabla | \Psi_{\mathbf{k},n} \rangle \delta(\Delta \epsilon_{mn} - \omega), \quad (2.33)$$

2.5. Observables d'intérêt

où n et m parcourent les bandes, $|\Psi_{\mathbf{k},i}\rangle$ correspond à l'état au point \mathbf{k} et à la bande i , et Δf_{mn} et $\Delta \epsilon_{mn}$ sont respectivement la différence entre les occupations et la différence entre les valeurs propres de la bande m et de la bande n . Depuis, cette formulation a été implémentée dans les codes de DFT pour la détermination de la conductivité électrique ainsi que de la conductivité thermique [70, 73, 74]. Elle est également utilisée dans les codes d'atome moyen [75-77].

Nous insistons sur le fait que les propriétés électroniques comme la conductivité thermique, la conductivité électrique ou encore la réflectivité sont obtenues par la relation de Kubo-Greenwood qui nécessite explicitement les orbitales électroniques. Ces propriétés ne sont pas accessibles aux méthodes *sans orbitales*. Seule la conductivité statique (DC), à $\omega = 0$ est accessible par la formulation de Ziman [78]. Les mesures de conductivité sont généralement obtenues expérimentalement par des mesures de réflectivité. Il existe quelques mesures directes pour des températures de l'ordre de l'eV sur des fils explosés [79], qui ont pu être comparées avec des simulations *ab initio*.

Bien que les orbitales électroniques de Kohn-Sham, dont on précisera le développement dans le chapitre 4, ne correspondent pas strictement aux vraies fonctions d'ondes du problème quantique à N -corps, nous pouvons les utiliser en tant que telles dans certains cas. En particulier, lorsque l'on calcule des sections de diffusion élastique, nous pouvons utiliser la règle d'or de Fermi³, et obtenir les conductivités électrique et thermique. Les coefficients \mathcal{L}_{ij} sont définis dans la notation d'Onsager par

$$\mathcal{L}_{ij} = \frac{(-1)^{i+j}}{V} \lim_{\Delta\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) \sum_{l,l',\alpha} \frac{f(\epsilon_{l'}^{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_l^{\mathbf{k}})}{\epsilon_{l'}^{\mathbf{k}} - \epsilon_l^{\mathbf{k}}} (\epsilon_{l'}^{\mathbf{k}} - \mu)^{i-1} (\epsilon_l^{\mathbf{k}} - \mu)^{j-1} \times |\langle \psi_{l'}^{\mathbf{k}} | v_{\alpha} | \psi_l^{\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{l'}^{\mathbf{k}} - \epsilon_l^{\mathbf{k}} - \Delta\epsilon) \quad (2.34)$$

Nous en déduisons les coefficients de transport électronique, donnés par

$$\sigma = \mathcal{L}_{11}, \quad (2.35)$$

pour la conductivité électrique, et par

$$\kappa = \frac{1}{T} \left(\mathcal{L}_{22} - \frac{\mathcal{L}_{12} \times \mathcal{L}_{21}}{\mathcal{L}_{11}} \right), \quad (2.36)$$

pour la conductivité thermique [80, 81]. Nous précisons que ces quantités sont connues en fréquence, et que nous devons donc prendre la limite à la fréquence nulle pour obtenir les grandeurs statiques correspondantes.

2.5.4 Relations de Rankine-Hugoniot

Lors de la propagation d'une onde de choc dans la matière, les milieux précédent et suivant l'interface sont liés par les lois de conservation de la masse, de la quantité de

3. La règle d'or de Fermi permet de calculer la probabilité de transition d'un état propre au *continuum* d'états propres, à partir d'une faible perturbation.

mouvement, et de l'énergie. Ces trois conditions mènent respectivement au système à trois équations thermodynamiques suivant :

$$1 - \frac{\rho_0}{\rho_1} = \frac{u_p}{u_s}, \quad (2.37)$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0 u_s u_p, \quad (2.38)$$

$$U_1 - U_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) (P_0 + P_1), \quad (2.39)$$

où u_s est la vitesse caractéristique de choc et u_p est la vitesse de la particule dans la région compressée, P la pression, ρ la densité de particules, et U l'énergie interne. Les indices 0 et 1 sont respectivement les états initial et final. L'état initial (le pôle de l'Hugoniot) est donné par les conditions expérimentales qui imposent une pression et une densité initiale, au repos. Afin de comparer les modèles physiques à l'expérience, ces conditions initiales sont transcrites lors des simulations. Seule l'énergie interne initiale absolue U_0 n'est pas connue dans les conditions initiales, et doit être calculée lors des simulations de chocs, en faisant une première simulation dans l'état initial. Nous traçons ensuite la courbe d'Hugoniot qui satisfait ces équations sur une grille représentant pression en fonction de la compression. Chaque matériau a une courbe d'Hugoniot différente, qui varie en fonction des propriétés du matériau, numéro atomique, structure électronique etc.

À très haute pression, on peut montrer que pour tout matériau, $\rho/\rho_0 \rightarrow 4$, si on néglige les effets radiatifs et relativistes [82].

2.5.5 Expérimentations

Outre les problèmes complexes rencontrés pour la simulation de la matière sous conditions extrêmes, les conditions de haute température et de haute pression dans des systèmes à l'équilibre sont très difficiles à atteindre expérimentalement. Il est cependant possible de créer des chocs permettant ainsi d'atteindre de très hautes pressions au niveau du front. La technique la plus courante pour créer des chocs consiste à utiliser un laser de très haute puissance. L'impulsion est envoyée sur un matériau ablateur, qui engendre un choc par sa détente, et se transmet au matériau étudié. En face arrière, un interféromètre de mesure de la vitesse pour tout réflecteur (VISAR) est dirigé afin de mesurer les vitesses de choc, et ainsi d'en déduire, par les relations de Rankine-Hugoniot, la pression et la densité au niveau du front de choc [83]. La température peut être estimée en utilisant un pyromètre optique [84], mais elle n'est pas indispensable aux relations de Rankine-Hugoniot. Plus les pressions visées sont extrêmes, plus l'incertitude des mesures sur la température est élevée, ce qui rend la construction de la courbe d'Hugoniot très compliquée pour des pressions allant à plusieurs centaines de mégabar voire jusqu'au gigabar. Les travaux théoriques et expérimentaux travaillent alors ensemble pour déduire le domaine le plus pertinent à explorer.

C'est l'architecture des cibles qui va permettre de varier le type de choc (simples, doubles, multiples), ou même de créer des rampes de pression. Un dispositif d'enclume à cellule de

diamant adapté a permis d'étudier des cibles pré-comprimées d'hydrogène et d'hélium en changeant le pôle de l'Hugoniot [85].

2.6 Domaines de validité restreints

La simulation de la matière allant de la physique atomique aux plasmas denses reste aujourd'hui extrêmement partitionnée par des modèles aux domaines de validité restreints. La théorie de la fonctionnelle de la densité caractérise usuellement la structure électronique d'un milieu cristallin fixe à température nulle, mais est également utilisée pour étudier le spectre de phonons pour des températures en dessous de quelques milliers de kelvins. Lorsque la densité et la température se trouvent dans le domaine de la matière dense et chaude, les principales difficultés techniques se traduisent très vite par des temps de calcul exorbitants. Ce milieu est assurément la partie la plus complexe d'une équation d'état car elle fait intervenir toutes sortes d'interactions. Il est impossible d'envisager de décrire correctement ce milieu sans prendre en compte les effets quantiques, mais il faut également ajouter à cela la prédominance du terme cinétique, qui complexifie beaucoup les calculs des méthodes quantiques traditionnelles. En plus de la DFT, d'autres modèles entrent alors ici en compte pour simuler la matière dans cette zone d'intérêt, les méthodes d'intégrales de chemin en Monte Carlo quantique, et les méthodes d'atome moyen sont aujourd'hui des sujets très discutés parmi la communauté scientifique. Pour des conditions de température et de pression extrêmes, les méthodes *sans orbitales* et les méthodes basées sur le gaz d'électrons libres permettent d'obtenir des résultats très rapidement. Cependant, l'absence de la fonction d'onde implique une perte d'informations sur la structure électronique, et donc l'impossibilité de déduire certaines propriétés de transport de la même façon qu'en DFT. De plus, la référence d'énergie n'est pas accessible aux méthodes ne s'appliquant pas à la matière condensée, donnant une dimension moins fondamentale que les méthodes *ab initio* pour le calcul des équations d'état, car il est nécessaire d'utiliser des méthodes de recouvrement de courbes (appelées méthodes de *bootstrapping*) pour obtenir une équation d'état continue dans tous les domaines [86].

Ces différentes difficultés justifient le développement d'une modélisation unifiée de la matière condensée aux plasmas, valide pour les faibles comme pour les très hautes températures. Cette méthode vise à avoir l'accès aux fonctions d'onde dans tous les domaines, ainsi qu'à la référence d'énergie. Le temps de calcul doit également être stable lorsque la température augmente, de sorte à rendre le domaine plasma accessible à la plupart des supercalculateurs dans un temps raisonnable. Le seul moyen d'obtenir une référence d'énergie suffisamment précise est de baser ce modèle sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Avant d'en revoir les fondements, il est nécessaire d'introduire le gaz d'électrons, modélisant idéalement le comportement quantique des particules obéissant à la statistique de Fermi-Dirac.

Références

- [4] W. L. SLATTERY et al. « Improved equation of state for the classical one-component plasma ». Dans : *Physical Review A* 21.6 (1^{er} juin 1980), p. 2087-2095.
- [5] J. -P. HANSEN et al. « Statistical mechanics of dense ionized matter. III. Dynamical properties of the classical one-component plasma ». Dans : *Physical Review A* 11.3 (1^{er} mars 1975), p. 1025-1039.
- [6] Jérôme DALIGAULT. « Diffusion in Ionic Mixtures across Coupling Regimes ». Dans : *Physical Review Letters* 108.22 (31 mai 2012), p. 225004.
- [7] Jean-Pierre HANSEN et Ian R. McDONALD. *Theory of simple liquids*. 3rd ed. OCLC: ocm62290613. Amsterdam ; Boston : Elsevier / Academic Press, 2007. 416 p.
- [8] D. LEVESQUE et J. P. HANSEN. « The origin of computational statistical mechanics in France ». Dans : *The European Physical Journal H* 44.1 (fév. 2019), p. 37-46.
- [9] Werner KRAUTH. « Introduction To Monte Carlo Algorithms ». Dans : *arXiv* (14 nov. 2006).
- [10] Nicholas METROPOLIS et al. « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 21.6 (juin 1953), p. 1087-1092.
- [11] Leonhard EULER. *Institutiones calculi integralis*. T. 4. 1794.
- [12] J.C. BUTCHER. « A history of Runge-Kutta methods ». Dans : *Applied Numerical Mathematics* 20.3 (mars 1996), p. 247-260.
- [13] Loup VERLET. « Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules ». Dans : *Physical Review* 159.1 (5 juill. 1967), p. 98-103.
- [14] Shuichi NOSÉ. « A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 81.1 (juill. 1984), p. 511-519.
- [15] Fei ZHANG. « Operator-splitting integrators for constant-temperature molecular dynamics ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 106.14 (8 avr. 1997), p. 6102-6106.
- [16] Peter MINARY et al. « Algorithms and novel applications based on the isokinetic ensemble. I. Biophysical and path integral molecular dynamics ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 118.6 (2003), p. 2510.
- [17] M. BORN et R. OPPENHEIMER. « Zur Quantentheorie der Molekeln ». Dans : *Annalen der Physik* 389.20 (1927), p. 457-484.
- [18] Eric CANCÈS et Claude LE BRIS. « On the convergence of SCF algorithms for the Hartree-Fock equations ». Dans : *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis* 34.4 (juill. 2000), p. 749-774.

- [19] Marcel GRIESEMER et Fabian HANTSCH. « Unique Solutions to Hartree–Fock Equations for Closed Shell Atoms ». Dans : *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 203.3 (mars 2012), p. 883-900.
- [20] Antoine LEVITT. « Convergence of gradient-based algorithms for the Hartree-Fock equations ». Dans : *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis* 46.6 (nov. 2012), p. 1321-1336.
- [21] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». Dans : *Physical Review* 136.3 (9 nov. 1964), B864-B871.
- [22] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». Dans : *Physical Review* 140.4 (15 nov. 1965), A1133-A1138.
- [23] A. BLANCHET et al. « Requirements for very high temperature Kohn–Sham DFT simulations and how to bypass them ». Dans : *Physics of Plasmas* 27.12 (déc. 2020), p. 122706.
- [24] F. LAMBERT et al. « Properties of Hot Dense Plasmas by Orbital-Free Molecular Dynamics ». Dans : *Contributions to Plasma Physics* 47.4 (juill. 2007), p. 272-280.
- [25] G. ZÉRAH et al. « Thomas-Fermi molecular-dynamics, linear screening, and mean-field theories of plasmas ». Dans : *Physical Review Letters* 69.3 (20 juill. 1992), p. 446-449.
- [26] J.-F. DANIEL et al. « Equation of state of dense plasmas: Orbital-free molecular dynamics as the limit of quantum molecular dynamics for high- Z elements ». Dans : *Physics of Plasmas* 21.10 (oct. 2014), p. 102701.
- [27] C. F. v. WEIZSÄCKER. « Zur Theorie der Kernmassen ». Dans : *Zeitschrift für Physik* 96.7 (juill. 1935), p. 431-458.
- [28] P. K. ACHARYA et al. « An atomic kinetic energy functional with full Weizsacker correction ». Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 77.12 (1^{er} déc. 1980), p. 6978-6982.
- [29] T. WESOŁOWSKI et A. WARSHEL. « Ab Initio Free Energy Perturbation Calculations of Solvation Free Energy Using the Frozen Density Functional Approach ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 98.20 (mai 1994), p. 5183-5187.
- [30] P. GARCÍA-GONZÁLEZ et al. « Kinetic-energy density functional: Atoms and shell structure ». Dans : *Physical Review A* 54.3 (1^{er} sept. 1996), p. 1897-1905.
- [31] Nicholas CHOLY et Efthimios KAXIRAS. « Kinetic energy density functionals for non-periodic systems ». Dans : *Solid State Communications* 121.5 (fév. 2002), p. 281-286.
- [32] Vincent L. LIGNÈRES et Emily A. CARTER. « An Introduction to Orbital-Free Density Functional Theory ». Dans : *Handbook of Materials Modeling*. Sous la dir. de Sidney YIP. Dordrecht : Springer Netherlands, 2005, p. 137-148.

- [33] S WATSON et al. « *Ab initio* pseudopotentials for orbital-free density functionals ». Dans : *Europhysics Letters (EPL)* 41.1 (1^{er} jan. 1998), p. 37-42.
- [34] John C. SNYDER et al. « Finding Density Functionals with Machine Learning ». Dans : *Physical Review Letters* 108.25 (19 juin 2012), p. 253002.
- [35] Ralf MEYER et al. « Machine Learning Approaches toward Orbital-free Density Functional Theory: Simultaneous Training on the Kinetic Energy Density Functional and Its Functional Derivative ». Dans : *Journal of Chemical Theory and Computation* 16.9 (8 sept. 2020), p. 5685-5694.
- [36] Yi ZHOU et al. « Toward the Exact Exchange–Correlation Potential: A Three-Dimensional Convolutional Neural Network Construct ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.22 (21 nov. 2019), p. 7264-7269.
- [37] N. David MERMIN. « Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas ». Dans : *Physical Review* 137.5 (1^{er} mars 1965), A1441-A1443.
- [38] Jürgen HAFNER. « *Ab-initio* simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond ». Dans : *Journal of Computational Chemistry* 29.13 (oct. 2008), p. 2044-2078.
- [39] G. KRESSE et J. HAFNER. « *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals ». Dans : *Physical Review B* 47.1 (1^{er} jan. 1993), p. 558-561.
- [40] Jean CLÉROUIN et al. « The advent of *ab initio* simulations of dense plasmas ». Dans : *Contributions to Plasma Physics* 61.10 (nov. 2021).
- [41] Christopher TICKNOR et al. « Transport properties of an asymmetric mixture in the dense plasma regime ». Dans : *Physical Review E* 93.6 (23 juin 2016), p. 063208.
- [42] Alexander J. WHITE et al. « Correlation and transport properties for mixtures at constant pressure and temperature ». Dans : *Physical Review E* 95.6 (2 juin 2017), p. 063202.
- [43] Jean CLÉROUIN et al. « Static and dynamic properties of multi-ionic plasma mixtures ». Dans : *Physical Review E* 101.3 (18 mars 2020), p. 033207.
- [44] E. PRODAN et W. KOHN. « Nearsightedness of electronic matter ». Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102.33 (16 août 2005), p. 11635-11638.
- [45] Burkhard MILITZER et al. « First-principles equation of state database for warm dense matter computation ». Dans : *Physical Review E* 103.1 (7 jan. 2021), p. 013203.
- [46] Xavier GONZE et al. « The ABINIT project: Impact, environment and recent developments ». Dans : *Computer Physics Communications* 248 (mars 2020), p. 107042.
- [47] Paolo GIANNOZZI et al. « QUANTUM ESPRESSO toward the exascale ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 152.15 (21 avr. 2020), p. 154105.
- [48] Burkhard MILITZER et Kevin P. DRIVER. « Development of Path Integral Monte Carlo Simulations with Localized Nodal Surfaces for Second-Row Elements ». Dans : *Physical Review Letters* 115.17 (22 oct. 2015), p. 176403.

- [49] Tomasz A. WESOŁOWSKI et Yan Alexander WANG, éd. *Recent progress in orbital-free density functional theory*. Recent advances in computational chemistry 6. New Jersey : World Scientific, 2013. 451 p.
- [50] Shen ZHANG et al. « Extended application of Kohn-Sham first-principles molecular dynamics method with plane wave approximation at high energy—From cold materials to hot dense plasmas ». Dans : *Physics of Plasmas* 23.4 (avr. 2016), p. 042707.
- [51] A. BLANCHET et al. « Extended first-principles molecular dynamics model for high temperature simulations in the Abinit code: Application to warm dense aluminum ». Dans : *Computer Physics Communications* (nov. 2021), p. 108215.
- [52] Phanish SURYANARAYANA et al. « SQDFT: Spectral Quadrature method for large-scale parallel $O(N)$ Kohn–Sham calculations at high temperature ». Dans : *Computer Physics Communications* 224 (mars 2018), p. 288-298.
- [53] A. J. WHITE et L. A. COLLINS. « Fast and Universal Kohn-Sham Density Functional Theory Algorithm for Warm Dense Matter to Hot Dense Plasma ». Dans : *Physical Review Letters* 125.5 (31 juill. 2020), p. 055002.
- [54] B.G. WILSON et al. « Multi-center electronic structure calculations for plasma equation of state ». Dans : *High Energy Density Physics* 7.2 (juin 2011), p. 61-70.
- [55] C. E. STARRETT et N. SHAFFER. « Multiple scattering theory for dense plasmas ». Dans : *Physical Review E* 102.4 (19 oct. 2020), p. 043211.
- [56] C. E. STARRETT et D. SAUMON. « Equation of state of dense plasmas with pseudoatom molecular dynamics ». Dans : *Physical Review E* 93.6 (14 juin 2016), p. 063206.
- [57] A. A. OVECHKIN et al. « Equation of state modeling with pseudoatom molecular dynamics ». Dans : *Physical Review E* 103.5 (14 mai 2021), p. 053206.
- [58] Yuzhi ZHANG et al. « Warm dense matter simulation via electron temperature dependent deep potential molecular dynamics ». Dans : *Physics of Plasmas* 27.12 (déc. 2020), p. 122704.
- [59] J.A. GAFFNEY et al. « A Review of Equation-of-State Models for Inertial Confinement Fusion Materials ». Dans : *High Energy Density Physics* 28 (sept. 2018), p. 7-24.
- [60] Benjamin ROTENBERG. « Use the force! Reduced variance estimators for densities, radial distribution functions, and local mobilities in molecular simulations ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 153.15 (21 oct. 2020), p. 150902.
- [61] R. BRIGGS et al. « Observation of the shock-induced beta-Sn to b.c.t.-Sn transition using time-resolved X-ray diffraction ». Dans : *Journal of Synchrotron Radiation* 26.1 (1^{er} jan. 2019), p. 96-101.
- [62] Jean CLÉROUIN et al. « Behavior of the coupling parameter under isochoric heating in a high- Z plasma ». Dans : *Physical Review E* 87.6 (14 juin 2013), p. 061101.

- [63] Zhao-Qi WANG et al. « Benchmarking the effective one-component plasma model for warm dense neon and krypton within quantum molecular dynamics simulation ». Dans : *Physical Review E* 101.2 (4 fév. 2020), p. 023302.
- [64] Augustin BLANCHET et al. « Extended first-principles molecular dynamics simulations of hot dense boron: equation of state and ionization ». Dans : *Contributions to Plasma Physics* (2022).
- [65] Augustin BLANCHET et Jean CLÉROUIN. « On the ionization of hot dense matter ». Dans : *Physical Review E* (2022).
- [66] G. MASSACRIER et al. « Reconciling ionization energies and band gaps of warm dense matter derived with *ab initio* simulations and average atom models ». Dans : *Physical Review Research* 3.2 (8 avr. 2021), p. 023026.
- [67] B. BERNU et P. VIEILLEFOSSE. « Transport coefficients of the classical one-component plasma ». Dans : *Physical Review A* 18.5 (1^{er} nov. 1978), p. 2345-2355.
- [68] L. BURAKOVSKY et al. « Transport properties of lithium hydride at extreme conditions from orbital-free molecular dynamics ». Dans : *Physical Review E* 87.2 (13 fév. 2013), p. 023104.
- [69] Philippe ARNAULT. « Modeling viscosity and diffusion of plasma for pure elements and multicomponent mixtures from weakly to strongly coupled regimes ». Dans : *High Energy Density Physics* 9.4 (déc. 2013), p. 711-721.
- [70] Vanina RECOULES et al. « *Ab Initio* Determination of Thermal Conductivity of Dense Hydrogen Plasmas ». Dans : *Physical Review Letters* 102.7 (20 fév. 2009), p. 075002.
- [71] Ryogo KUBO. « Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems ». Dans : *Journal of the Physical Society of Japan* 12.6 (juin 1957), p. 570-586.
- [72] D A GREENWOOD. « The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals ». Dans : *Proceedings of the Physical Society* 71.4 (1^{er} avr. 1958), p. 585-596.
- [73] Vanina RECOULES et Jean-Paul CROCOMBETTE. « *Ab initio* determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum ». Dans : *Physical Review B* 72.10 (8 sept. 2005), p. 104202.
- [74] L. CALDERÍN et al. « Kubo–Greenwood electrical conductivity formulation and implementation for projector augmented wave datasets ». Dans : *Computer Physics Communications* 221 (déc. 2017), p. 118-142.
- [75] M. P. DESJARLAIS et al. « Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids ». Dans : *Physical Review E* 66.2 (26 août 2002), p. 025401.

- [76] W.R. JOHNSON et al. « Optical properties of plasmas based on an average-atom model ». Dans : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 99.1 (mai 2006), p. 327-340.
- [77] C.E. STARRETT. « Kubo–Greenwood approach to conductivity in dense plasmas with average atom models ». Dans : *High Energy Density Physics* 19 (juin 2016), p. 58-64.
- [78] E M APFELBAUM. « The calculation of electronic transport coefficients of metals in the process of transition from liquid to plasma ». Dans : *Journal of Physics A: Mathematical and General* 39.17 (28 avr. 2006), p. 4407-4410.
- [79] J. CLÉROUIN et al. « A database for equations of state and resistivities measurements in the warm dense matter regime ». Dans : *Physics of Plasmas* 19.8 (août 2012), p. 082702.
- [80] S. MAZEVET et al. « Calculations of the transport properties within the PAW formalism ». Dans : *High Energy Density Physics* 6.1 (jan. 2010), p. 84-88.
- [81] Flavien LAMBERT et al. « On the transport coefficients of hydrogen in the inertial confinement fusion regime ». Dans : *Physics of Plasmas* 18.5 (mai 2011), p. 056306.
- [82] Boris Yakovlevich ZEL’DOVICH et Yuri P. RAIZER. *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. Reprod. Mineola, N.Y : Dover Publications, 2002.
- [83] P. M. CELLIERS et al. « Insulator-to-Conducting Transition in Dense Fluid Helium ». Dans : *Physical Review Letters* 104.18 (5 mai 2010), p. 184503.
- [84] J. E. MILLER et al. « Streaked optical pyrometer system for laser-driven shock-wave experiments on OMEGA ». Dans : *Review of Scientific Instruments* 78.3 (mars 2007), p. 034903.
- [85] Stephanie BRYGOO et al. « Analysis of laser shock experiments on precompressed samples using a quartz reference and application to warm dense hydrogen and helium ». Dans : *Journal of Applied Physics* 118.19 (21 nov. 2015), p. 195901.
- [86] Daniel SHEPPARD et al. « Combining Kohn-Sham and orbital-free density-functional theory for Hugoniot calculations to extreme pressures ». Dans : *Physical Review E* 90.6 (22 déc. 2014), p. 063314.

— Chapitre 3 —

Gaz d'électrons

Sommaire

3.1	Statistique de Fermi-Dirac	35
3.1.1	Distribution de Fermi-Dirac	36
3.1.2	Énergie de Fermi et potentiel chimique	37
3.2	Modèle du gaz de Fermi	38
3.2.1	Densité d'états d'une particule libre	38
3.2.2	Énergie de Fermi et potentiel chimique	40
3.2.3	Thermodynamique	41
3.2.4	Limites classiques	42
3.3	Orbitales et occupation	45
3.3.1	Description en nombre d'orbitales	45
3.3.2	Nombre d'orbitales par occupation	46
3.4	Modèle du gaz d'électrons homogène	48
3.4.1	Paradigme	48
3.4.2	Approximation de Hartree-Fock	48

3.1 Statistique de Fermi-Dirac

LES fonctions d'onde qui décrivent les électrons, ou plus généralement les fermions, particules de spin demi-entier, sont antisymétriques sous l'opération de permutation de 2 particules indiscernables (1, 2)

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1) \quad (3.1)$$

Cette propriété, nommée « *principe d'exclusion de Pauli* », et formulée par Wolfgang Pauli en 1925, a pour conséquence que deux fermions ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique. Nous pouvons reformuler cette propriété en énonçant que les deux ensembles de nombres quantiques associés aux deux fermions sont nécessairement distincts. Si deux électrons se trouvent dans une même orbitale (n, l, m_l) identifiée par la couche, ou nombre quantique principal n , le nombre quantique azimutal l , et le nombre quantique magnétique m_l , alors ils possèdent nécessairement un nombre de spin m_s différent (+1/2 ou -1/2 pour les électrons). Cette propriété fondamentale a donné naissance à la statistique de Fermi-Dirac (FD) qui désigne la statistique de fermions indiscernables à l'équilibre thermodynamique.

3.1.1 Distribution de Fermi-Dirac

La statistique d'un gaz de fermions peut se dériver à partir de différents ensembles statistiques. Par exemple, dans l'ensemble grand-canonique (μ, V, T) , la fonction de partition d'une orbitale i s'écrit,

$$Z_i = \sum_{N=0}^1 e^{-\beta N(\epsilon_i - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}, \quad (3.2)$$

où ϵ_i est l'énergie de l'orbitale i , et où la somme sur les micro-états se limite à deux termes à cause du principe d'exclusion de Pauli ; soit le micro-état est occupé par une particule $N = 1$, ou bien il est vide $N = 0$. Cette définition impose la forme de la fonction de distribution de Fermi-Dirac qui caractérise le nombre moyen de particules qui occupent l'orbitale i à l'équilibre thermodynamique

$$f_i = f(\epsilon_i) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_i} \left(\frac{\partial Z_i}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}. \quad (3.3)$$

Nous déduisons les grandeurs thermodynamiques à partir du grand potentiel thermodynamique

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -pV, \quad (3.4)$$

qui se retrouve à partir de la fonction de partition grand-canonique $\mathcal{Z} = \prod_j Z_j$.

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \prod_j Z_j = -\frac{1}{\beta} \sum_j \ln (1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}). \quad (3.5)$$

Nous dérivons les valeurs du nombre de particules, de l'énergie interne, de la pression et de l'entropie à partir de la relation (3.4)

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} = \sum_j f_j, \quad (3.6)$$

$$E = \left(\frac{\partial \beta \Omega}{\partial \beta} \right)_{V,\mu} = \sum_j \frac{\epsilon_j}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} = \sum_j f_j \epsilon_j, \quad (3.7)$$

$$pV = -\Omega = \frac{1}{\beta} \sum_j \ln (1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}), \quad (3.8)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} = -k_B \sum_j [f_j \ln(f_j) + (1 - f_j) \ln(1 - f_j)] \quad (3.9)$$

Le nombre total de fermions N s'exprime comme la somme des occupations de chaque orbitale. Nous obtenons une relation similaire pour l'énergie qui s'exprime comme la somme des énergies des orbitales, pondérées par leur occupation moyenne. L'expression de l'entropie pour les électrons s'exprime également à l'aide de la fonction de distribution.

3.1.2 Énergie de Fermi et potentiel chimique

L'énergie de Fermi ϵ_F correspond à l'énergie du dernier état occupé par des électrons à température nulle. Comme nous le remarquons sur la figure 3.1, il est confondu avec le potentiel chimique, parfois appelé niveau de Fermi. À température finie, cette dernière affirmation n'est plus exacte car le potentiel chimique se décale dans le spectre énergétique par rapport à sa valeur d'origine. Nous parlerons par la suite de potentiel chimique, au sens défini par la thermodynamique, et non de niveau de Fermi pour éviter la confusion avec l'énergie de Fermi. Nous définissons la température de Fermi par la relation $k_B T_F \equiv \epsilon_F$. Nous utiliserons le rapport entre la température et le potentiel chimique pour parler de basse température $T/T_F \ll 1$ ou de haute température $T/T_F \gg 1$.

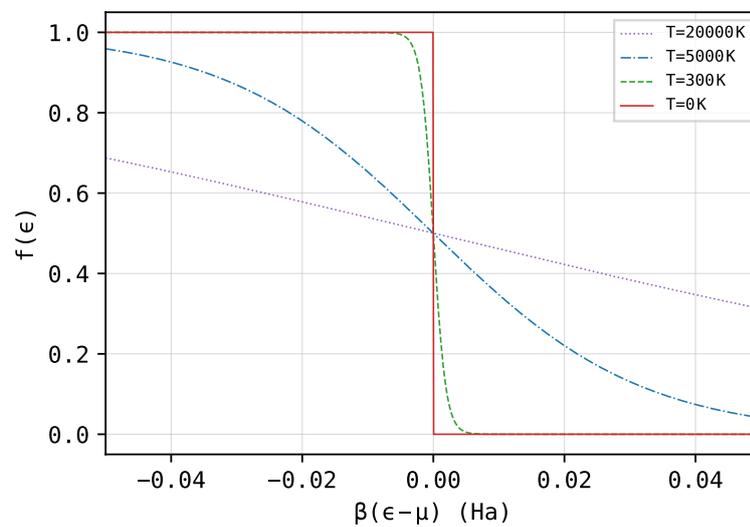


FIGURE 3.1 – Forme de la fonction de distribution de FD pour différentes températures. À température nulle, chaque orbitale est occupée par un électron jusqu'à $\epsilon_i = \mu$. Le potentiel chimique est alors confondu avec l'énergie de Fermi $\mu = \epsilon_F$. À température finie, la distribution de Fermi se lisse indiquant la présence d'orbitales partiellement occupées en moyenne. Pour des très hautes températures, la distribution s'aplatit, lui donnant une apparence quasiment linéaire.

Le potentiel chimique est défini par la variation d'énergie lorsque le nombre de particules varie

$$\mu = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (3.10)$$

Contrairement à l'énergie de Fermi qui est définie uniquement à $T = 0$ K, le potentiel chimique correspond à l'énergie donnée par la fonction de distribution de FD lorsque celle-ci vaut 0.5. Cette propriété nous permet de déduire le potentiel chimique en connaissant le nombre total d'électrons du système à température T à partir des énergies des orbitales ϵ_i . Une méthode simple consiste à choisir un potentiel chimique d'essai, puis à calculer le

nombre d'électrons associés à l'aide de l'équation (3.6). Si le nombre d'électrons donné par le potentiel chimique d'essai est trop bas par rapport au nombre d'électrons du système, nous faisons une nouvelle supposition, et inversement. Nous procédons ainsi jusqu'à la convergence de μ . Cette méthode d'estimation de μ par dichotomie est généralement celle qui est utilisée dans les codes invoquant la statistique fermionique.

La statistique de Fermi-Dirac ne s'applique pas uniquement pour des gaz de fermions homogènes. Elle constitue la base de la description des électrons dans les solides, comme dans les liquides, gaz, ou plasmas. Lorsque l'on parle d'orbitales électroniques, la distribution de Fermi-Dirac y est associée. Elle permet, par exemple en physique de la matière condensée, de différencier les matériaux conducteurs et isolants pour des valeurs de ϵ_i fixées en la superposant avec la densité d'états (DOS) électroniques. Cette distribution est également affectée indirectement par les changements de température et de compression car les valeurs des énergies des orbitales ϵ_i sont en partie déduites de ces grandeurs.

3.2 Modèle du gaz de Fermi

3.2.1 Densité d'états d'une particule libre

Nous nous intéressons maintenant au modèle du gaz de Fermi, qui consiste à considérer un gaz d'électrons n'interagissant que par leur nature quantique. Les interactions de Coulomb ne sont donc pas prises en compte. La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système composé d'une particule libre dans une cellule de volume V , auquel nous imposons des conditions périodiques, mène à considérer qu'une particule quantique occupe un volume minimal dans l'espace des phases de h^3 . Le nombre d'états est proportionnel au volume de l'espace des phases $4\pi V p^3/3$, par conséquent, le nombre total d'états N est le volume accessible de l'espace des phases, divisé par le volume de la cellule élémentaire h^3 , et multiplié par la dégénérescence $G = 2$, pour des fermions.

$$N = 2 \frac{V}{h^3} \frac{4\pi p^3}{3}. \quad (3.11)$$

Après résolution de l'équation de Schrödinger du système présenté ci-dessus, nous obtenons l'énergie $\epsilon = p^2/2$ en unités atomiques de Hartree, et en remplaçant p dans l'équation (3.11), le nombre d'états d'énergie inférieure à ϵ devient

$$N(\epsilon) = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} V \epsilon^{3/2} \quad (3.12)$$

En dérivant cette quantité par rapport à l'énergie, nous obtenons la densité d'états, pour une particule libre

$$D(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{\pi^2} \sqrt{2\epsilon}. \quad (3.13)$$

La DOS d'un gaz de Fermi, représentée sur la figure 3.2, est donc proportionnelle à la racine carrée de l'énergie, et dépend uniquement du volume de la cellule de simulation.

3.2. Modèle du gaz de Fermi

La température n'entre en compte que par la fonction de distribution de Fermi-Dirac et n'influence pas l'expression de la DOS.

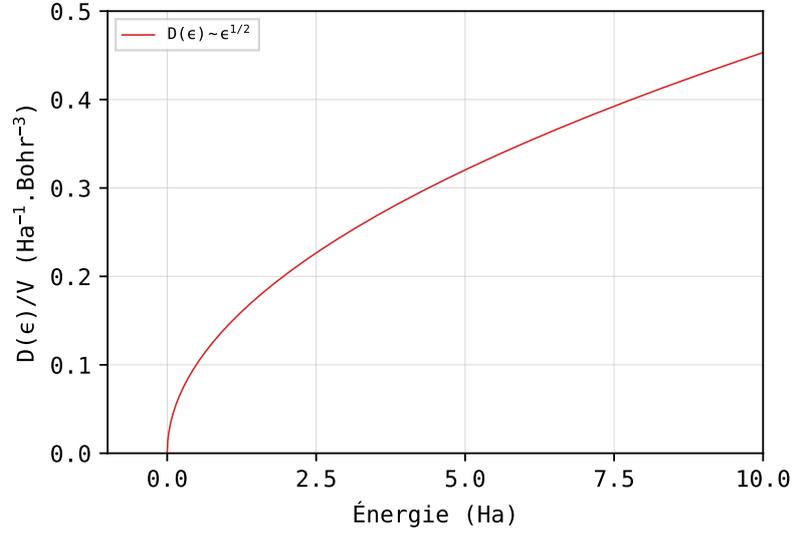


FIGURE 3.2 – Densité d'états du gaz de Fermi $D(\epsilon)$ par unité de volume. La DOS suit une loi très caractéristique en racine carrée.

Parallèlement au développement à partir de la fonction de partition grand-canonique (3.6), nous écrivons le nombre total d'états du système en intégrant la DOS

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon)D(\epsilon) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V \int_0^{\infty} d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}. \quad (3.14)$$

Cette intégrale peut se rapporter aux intégrales complètes de Fermi-Dirac (par opposition aux intégrales incomplètes)

$$N = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{V}{\beta^{3/2}} \mathcal{F}_{1/2}(\beta\mu), \quad (3.15)$$

avec $\mathcal{F}_j(x)$ défini par

$$\mathcal{F}_j(x) = \int_0^{\infty} dt \frac{t^j}{e^{t-x} + 1}, \quad (j > -1). \quad (3.16)$$

Le pré-facteur $1/\Gamma(j+1)$ est parfois présent dans la littérature, mais pour des raisons de simplicité, nous garderons la définition sans pré-facteur. Il est intéressant de reformuler les grandeurs physiques en fonction de ces intégrales lorsque l'on passe aux applications numériques, car il est possible de les évaluer analytiquement, ce qui accélère grandement les calculs par rapport aux méthodes d'intégration numérique.

Coupler la densité d'états avec la distribution statistique de Fermi-Dirac nous permet d'obtenir la DOS occupée. Il nous faut nécessairement une expression de l'énergie de Fermi ou du potentiel chimique pour un gaz de Fermi, avant de tracer la distribution de Fermi-Dirac.

3.2.2 Énergie de Fermi et potentiel chimique

À température nulle, toutes les contributions d'énergie supérieure à ϵ_F sont nulles, et toutes les contributions inférieures à ϵ_F comptent pour 1 à cause de la fonction de distribution de FD. Nous réécrivons l'équation (3.14)

$$N = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon). \quad (3.17)$$

Cette intégration simple nous donne le nombre d'états en fonction de l'énergie de Fermi. En inversant la relation, nous trouvons l'énergie de Fermi d'un gaz de N électrons libres dans un volume V

$$\epsilon_F = \frac{1}{2}(3\pi^2 N/V)^{2/3}. \quad (3.18)$$

Pour une densité électronique d'environ 0.02 électrons par Bohr³, qui correspond à la densité électronique d'un métal, l'énergie de Fermi est de l'ordre de 10 eVs (0.37 Ha), ce qui correspond à une température de Fermi de l'ordre de 10⁵ K.

Il est possible d'estimer l'effet de la température sur N , E et μ au voisinage de ϵ_F en intégrant (3.14) par parties

$$N = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} V \left[\epsilon^{3/2} f(\epsilon) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} f'(\epsilon) \right] = -\frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} V \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} f'(\epsilon). \quad (3.19)$$

Dans le cas où $T/T_F \ll 1$, la dérivée de la distribution de Fermi est approximativement nulle partout sauf dans la région où $\epsilon \approx \mu$. Nous développons $\epsilon^{3/2}$ en séries de Taylor

$$\epsilon^{3/2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n \epsilon^{3/2}}{d\epsilon^n} \Big|_{\mu} (\epsilon - \mu)^n. \quad (3.20)$$

En faisant ensuite apparaître l'énergie de Fermi dans l'expression, nous trouvons en particulier l'expression du potentiel chimique sous l'effet de la température, lorsque $T/T_F \ll 1$

$$\mu \approx \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} (\beta\epsilon_F)^{-2} - \frac{\pi^4}{80} (\beta\epsilon_F)^{-4} + \dots \right]. \quad (3.21)$$

Ce développement est souvent appelé développement de Sommerfeld, qui s'applique spécifiquement à cette classe d'intégrales appliquées à la physique statistique. Les densités d'états occupés pour différentes températures très faibles devant la température de Fermi sont représentées sur la figure 3.3.

3.2. Modèle du gaz de Fermi

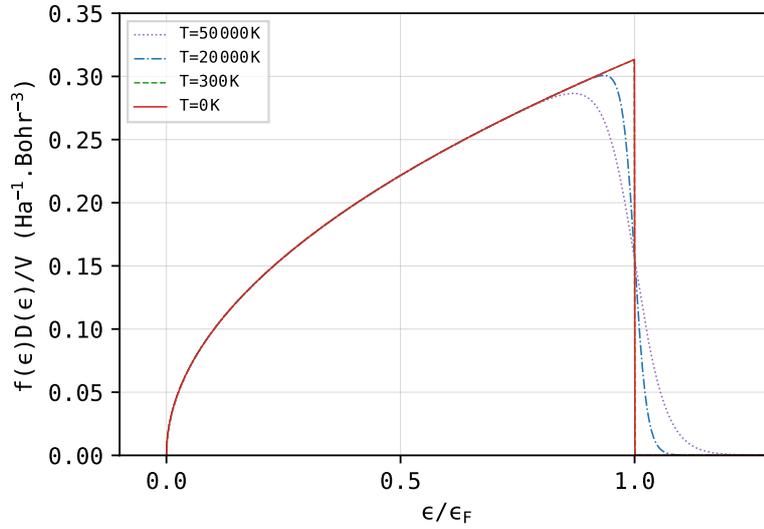


FIGURE 3.3 – Densité d'états occupés d'un gaz de Fermi d'une densité de 1 électron par Bohr³ pour différentes températures, faibles devant T_F . À 0 K, la DOS croît avec l'énergie en loi de racine carrée jusqu'à l'énergie de Fermi, après laquelle plus aucun état n'est occupé. Plus la température croît, plus la DOS se lisse au niveau du potentiel chimique, et celui-ci se décale très légèrement vers la gauche.

3.2.3 Thermodynamique

Analogiquement au développement du nombre d'états, nous réécrivons l'énergie interne et la pression avec la DOS à partir de la formulation (3.7) et (3.8)

$$E = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{V}{\beta^{5/2}} \mathcal{F}_{3/2}(\beta\mu) \quad (3.22)$$

$$pV = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}) . \quad (3.23)$$

La pression se rapporte à l'expression de l'énergie interne. L'idée est d'intégrer par parties, de façon à faire apparaître la fonction de distribution FD par la dérivée du logarithme

$$pV = \frac{2}{3\beta} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V \left[\ln(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}) \epsilon^{3/2} \Big|_0^\infty + \beta \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \right] . \quad (3.24)$$

Nous obtenons après simplification

$$pV = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{V}{\beta^{5/2}} \mathcal{F}_{3/2}(\beta\mu) = \frac{2}{3} E . \quad (3.25)$$

De la même manière que les deux développements précédents, l'entropie se réécrit à partir de (3.9) avec la DOS du gaz de Fermi

$$S = -k_B \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} [f(\epsilon) \ln(f(\epsilon)) + (1 - f(\epsilon)) \ln(1 - f(\epsilon))] . \quad (3.26)$$

Obtenir une expression de l'entropie avec les intégrales de Fermi est un peu plus délicat et très peu présent dans la littérature, car à première vue la structure de l'équation (3.26) est relativement différente de celle de l'énergie et de la pression. Cependant, nous pouvons commencer le développement en rappelant que l'entropie est liée à la pression par la relation

$$S = V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu . \quad (3.27)$$

Nous retrouvons cette expression dans le papier de Bludman et van Riper [87]. En reprenant l'équation (3.25) qui relie la pression et l'énergie du gaz de Fermi, et en dérivant par rapport à T à potentiel chimique constant, nous trouvons

$$S = V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V k_B^{5/2} \frac{\partial}{\partial T} \left(T^{5/2} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right)_\mu , \quad (3.28)$$

Et après développement, nous arrivons rapidement à une expression de S qui dépend de l'énergie et du nombre d'états du gaz de Fermi, que l'on écrit également à l'aide des intégrales complètes de Fermi-Dirac.

$$S = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} k_B V \beta^{-3/2} \left(\frac{5}{3} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\beta\mu) - \beta\mu \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\beta\mu) \right) , \quad (3.29)$$

$$S = k_B \beta \left(\frac{5}{3} E - \mu N \right) . \quad (3.30)$$

Le développement du nombre d'états, de l'énergie et de la pression dans la limite basse température ($T/T_F \ll 1$) s'obtient de façon comparable au développement du potentiel chimique de l'équation (3.21) à l'aide du développement de Sommerfeld

$$N = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V \epsilon_F^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta\epsilon_F)^{-2} + \dots \right] , \quad (3.31)$$

$$E = E_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} (\beta\epsilon_F)^{-2} \dots \right] , \quad (3.32)$$

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = p_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} (\beta\epsilon_F)^{-2} \dots \right] . \quad (3.33)$$

Pour compléter ces approximations à basse température, nous allons maintenant détailler les approximations à haute température, où les fermions, tout comme les bosons, devraient se comporter comme des particules classiques, suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann, et réduisant le gaz de Fermi au gaz parfait.

3.2.4 Limites classiques

Lorsque la température est très élevée $T/T_F \gg 1$, μ est fortement négatif, et $e^{-\beta\mu} \gg 1$, le dénominateur se simplifie pour toute valeur positive de ϵ .

$$e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1 \approx e^{\beta(\epsilon-\mu)} . \quad (3.34)$$

3.2. Modèle du gaz de Fermi

La distribution de Fermi-Dirac exprimée par la relation (3.3) se simplifie et se rapporte à la distribution caractéristique de la statistique de Maxwell-Boltzmann

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \approx e^{-\beta(\epsilon-\mu)}. \quad (3.35)$$

La valeur de la distribution de Bose-Einstein qui décrit la statistique des bosons se simplifie également à haute température, et tend également vers la statistique classique. Nous représentons ces trois distributions sur la figure 3.4.

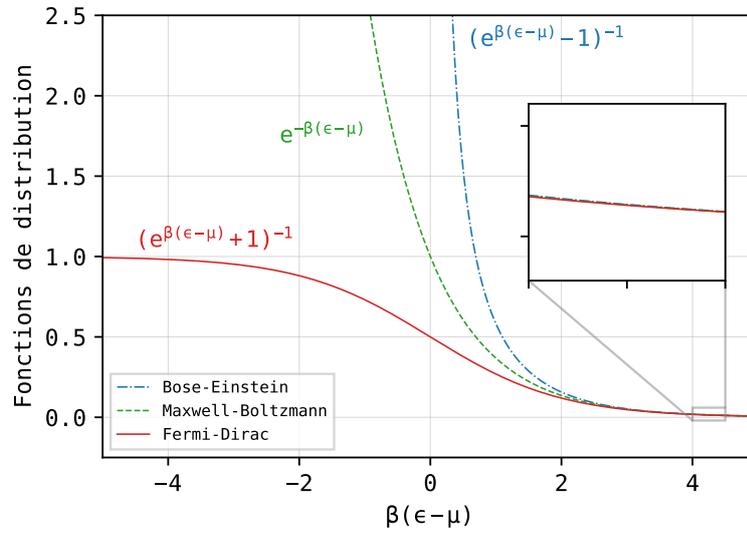


FIGURE 3.4 – Fonctions de distribution pour les statistiques de Fermi-Dirac en rouge, Maxwell-Boltzmann en vert et Bose-Einstein en bleu. Dans la limite haute température $T \gg T_F$, les trois courbes se rejoignent et suivent la statistique de Maxwell-Boltzmann. Les fermions et les bosons ne se distinguent plus et les deux agissent comme des particules classiques.

Le nombre d'états se réécrit à partir de (3.14), dont nous détaillons le calcul en annexe A.1

$$N \approx \frac{\sqrt{2}}{2} V \frac{e^{\beta\mu}}{(\pi\beta)^{3/2}}. \quad (3.36)$$

En faisant apparaître l'énergie de Fermi analogiquement à l'équation (3.21), nous obtenons une approximation du potentiel chimique à haute température

$$\mu \approx \frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\beta\epsilon_F)^{3/2} \right\}, \quad (3.37)$$

dont nous détaillons le développement en annexe A.2. De la même manière que pour la fonction de distribution, cette expression coïncide exactement avec l'expression du potentiel

chimique dans le cas d'un gaz de particules classiques. Lorsque nous effectuons ce développement à haute température pour un gaz de bosons, nous trouvons également ce résultat. Les variations des potentiels chimiques par rapport à la température pour les trois types de statistiques sont représentées sur la figure 3.5.

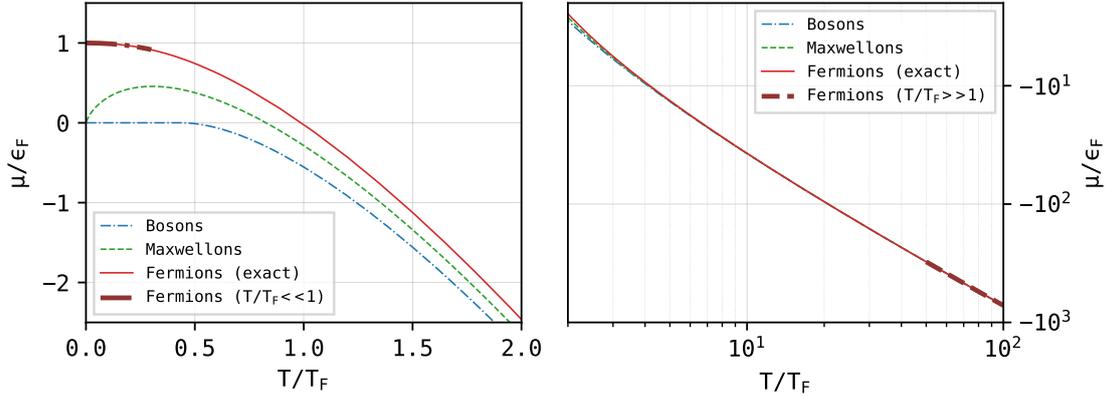


FIGURE 3.5 – Potentiel chimique réduit en fonction de la température réduite. En rouge, la valeur exacte du potentiel chimique de fermions, calculée à partir de la fonction réciproque des intégrales de Fermi-Dirac [88] dont la forme est explicitée par l'équation (3.44), et dont le calcul est développé en annexe A.3. Le cas des bosons [89] est représenté en bleu, et les particules obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann, correspondant aux particules classiques en violet. Les approximations haute et basse température (3.21), (3.37) sont représentées lignes pointillées. Alors que les statistiques donnent des résultats très différents à basse température, elles se rejoignent toutes à haute température, indiquant le régime classique.

L'énergie du gaz de Fermi à haute température se réécrit à partir de (3.22) en intégrant par parties

$$E \approx \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \epsilon^{3/2} \Big|_0^\infty + \frac{3}{2\beta} \int_0^\infty d\epsilon e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \epsilon^{1/2} \right] \quad (3.38)$$

L'expression de l'énergie du gaz de Fermi dans la limite classique se rapporte au nombre de particules N

$$E \approx \frac{3}{2} N k_B T. \quad (3.39)$$

En utilisant la relation entre l'énergie et la pression de l'équation (3.25) nous retrouvons la loi des gaz parfaits pour des fermions à haute température

$$pV \approx N k_B T. \quad (3.40)$$

Nous représentons sur la figure 3.6 la pression du gaz de Fermi, et sa limite vers le gaz parfait à haute température.

3.3. Orbitales et occupation

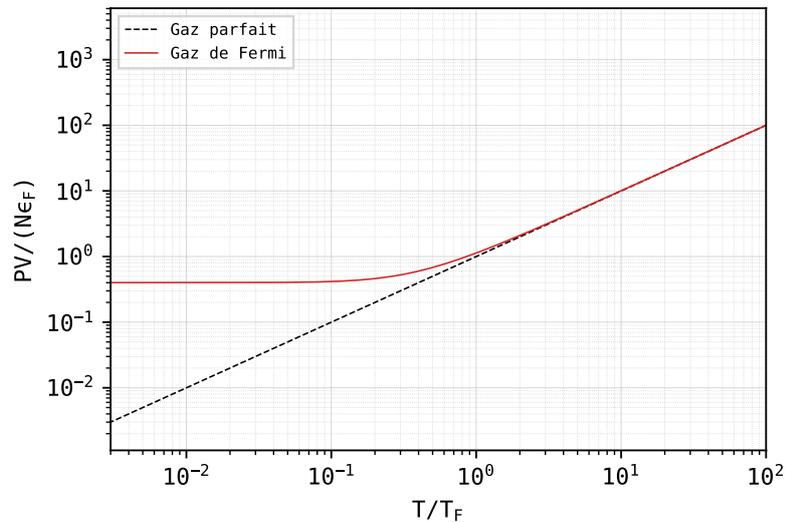


FIGURE 3.6 – Pression réduite en fonction de la température réduite. Comme pour le potentiel chimique en figure 3.5 et toutes les autres grandeurs physiques, la pression du gaz de Fermi se confond avec la pression du gaz parfait à haute température.

3.3 Orbitales et occupation

3.3.1 Description en nombre d'orbitales

Le nombre total d'orbitales doublement occupables n s'écrit en fonction du nombre d'états N à partir de la relation (3.12), en utilisant $n = N/G$, avec $G = 2$. Le nombre d'orbitales doublement occupables en dessous de l'énergie ϵ peut s'écrire

$$n(\epsilon) = \frac{2^{3/2}}{6\pi^2} V \epsilon^{3/2}, \quad (3.41)$$

et en inversant la relation, nous obtenons l'énergie de l'orbitale ϵ_i , en fonction de l'index de l'orbitale n_i

$$\epsilon_i = \frac{1}{2} \left(\frac{6\pi^2 n_i}{V} \right)^{2/3}. \quad (3.42)$$

Tout le développement précédent, qui utilisait la DOS $D(\epsilon)$ pour calculer le nombre d'états, l'énergie, la pression, ou l'entropie, peut se refaire à l'identique avec ϵ_i , sans invoquer la DOS. Il suppose néanmoins de considérer un *continuum* d'états et de passer la somme discrète sur les états des équations (3.6), (3.7), (3.8) et (3.9) par des intégrales sur les états, et en remplaçant toutes les occurrences de ϵ_i . Cette formulation donne exactement les mêmes résultats que lorsque les intégrales sont faites sur l'énergie. Bien que rarement utilisée dans la littérature, cette formulation nous a permis d'effectuer une étude préliminaire de l'impact de la température sur le nombre d'orbitales, problème primaire lorsqu'il s'agit de simuler la

matière condensée à haute température. Cette étude a donné lieu à un article, publié dans la revue *Physics of Plasmas* en décembre 2020 [23], dont nous explicitons les principaux développements dans la partie suivante.

3.3.2 Nombre d'orbitales par occupation

Nous déduisons l'énergie de l'orbitale pour laquelle la fonction d'occupation prend une certaine valeur donnée α en inversant la relation (3.3), et considérant qu'une orbitale est au maximum occupée par $G = 2$ électrons,

$$\alpha = \frac{2}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} + 1} \implies \epsilon_\alpha^* = \theta \ln \left(\frac{2}{\alpha} - 1 \right) + \mu^*, \quad (3.43)$$

avec $\theta = T/T_F$, $\mu^* = \mu/\epsilon_F$, et $\epsilon_\alpha^* = \epsilon_\alpha/\epsilon_F$, les grandeurs sans dimensions liées respectivement à la température, au potentiel chimique, et à l'énergie de l'orbitale ayant une occupation de α .

Le potentiel chimique réduit est déduit en utilisant les réciproques des intégrales complètes de Fermi-Dirac d'ordre 1/2 [88]. Nous détaillons le calcul en annexe A.3

$$\mu^* = \theta \mathcal{F}_{1/2}^{-1} \left(\frac{2}{3} \theta^{-3/2} \right) \quad (3.44)$$

En utilisant l'expression du nombre d'électrons $N_e = 2n(\epsilon_F)$, nous obtenons le nombre d'orbitales par électron en fonction de l'énergie réduite

$$N_o = \frac{n(\epsilon)}{2n(\epsilon_F)} = \frac{1}{2} \epsilon^{*3/2}. \quad (3.45)$$

L'équation (3.43) nous donne le nombre d'orbitales doublement occupables par électron nécessaire pour atteindre une occupation de α

$$N_o = \frac{1}{2} \theta^{3/2} \left\{ \ln \left(\frac{2}{\alpha} - 1 \right) + \mathcal{F}_{1/2}^{-1} \left(\frac{2}{3} \theta^{-3/2} \right) \right\}^{3/2}. \quad (3.46)$$

L'expression du potentiel chimique à haute température, explicitée par l'équation (3.37), nous permet d'avoir une approximation du nombre d'orbitales sans avoir à calculer les fonctions réciproques des intégrales de FD. Nous simplifions l'expression davantage en considérant en particulier les cas où $\alpha \ll 1$, pour obtenir une approximation du nombre d'orbitales à haute température et à faible occupation

$$N_o^{\text{HT}} \approx \frac{1}{2} \theta^{3/2} \left\{ \ln \left[\frac{8}{3\alpha\sqrt{\pi}} \theta^{-3/2} \right] \right\}^{3/2}. \quad (3.47)$$

La température correspondant au maximum de chaque courbe θ_{max} est déduite de la dérivée de l'équation (3.47), par rapport θ . Nous déduisons également le nombre d'orbitales

3.3. Orbitales et occupation

correspondant à cette température en réinjectant dans (3.47)

$$\theta_{\max} = \frac{4}{e(3\alpha)^{2/3}\pi^{1/3}}, \quad N_o^{HT}(\theta_{\max}) \approx \frac{2\sqrt{3}}{e^{3/2}\alpha\sqrt{2\pi}} \quad (3.48)$$

avec $e \approx 2.71828$ la constante de Neper, ou nombre d'Euler. Le nombre d'orbitales doublement occupables par électron du gaz de Fermi, en fonction de la température réduite, pour une occupation α , et les approximations à haute température sont représentées sur la figure 3.7. Le développement du cas où l'on ne considère pas nécessairement α petit est développé en annexe A.4.

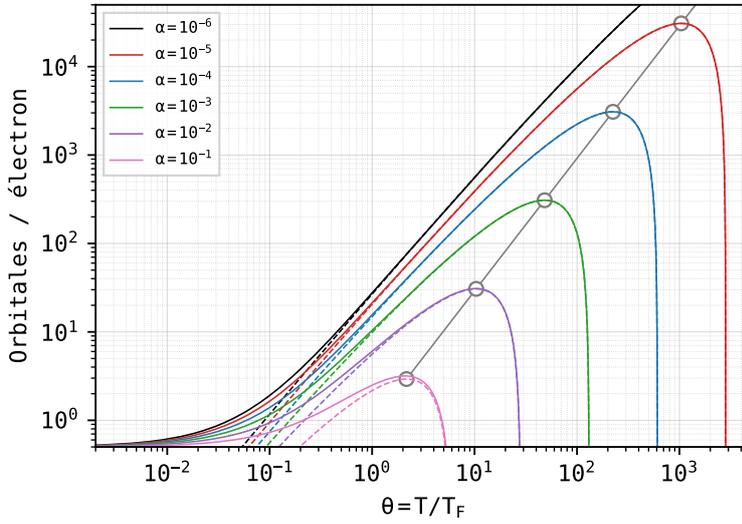


FIGURE 3.7 – Courbe universelle donnant le nombre d'orbitales doublement occupables par électron du gaz de Fermi en fonction de la température réduite pour une occupation α . Les couleurs représentent différentes valeurs de α , allant de 10^{-6} en noir à 10^{-1} en magenta. Les lignes continues représentent le calcul exact (3.46), et les lignes pointillées représentent l'approximation à haute température (3.47). La ligne et les cercles en gris montrent les maximums correspondants à l'approximation haute température.

La forte croissance du nombre d'orbitales en fonction de la température, nécessaires pour assurer une occupation de α faible importe peu pour le modèle du gaz de Fermi, car l'énergie est liée à N_o à l'aide d'une relation analytique. Lorsque l'on entre dans le domaine de la physique du solide, les électrons ne sont plus libres, et l'énergie des orbitales est obtenue en diagonalisant le hamiltonien, dont la taille est proportionnelle au nombre d'orbitales. Par conséquent, plus le nombre d'orbitales nécessaire à la bonne description du système est important, plus le problème est difficile à résoudre. La relation entre l'énergie et le nombre d'orbitales n'étant plus analytique, nous calculons les grandeurs physiques uniquement pour les orbitales qui sont significativement occupées. Nous tronquons alors les sommes sur les orbitales nécessaires à l'estimation de l'énergie, de la pression, de l'entropie, en considérant

que toutes les contributions avec une occupation inférieure à une certaine valeur que nous appelons occupation du dernier niveau (LLO) ne comptent plus. Bien que calculées pour le modèle du gaz de Fermi, les courbes universelles de la figure 3.7 nous donnent une idée du nombre d'orbitales nécessaires pour obtenir une LLO de α .

3.4 Modèle du gaz d'électrons homogène

3.4.1 Paradigme

L'ajout des termes d'interactions dans le hamiltonien du gaz d'électrons complexifie grandement la chose. Cette fois, nous ajoutons un terme d'interaction avec un potentiel extérieur uniforme n_{ext} de charges positives $e = 1$, ainsi que les termes d'auto-interaction du champ électronique. Nous imposons également la neutralité de charge, ce qui implique que $n_{\text{ext}} = N/V$. Le hamiltonien du système N -électronique du modèle du gaz d'électron homogène (HEG) prend la forme

$$\mathcal{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{N}{V} \sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{R} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|}, \quad (3.49)$$

où le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons, le deuxième terme représente l'interaction entre les électrons i et j , et le dernier terme incarne l'interaction entre l'électron i et le champ uniforme extérieur.

En prenant la limite où l'on remplace les interactions par un potentiel résiduel constant U_0 , \mathcal{H}_e se rapporte au hamiltonien du gaz de Fermi, avec une partie potentielle constante

$$\mathcal{H}_e \approx -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + U_0, \quad (3.50)$$

avec une énergie renormalisée par rapport au gaz de fermions de l'équation (3.22), rebaptisée E^{FG} :

$$E \approx E^{\text{FG}} + U_0. \quad (3.51)$$

3.4.2 Approximation de Hartree-Fock

La prise en compte de l'interaction de Coulomb entre les électrons et le potentiel extérieur \hat{v}_{ext} , et des interactions d'échange \hat{v}_x dans le hamiltonien électronique, aussi appelé opérateur de Fock, dont nous avons déjà parlé dans le chapitre 2, constitue l'approximation de Hartree-Fock pour le HEG,

$$\mathcal{H}_e^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{v}_x. \quad (3.52)$$

Tout comme le gaz de Fermi, les solutions des équations de HF sont des ondes planes de la forme $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}/\sqrt{V}$. Cependant les énergies propres sont modifiées à cause de

3.4. Modèle du gaz d'électrons homogène

l'interaction d'échange, et deviennent [90, 91]

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}^2}{2} + \frac{k_{\text{F}}}{\pi} g(x), \quad (3.53)$$

avec $x = k/k_{\text{F}}$, et

$$g(x) = - \left(1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right). \quad (3.54)$$

Nous développons ce calcul en annexe A.5. L'énergie d'échange par électron est lié au terme de droite de l'équation (3.53), par la relation

$$\epsilon_{\text{x}} = \frac{1}{2} \left\langle \frac{k_{\text{F}}}{\pi} g(x) \right\rangle = -\frac{3}{4} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{1/3}, \quad (3.55)$$

où $\langle \dots \rangle$ représente la valeur moyenne, pour un taux d'occupation à température nulle, en utilisant $\langle g(x) \rangle = -3/2$, $k_{\text{F}} = \sqrt{2\epsilon_{\text{F}}}$, et en injectant l'expression de l'énergie de Fermi (3.18).

Le modèle du gaz de Fermi, la théorie de Hartree-Fock, et son approximation dans le contexte du gaz d'électrons homogène, furent la porte d'entrée pour un modèle beaucoup plus général, où les densités électronique et ionique ne sont plus homogènes dans l'espace, où le terme d'échange est toujours présent, et où les corrélations électroniques entrent en jeu. Le *gaz d'électrons inhomogène* fut l'ambitieux titre de l'article de Hohenberg et Kohn en 1967, fondateur de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le chapitre suivant sera précisément consacré à l'introduction de la DFT, et à l'impact et les limitations de la haute température sur les différents éléments qui la composent.

Références

- [23] A. BLANCHET et al. « Requirements for very high temperature Kohn–Sham DFT simulations and how to bypass them ». Dans : *Physics of Plasmas* 27.12 (déc. 2020), p. 122706.
- [87] S. A. BLUDMAN et K. A. van RIPER. « Equation of state of an ideal Fermi gas ». Dans : *The Astrophysical Journal* 212 (mars 1977), p. 859.
- [88] Gilles CHABRIER et Alexander Y. POTEKHIN. « Equation of state of fully ionized electron-ion plasmas ». Dans : *Physical Review E* 58.4 (1^{er} oct. 1998), p. 4941-4949.
- [89] C. EBNER et Hui-Hsing FU. « Thermodynamic functions of ideal two- and three-dimensional Fermi gases ». Dans : *Journal of Low Temperature Physics* 16.1 (juill. 1974), p. 43-50.
- [90] J LINDHARD. « On the properties of a gas of charged particles ». Dans : *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-fys. Medd.* 28.8 (jan. 1954).
- [91] Neil W. ASHCROFT et N. David MERMIN. *Solid state physics*. New York : Holt, Rinehart et Winston, 1976. 826 p.

— *Chapitre 4* —

Théorie de la fonctionnelle de la densité à température finie

Sommaire

4.1	Introduction	51
4.2	Théorème de Mermin	53
4.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham	54
4.3.1	<i>Ansatz</i> de Kohn-Sham	54
4.3.2	Description des fonctions d’onde en base d’ondes planes	56
4.3.3	Forces et contraintes	59
4.3.4	Dépendance en température	60
4.4	Échange et corrélation	61
4.4.1	Approximation de la densité locale	61
4.4.2	Approximation du gradient généralisé	62
4.4.3	Autres fonctionnelles	63
4.4.4	Dépendance en température	63
4.5	Pseudopotentiels	64
4.5.1	Séparabilité	64
4.5.2	Conservation de norme et pseudopotentiels ultra-doux	65
4.5.3	Méthode <i>projector augmented-wave</i>	66
4.5.4	Dépendance en température	68
4.6	Vers les hautes températures	68

4.1 Introduction

COMME nous l’avons vu dans la partie 2.3, la reformulation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (HK) par Kohn et Sham (KS), permet de réduire le problème électronique à N -corps à N problèmes indépendants à 2 corps. Cette réduction implique l’introduction d’une contribution due aux interactions d’échange et de corrélation entre un électron et la densité des autres électrons, dont l’estimation constitue la difficulté principale de la théorie. Dans l’*ansatz* de Kohn et Sham, d’autres limitations interviennent. Par exemple, seules les faibles corrélations sont susceptibles d’être corrigées, car les électrons sont

indifférenciés. De plus, les interactions de longue portée sont incorrectement reproduites, nécessitant des corrections ultérieures pour calculer précisément les interactions de Van der Waals, ce qui permet par exemple, la cohésion des molécules de grande échelle.

Selon le problème étudié (espace périodique, surfaces, atome isolé, utilisation de pseudopotentiels ou tous électrons etc.), la fonction d'onde est décrite différemment. Par exemple, pour la résolution d'un atome isolé, l'utilisation d'une base de fonctions centrée sur le noyau est privilégiée. Les programmes de simulation Gaussian [92], ou SIESTA [93] entrent précisément dans ce cadre. Ces codes peuvent également faire l'usage ou non de pseudopotentiels pour le lissage du potentiel engendré au voisinage du noyau. La plupart des codes permettent leur utilisation, mais nous citons les codes exciting [94], FHI-aims [95, 96], Elk [97], WIEN2k [98] particulièrement connus pour travailler systématiquement avec tous les électrons. Pour la description de systèmes périodiques, une base d'ondes planes sera privilégiée en raison des propriétés des fonctions de Bloch. Quantum ESPRESSO [47], VASP [38], ou ABINIT [46] sont des codes entrant dans cette catégorie. C'est dans ce dernier programme que l'implémentation ouverte par cette thèse prendra place. Dans un contexte où l'espace est systématiquement périodique, où la fonction d'onde est décomposée sur une base d'ondes planes, et où les pseudopotentiels sont utilisés pour approximer l'interaction des électrons au voisinage du noyau.

L'utilisation de ces codes s'est largement démocratisé durant ces dernières décennies, notamment avec l'apparition du modèle des logiciels libres, dont le code source est ouvert, par opposition aux modèles des logiciels propriétaires. Distribué sous licence publique générale GNU, ABINIT est le résultat d'une collaboration internationale de développeurs (Belgique, France, Canada, États-Unis d'Amérique, mais également Allemagne, Espagne, Suède, Croatie, Colombie, Portugal...). Initialement utilisé pour le calcul de propriétés électroniques dans la matière condensée, ABINIT est aujourd'hui utilisé pour l'optimisation de structure, le calcul de la constante diélectrique, l'étude de phonons, le calcul de propriétés thermodynamiques, mais aussi plus particulièrement pour le calcul de la réponse des matériaux soumis à des perturbations en théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), et pour le calcul de systèmes fortement corrélés en théorie du champ moyen dynamique (DMFT). Les propriétés de transport électronique, comme la conductivité électrique ou thermique ainsi que les propriétés optiques (indice, absorption, réflectivité) sont également accessibles [99, 100]. Des travaux récents permettent maintenant de calculer les spectres d'absorption X, qui impliquent des électrons très profonds [101]. La dynamique moléculaire par intégrales de chemin (PIMD), permet de prendre en compte les fluctuations quantiques du noyau à très faible température [102] dans ABINIT, et pour aller plus loin, le calcul des états excités est également implémenté, par l'intermédiaire de la théorie des perturbations à N -corps (MBPT) [103].

L'objectif de ce chapitre est de passer en revue les éléments de la DFT susceptibles d'être impactés de près ou de loin par des hautes températures. Tout d'abord, une description de la DFT à température finie (finite-temperature DFT) sera explicitée. Nous continuerons par la description des fonctions d'onde en ondes planes, et des propriétés qui en sont déduites (densité, énergie, forces, tenseur des contraintes, etc.). Pour finir, nous expliciterons les limi-

tations dues aux approximations (fonctionnelle d'échange-corrélation, et pseudopotentiel), à prendre en compte lorsque la température est élevée.

4.2 Théorème de Mermin

Peu après l'introduction des théorèmes de Hohenberg et Kohn, l'extension de leur fonctionnelle à température finie dans l'ensemble grand-canonique (μ, V, T) fut proposée par Mermin en 1965 [37]. L'article de Kohn et Sham qui sortit l'année d'après inclut la proposition de Mermin. Nous écrivons l'opérateur grand-canonique en analogie avec l'équation (3.4)

$$\hat{\Omega} = \hat{H} - T\hat{S} - \mu\hat{N}, \quad (4.1)$$

où $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}$ est l'opérateur hamiltonien, avec \hat{T} l'opérateur cinétique, \hat{V} l'opérateur correspondant au potentiel extérieur, et \hat{U} l'opérateur correspondant aux interactions de Coulomb entre les électrons. \hat{S} , et \hat{N} sont les opérateurs entropie, et nombre de particules, T et μ sont la température, et le potentiel chimique. Par analogie à l'équation (2.28), l'opérateur entropie s'écrit $\hat{S} = k_B \log \rho$, où ρ est la matrice de densité grand-canonique. Mermin démontre que le principe variationnel de Hohenberg et Kohn, par analogie à (2.21), se réécrit

$$\Omega_{v-\mu}^T = \min_n \left\{ \int (v(\mathbf{r}) - \mu)n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F[n, T] \right\}. \quad (4.2)$$

La densité électronique minimisée (qui correspond à la densité électronique d'équilibre) s'écrit

$$n(\mathbf{r}) = \text{tr} \{ \rho \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \}, \quad (4.3)$$

avec $\rho = e^{-\beta(H-\mu N)} / \text{tr} \{ e^{-\beta(H-\mu N)} \}$ la matrice de densité grand-canonique à l'équilibre qui représente la probabilité pour que le système soit dans un micro-état N . La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn se réécrit à température finie avec le terme entropique

$$F[n, T] = \min_{\rho \rightarrow n} \text{tr} \left\{ \rho \left(\mathcal{T} + U + \frac{1}{\beta} \log \rho \right) \right\}. \quad (4.4)$$

Tout comme la fonctionnelle de HK, cette nouvelle définition de $F[n]$ prend en compte les effets de la température électronique par l'ajout d'un terme entropique qui apparaît dans le hamiltonien du système, ainsi que par une pondération statistique des états par l'intermédiaire de ρ . Cependant, tout comme pour les théorèmes de HK, la forme explicite de cette fonctionnelle n'est pas connue, et la résolution du problème nécessite toujours une reformulation, qui fut proposée par Kohn et Sham dans leur article de 1965 [22]. La théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham (KSDFT) est l'objet de la prochaine section.

4.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham

4.3.1 Ansatz de Kohn-Sham

Comme introduit dans le chapitre 2, l'idée soumise par Kohn et Sham en 1965 fut d'introduire un système fictif de N électrons indépendants dans un potentiel effectif, dont la densité électronique est la même que celle du système en interaction [22]. Cette formulation permet alors de découpler le terme d'échange-corrélation de l'énergie cinétique des électrons. Pour développer cette théorie, nous nous plaçons dans un premier temps à température nulle. Comme nous l'avons indiqué par les équations (2.21) et (2.24) l'énergie de l'état fondamental du gaz non homogène d'électrons dans un potentiel statique extérieur $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ prend la forme

$$E_v[n] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n], \quad (4.5)$$

où la double intégrale correspond à l'énergie de Hartree, et $G[n] = \mathcal{T}_s[n] + E_{\text{xc}}[n]$. $\mathcal{T}_s[n]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants, et où $E_{\text{xc}}[n]$ est l'énergie d'échange-corrélation, qui contient toutes les interactions dont on ne connaît pas la forme analytique exacte, ce qui inclut la différence entre la vraie énergie cinétique et celle des électrons indépendants, ainsi que la différence entre la vraie énergie d'interaction entre les électrons et l'énergie de Hartree

$$E_{\text{xc}}[n] = (\mathcal{T} - \mathcal{T}_s) + (U_{\text{ee}}[n] - E_{\text{H}}[n]). \quad (4.6)$$

Nous décrivons plusieurs approximations de cette énergie, ou de son potentiel associé $v_{\text{xc}} = \delta E_{\text{xc}}/\delta n(\mathbf{r})$ dans la section 4.4.

En appliquant le principe variationnel sur l'énergie totale, ainsi qu'en appliquant la stationnarité du nombre d'électrons

$$\int d^3\mathbf{r} \delta n(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.7)$$

Nous obtenons le potentiel effectif avec lequel les électrons indépendants¹ interagissent

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (4.8)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (4.9)$$

ainsi que les équations de Kohn-Sham (KS), qui ne sont autres que N équations aux valeurs propres indépendantes

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.10)$$

1. Le terme « électrons indépendants » fait ici référence à l'indépendance des électrons entre eux. Chaque électron interagit séparément avec le potentiel effectif.

4.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham

satisfaites par la densité électronique des N électrons du système

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4.11)$$

Nous appelons fonctions d'onde ou orbitales de KS les vecteurs propres $|\psi_i\rangle$ des équations (4.10). Bien que cela puisse porter à confusion, il est important de ne pas confondre les équations aux valeurs propres de KS du système fictif d'électrons indépendants dans un potentiel effectif, et l'équation de Schrödinger du système de N électrons en interaction dont nous ne connaissons pas les solutions $|\Psi\rangle$. En d'autres termes, la fonction d'onde de KS n'est pas la vraie fonction d'onde, $\psi_i(\mathbf{r}) \neq \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$. La seule chose que nous pouvons affirmer est que les densités électroniques des deux systèmes sont les mêmes par construction. Pour éviter toute confusion dans la suite de ce manuscrit, le terme de fonctions d'onde désignera toujours les solutions des équations de KS. Analogiquement, le terme d'énergie cinétique désignera toujours $\mathcal{T}_s \neq \mathcal{T}$.

L'énergie cinétique totale (des N électrons indépendants) s'exprime à partir des fonctions d'onde (de Kohn-Sham) par

$$\mathcal{T}_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^\dagger \nabla \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.12)$$

La somme des valeurs propres ϵ_i des équations de KS, aussi appelées énergies propres, s'expriment en fonction de l'énergie cinétique (4.12), du potentiel effectif (4.9) et de la densité (4.11) par la relation

$$\begin{aligned} E^{\text{KS}} &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i \\ E^{\text{KS}} &= \mathcal{T}_s + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.13)$$

Nous pouvons réécrire l'énergie de l'état fondamental de l'équation (4.5) en fonction des énergies propres du système de KS à N électrons indépendants

$$E[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n] - \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (4.14)$$

Dans le cas où les corrélations quantiques et l'échange entre les électrons sont correctement estimées, l'énergie de l'état fondamental obtenue par les équations de KS est exactement équivalente à l'énergie du problème électronique à N -corps.

Bien que les équations de KS ne soient pas nécessairement résolubles analytiquement dans le cas d'un système de grande taille, il est théoriquement possible de les résoudre numériquement. En pratique, ces équations sont donc résolues itérativement à l'aide d'un

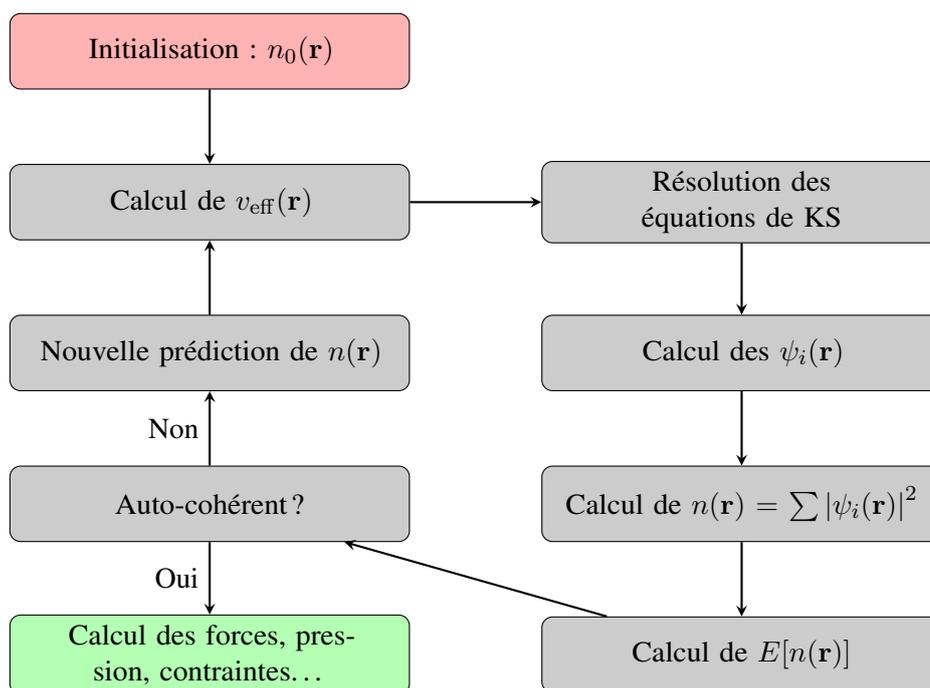


FIGURE 4.1 – Cycle de champ auto-cohérent pour la résolution numérique du système de Kohn-Sham.

cycle de champ auto-cohérent (SCF) jusqu'à ce que la convergence de l'énergie de l'état fondamental soit atteinte. Pour commencer, nous supposons une densité électronique initiale $n_0(\mathbf{r})$ centrée autour des noyaux, puis nous calculons le potentiel associé $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ à l'aide de l'équation (4.9). Nous résolvons ensuite les équations de KS (4.10) pour trouver les fonctions d'onde $\psi_i(\mathbf{r})$. Nous construisons la densité électronique associée à ces fonctions d'onde à l'aide de l'équation (4.11), puis nous utilisons cette densité pour calculer l'énergie associée à l'aide de l'équation (4.14). Si la variation d'énergie entre les cycles n et $n - 1$ est inférieure à un certain seuil, le cycle est auto-cohérent, et nous pouvons sortir de la boucle pour calculer toutes les grandeurs physiques liées à la fonctionnelle de la densité. Si le cycle n'est pas auto-cohérent, alors nous réitérons le processus en prédisant une nouvelle densité initiale liée à la densité de sortie, à l'aide d'un algorithme de mélange de densités, comme par exemple l'algorithme de Pulay [104]. Nous pouvons synthétiser cette méthode de résolution auto-cohérente du système de KS par la figure 4.1.

4.3.2 Description des fonctions d'onde en base d'ondes planes

Comme exposé en introduction, la fonction d'onde peut être décomposée sur n'importe quelle base. Nous allons cependant nous concentrer sur la description en base d'ondes planes car c'est la description la plus adéquate pour un système périodique. Pour illustrer cette dernière affirmation, il faut se tourner vers le théorème de Bloch [105], qui a été initialement

4.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn et Sham

formulé pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système dans un potentiel périodique, en 1929.

Une fonction d'onde de Bloch est caractérisée par un vecteur d'onde \mathbf{k} appartenant à l'espace réciproque, tel que

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.15)$$

où $c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N \cdot \mathbf{R})$ est une fonction périodique dans l'espace réel, $N \in \mathbb{Z}$ et \mathbf{R} est un vecteur primitif de la maille réelle. Nous pouvons réécrire $c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sur une base d'ondes planes de vecteur d'onde \mathbf{G}

$$c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (4.16)$$

ce qui implique la forme des fonctions d'onde de Bloch sur la base d'ondes planes

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.17)$$

La fonction $c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ est le coefficient de l'onde plane de vecteur d'onde \mathbf{G} , et indique si elle est utilisée massivement, ou peu dans la description de $\psi_{n,\mathbf{k}}$. Nous nous intéresserons plus tard à ces fonctions, car les étudier nous permet d'avoir une idée de la forme des fonctions d'onde. Ces fonctions de pondération doivent être normalisées sur toute la base d'ondes planes, ce qui implique la condition

$$\sum_{\mathbf{G}} |c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})|^2 \equiv 1. \quad (4.18)$$

La fonction d'onde de Kohn-Sham peut donc se réécrire comme une superposition d'ondes planes d'énergie $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 / 2$.

Par construction, les ondes planes sont orthogonales entre elles

$$\langle \phi_{\mathbf{G}'} | \phi_{\mathbf{G}} \rangle = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}, \quad \text{où} \quad \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{G} = \mathbf{G}', \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (4.19)$$

En représentation \mathbf{r} , les ondes planes prennent la forme $\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} / \sqrt{V}$. En utilisant la condition de normalisation (4.18), nous obtenons la propriété d'orthogonalité des fonctions d'onde de KS

$$\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \int d^3\mathbf{r} \psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} |c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})|^2 \equiv 1. \quad (4.20)$$

Nous appelons $\psi_i(\mathbf{r})$ la fonction d'onde associée à l'électron i . Nous l'écrivons comme une fonction d'onde de Bloch, et nous sommes sur les points \mathbf{k} , discrétisés et pondérés par $\omega_{\mathbf{k}}$

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.21)$$

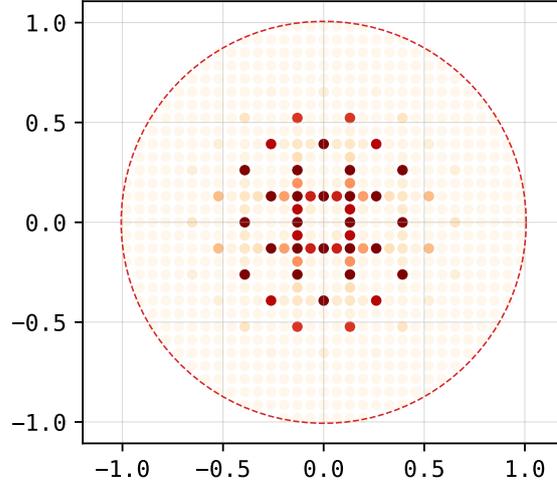


FIGURE 4.2 – Coefficients des ondes planes d’une fonction d’onde sur le plan $z = 0$ de l’espace réciproque pour une maille cubique faces centrées (FCC) d’aluminium à température ambiante et densité standard. Le cercle en pointillés rouges représente l’énergie de cutoff, où $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 / 2 = E_{\text{cut}}$. Chaque point correspond à un coefficient $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$. Les coefficients dominants sont représentés en couleur foncée, et les coefficients peu utilisés en couleur claire. Ces coefficients sont directement extraits du fichier de sortie des fonctions d’ondes d’ABINIT.

En théorie, il n’y a pas de limitation sur la taille de la base d’ondes planes, cependant, en pratique nous évitons toujours d’avoir affaire à un nombre infini de vecteurs de base pour une résolution numérique. Par conséquent, nous tronquons volontairement la base de description à partir d’une certaine énergie, appelée énergie de coupure d’onde plane E_{cut} en supposant que nous n’avons pas besoin des ondes planes d’énergie supérieure à cette énergie de coupure pour décrire la fonction d’onde correctement. Seulement les vecteurs \mathbf{G} satisfaisant l’inéquation

$$\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} \leq E_{\text{cut}} \quad (4.22)$$

font partie de la base de description des fonctions d’onde. La figure 4.2 représente un exemple d’une grille de vecteurs \mathbf{G} utilisés pour la description d’une fonction d’onde de KS.

Cette troncature est légitime dans le cas où la variation de la fonction d’onde n’est pas trop rapide, c’est-à-dire lorsque nous ne nous trouvons pas trop près du noyau par exemple, auprès duquel le potentiel v_{eff} est de plus en plus profond. Pour éviter d’avoir à considérer une énergie de coupure trop élevée dans ces environnements difficiles à décrire, nous utilisons des pseudopotentiels pour lisser le potentiel au voisinage du noyau, et ainsi ne pas avoir besoin d’ondes planes d’énergie trop élevée pour décrire la fonction d’onde. Les détails de la méthode des pseudopotentiels seront décrits plus précisément dans la section 4.5.

4.3.3 Forces et contraintes

Maintenant que nous avons la base de description des fonctions d'onde, nous nous intéressons aux grandeurs physiques que l'on peut déduire, une fois la convergence atteinte, c'est-à-dire lorsque l'on sort du cycle de champ auto-cohérent.

Le calcul des forces qui s'appliquent sur les atomes se fait analytiquement à partir des énergies propres des équations de KS, comme proposé successivement par Hellmann en 1934 [106] et par Feynmann en 1939 [107]. Le calcul a ensuite été effectué dans le contexte particulier du calcul *ab initio*, par O. H. Nielsen [108]. Les forces résultantes sont exactement équivalentes aux forces calculées par différences finies. En considérant une perturbation quelconque λ , en partant des équations de KS (4.10), et en appliquant la propriété d'orthogonalisation des fonctions d'onde (4.20) nous obtenons

$$\hat{H} |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_{n,\mathbf{k}} |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle \implies \frac{\partial \epsilon_{n,\mathbf{k}}}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{H} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle \right). \quad (4.23)$$

Nous pouvons décomposer le terme de droite en distribuant l'opérateur différentiel, en utilisant les équations (4.10) ainsi que la propriété d'hermiticité de l'opérateur \hat{H} , puis en factorisant

$$\frac{\partial \epsilon_{n,\mathbf{k}}}{\partial \lambda} = \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle + \epsilon_{n,\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \lambda} (\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle) = \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle. \quad (4.24)$$

Le calcul des forces sur les atomes nécessite uniquement les dérivées d'ordre 1 de l'énergie, et ne nécessite donc pas de dériver les fonctions d'onde, ni la densité, conformément au théorème $2n + 1$ notamment proposé par X. Gonze [109, 110].

En particulier, en choisissant $\lambda = \mathbf{x}_\alpha$ où \mathbf{x}_α est le vecteur position du noyau α . La force qui s'exerce sur le noyau α est

$$\mathbf{f}_\alpha = - \frac{\partial E^{\text{KS}}}{\partial \mathbf{x}_\alpha}. \quad (4.25)$$

Nous pouvons réécrire l'expression des forces en faisant apparaître la densité électronique $n(\mathbf{r})$

$$\mathbf{f}_\alpha = - \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial v_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{x}_\alpha} = - \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial v_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{x}_\alpha} + \frac{\partial v_{\text{H}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{x}_\alpha} + \frac{\partial v_{\text{xc}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{x}_\alpha} \right), \quad (4.26)$$

L'expression des forces sur les atomes dépend uniquement de la dérivée du potentiel effectif. Le fait que les forces ne dépendent pas de l'énergie cinétique constitue un intérêt particulier dans le développement du chapitre 5. En pratique, dans un code de description en ondes planes, nous calculons séparément les contributions venant des potentiels extérieur, de Hartree, et d'échange-corrélation, car il est dans certains cas plus optimisé d'effectuer le calcul dans l'espace réciproque, ou à l'opposé, dans l'espace réel.

Le développement du tenseur des contraintes dans un contexte *ab initio* a été réalisé par Nielsen et Martin [108] en 1985, dans le même article que le développement des forces. Nous l'écrivons

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \frac{\partial E^{\text{KS}}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}, \quad (4.27)$$

où $\varepsilon_{\alpha\beta}$ est le tenseur de déformations infinitésimales de sorte qu'un vecteur r_α , ou qu'une métrique $a_{\alpha\beta}$ deviennent

$$r_\alpha = (\delta_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha\beta})r_\beta, \quad a_{\alpha\beta} = (\delta_{\alpha\gamma} + \varepsilon_{\alpha\gamma})a_{\gamma\beta}, \quad (4.28)$$

en notation tensorielle. Chaque élément de l'énergie E^{KS} est déformable, volume, positions, métrique, opérateurs etc. Nous n'entrerons pas dans le détail du calcul de chaque terme du tenseur des contraintes, mais nous pouvons cependant séparer les contributions en plusieurs parties à partir de l'équation (4.13), cinétique, et potentielles

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{n,\mathbf{k}} \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial \Delta}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} + \frac{\partial E_{\text{ext}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} + \frac{\partial E_{\text{H}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} + \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right) | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle. \quad (4.29)$$

Nous reviendrons sur le calcul de la partie cinétique de ce tenseur dans le chapitre 5. Quant à la pression, elle en est directement déduite de la trace de $\sigma_{\alpha\beta}$ par la relation

$$P = \frac{1}{3} \sigma_{\alpha\alpha}. \quad (4.30)$$

4.3.4 Dépendance en température

La température électronique entre en jeu uniquement par la fonctionnelle de Mermin et par la fonction d'occupation de Fermi-Dirac. Nous exprimons la densité électronique à température finie par

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4.31)$$

où f_i est l'occupation de l'état i . À température finie et relativement faible, l'occupation des états sera principalement modifiée pour les niveaux ayant des énergies de l'ordre du potentiel chimique. Plus la température électronique augmente, plus l'occupation des couches électroniques ayant des énergies bien inférieures, c'est-à-dire par exemple les couches des électrons de cœur, vont commencer à être dépeuplées statistiquement. Jusqu'à maintenant, nous décrivons $\psi_i(\mathbf{r})$ la fonction d'onde de KS de l'état i . En pratique, nous décrivons de manière totalement équivalente la fonction d'onde de KS du niveau n , que nous appelons aussi bande ou orbitale doublement occupable², et qui contient au maximum 2 électrons à température nulle, dans le cas où les spins électroniques sont indiscernables³

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} f_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2. \quad (4.32)$$

En pratique, nous introduisons une orbitale de coupure N_c à partir de laquelle l'occupation est négligeable, et qui nous permet de tronquer la somme sur les orbitales. Nous discutons plus en détails de cette coupure à haute température dans la partie 4.6.

2. Nous veillerons à ne pas confondre l'indice de bande n et la densité électronique $n(\mathbf{r})$.

3. Pour simplifier, nous considérerons toujours le cas où les spins électroniques sont indiscernables dans la suite de ce manuscrit.

4.4 Échange et corrélation

L'estimation de la fonctionnelle d'échange-corrélation constitue la principale source d'erreurs dans les calculs DFT, car c'est la seule partie de la théorie à N -corps qui rend le problème non résoluble analytiquement. Il est par conséquent nécessaire de procéder à une approximation de cette partie de la fonctionnelle de HK, pour caractériser l'état fondamental de façon suffisamment précise.

L'échange correspond à l'interaction entre deux particules quantiques indiscernables. Elle est également parfois appelée la répulsion de Pauli, et est due à la nature antisymétrique des fonctions d'onde qui caractérisent les électrons 3.1 lorsque l'on permute deux électrons indiscernables [111, 112]. Cet effet est notamment responsable de la nature ferromagnétique de certains matériaux. Quant à elles, les interactions de corrélation électronique correspondent à l'influence du mouvement mutuel des électrons. Certains matériaux réputés très corrélés, comme les isolants de Mott [113], peuvent être très difficiles à caractériser sans une bonne approximation de ces interactions.

L'énergie d'échange-corrélation se décompose généralement en deux termes distincts

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (4.33)$$

Il existe une grande quantité de fonctionnelles d'échange-corrélation. Certaines dépendent uniquement de la densité $n(\mathbf{r})$ (LDA), et d'autres dépendent aussi du gradient de la densité $\nabla n(\mathbf{r})$ (GGA). Des fonctionnelles plus complexes peuvent aussi faire apparaître le laplacien de la densité $\Delta n(\mathbf{r})$, ou la densité d'énergie cinétique (meta-GGA) pour modéliser certains effets, mal représentés par les autres types de fonctionnelles. Nous allons nous concentrer sur les deux principales approximations encore utilisées en grande majorité dans les calculs *ab initio*.

4.4.1 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA) fut proposée par Dirac en 1930 [114], et était initialement conçue pour être utilisée dans les modèles de Thomas-Fermi. Elle consiste à modéliser le terme d'échange à partir de l'échange du gaz d'électrons homogène, dont nous avons développé l'expression analytique dans le chapitre 3, équation (3.55)

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{HEG}}(\mathbf{r}), \quad (4.34)$$

$$\epsilon_x^{\text{HEG}}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\mathbf{r})^{1/3}. \quad (4.35)$$

La différence étant que dans le cas d'un solide, la densité électronique n'est évidemment pas constante en tout point. Cette fonctionnelle fut par la suite améliorée pour prendre en compte les effets de spins (LSDA), où la densité est séparée en une combinaison linéaire de deux contributions de spin *up* et *down*.

L'énergie de corrélation de la LDA est beaucoup plus difficile à modéliser, car il n'existe pas de forme analytique. Elle est en principe modélisée à partir de résultats numériques du gaz d'électrons homogène basées sur des calculs de Monte Carlo quantique [115-117]. Le potentiel d'échange-corrélation en LDA est déduit de E_{xc}^{LDA}

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n} \right|_{\mathbf{r}} = \left(\epsilon_{xc}^{HEG} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}^{HEG}(n)}{\partial n} \right)_{\mathbf{r}}. \quad (4.36)$$

La LDA est une bonne approximation pour un grand nombre de systèmes. Il est cependant courant que les calculs en LDA sous-estiment l'énergie de l'état fondamental et l'énergie d'ionisation. Bien que construite pour des systèmes à densité faiblement variable, la fonctionnelle LDA peut également donner des résultats corrects dans des cas opposés, du fait de la compensation d'erreurs entre E_x^{LDA} et E_c^{LDA} . Cependant pour traiter des systèmes où la densité varie fortement, il est préférable de passer à une description plus complexe de l'énergie d'échange-corrélation, qui modélise le gradient de la densité.

4.4.2 Approximation du gradient généralisé

Comme son nom l'indique, l'approximation du gradient généralisé (GGA) prend en compte, en plus de la densité $n(\mathbf{r})$, le gradient de la densité $\nabla n(r)$. Elle prend la forme

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}), \quad (4.37)$$

$$\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_x^{HEG}(\mathbf{r}) f_{xc}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla n_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla n_{\downarrow}(\mathbf{r})) \quad (4.38)$$

où $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ et $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ sont les densités électroniques de spin *up* et *down*. En particulier, l'énergie d'échange dépend des densités d'électrons de spin opposés, et l'énergie de corrélation dépend des densités d'électrons de même spin. Le potentiel d'échange-corrélation est modifié en conséquence

$$v_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[n]}{\delta n} \right|_{\mathbf{r}} = \left(\epsilon_{xc} + n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n} - \nabla \left(n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n} \right) \right)_{\mathbf{r}}. \quad (4.39)$$

La modélisation de la fonction f_{xc} la plus utilisée est proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), en 1996 [118].

De manière générale, les fonctionnelles GGA améliorent l'estimation de l'énergie d'échange-corrélation, des énergies de liaison, et d'atomisation, et estime aussi mieux les énergies des systèmes magnétiques que la LDA. Cependant, tout comme pour les fonctionnelles LDA, certaines propriétés sont toujours très mal reproduites avec les fonctionnelles GGA, comme les interactions de Van der Waals, ou les énergies des bandes interdites, sous-estimées.

4.4.3 Autres fonctionnelles

Finalement, le choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation de précision plus élevée n'est pas nécessairement plus pertinent, en particulier à haute température, et dépend surtout du système étudié. L'utilisation de la densité d'énergie cinétique, associée à un hamiltonien non local (meta-GGA), permet notamment de mieux définir l'énergie des bandes interdites ainsi que les interactions à longue distance. Les fonctionnelles de type LDA+U permettent de corriger les énergies des bandes interdites dans le cas de matériaux possédant des électrons très localisés, et donc très corrélés. D'autres types de fonctionnelles, hybrides, mélangeant l'échange exact de Fock de l'atome isolé, et l'échange paramétré de type GGA, donnent une meilleure estimation de l'énergie d'ionisation. En ces termes, bien que le caractère *ab initio* de la DFT soit en théorie exact, il est en réalité plus subtil dans son application.

4.4.4 Dépendance en température

L'extension de la fonctionnelle d'échange-corrélation à température finie n'est pas triviale. L'introduction de la fonctionnelle de Mermin (4.4) à température finie, modifie l'expression de l'énergie de HK dans le contexte du système de KS, par l'énergie libre du système $F[n, T]$, à température T

$$F[n, T] = \mathcal{T}_s - TS_s + F_H[n] + F_{xc}[n, T], \quad (4.40)$$

où \mathcal{T}_s et S_s sont respectivement l'énergie cinétique, et l'entropie du système de KS. L'énergie libre d'échange-corrélation est par conséquent modifiée

$$F_{xc}[n, T] = (\mathcal{T}[n, T] - \mathcal{T}_s) - T(S - S_s[T]) + (U_{ee}[n, T] - F_H[n]), \quad (4.41)$$

avec $U_{ee}[n, T]$, la vraie énergie d'interaction entre électrons. À température nulle, nous retrouvons le cas où $F_{xc}[n, T = 0] = E_{xc}[n]$ de l'équation (4.6). Basées sur des calculs Monte Carlo, plusieurs paramétrisations de cette fonctionnelle à température finie montrent des différences non négligeables avec le cas à température nulle dans le domaine de la WDM dans le cas de la LDA et de la GGA [119-123].

Nous allons, en ce qui nous concerne, volontairement nous restreindre à l'approximation à température nulle, avec comme justification que dans la limite des hautes températures, les effets de l'échange-corrélation se rapportent exactement au cas du gaz d'électrons homogène, ce qui implique que les fonctionnelles LDA et GGA sont justes, du fait que les deux types d'approximations se rejoignent [123]

$$\lim_{T \rightarrow \infty} (F_{xc}^{GGA}[n, T] - F_{xc}^{LDA}[n, T]) = 0. \quad (4.42)$$

De plus, la prise en compte de ces fonctionnelles n'est pas nécessaire au développement du modèle que nous présentons dans la suite de ce manuscrit. Nous garderons cependant

en tête que nous devons nous intéresser à ces fonctionnelles d'échange-corrélation dans le cas où nous voudrions caractériser précisément un système à des températures intermédiaires, appartenant au domaine de la WDM.

4.5 Pseudopotentiels

Comme nous l'avons vu dans la section 4.3, la description des fonctions d'onde de KS en base d'ondes planes est particulièrement justifiée pour des espaces périodiques. Pour que le calcul soit effectivement réalisable, nous devons considérer un ensemble fini d'ondes planes réparties dans l'espace réciproque, jusqu'à une énergie de coupure E_{cut} . Cette coupure est légitime dans le cas où la variation de densité n'est pas trop élevée, auquel cas l'augmentation de E_{cut} sera nécessaire, ce qui est le cas pour les fonctions d'onde correspondant aux électrons de cœur, proches du noyau. Cependant, pour éviter d'avoir à considérer une trop grande base d'ondes planes, qui poserait des problèmes d'ordre numérique, nous utilisons le fait que les propriétés principales d'un solide soient extraites du recouvrement des fonctions d'onde des électrons de valence dans la grande majorité des cas. Les fonctions d'onde des électrons de cœur ne participent que très peu aux observables, à part dans les cas d'extrêmes densité ou température où les fonctions d'onde des électrons de cœur se recouvrent au même titre que les fonctions d'onde des électrons de valence, ce qui est précisément le cas dans cette thèse.

4.5.1 Séparabilité

Cette caractéristique nous permet de modifier la description de la fonction d'onde en dessous d'une certaine distance au noyau r_c , sans que les observables physiques ne soient impactées. Les premières méthodes consistent à modifier la forme du potentiel coulombien au voisinage du noyau. Ce potentiel lissé est appelé pseudopotentiel, et modifie la forme des équations de KS, et donc également les fonctions d'onde associées, qu'on appelle désormais pseudo fonctions d'onde, parfois désignées par $\tilde{\psi}_i$. Après cette section, nous nous tiendrons à cette notation uniquement lorsque ce sera nécessaire, pour éviter une écriture trop lourde, mais nous garderons en tête que dès que les pseudopotentiels entrent en jeu, alors les fonctions d'onde associées ne sont pas les fonctions d'onde de KS $\tilde{\psi}_i \neq \psi_i$. Le principe des pseudopotentiels est représenté par la figure 4.3.

Plusieurs méthodes ont été introduites dans le contexte du calcul *ab initio* [124-127]. L'opérateur du potentiel effectif des équations de KS (4.9) est modifié en remplaçant le potentiel extérieur \hat{v}_{ext} et l'éventuel potentiel lié aux électrons de cœur, par le pseudopotentiel \hat{v}_{pp}

$$\hat{v}_{\text{eff}} = \hat{v}_{\text{ext}} + \hat{v}_{\text{H}} + \hat{v}_{\text{xc}} + \hat{v}_{\text{pp}}, \quad (4.43)$$

où \hat{v}_{pp} se décompose en une partie locale et une partie non locale. Dans sa forme introduite

4.5. Pseudopotentiels

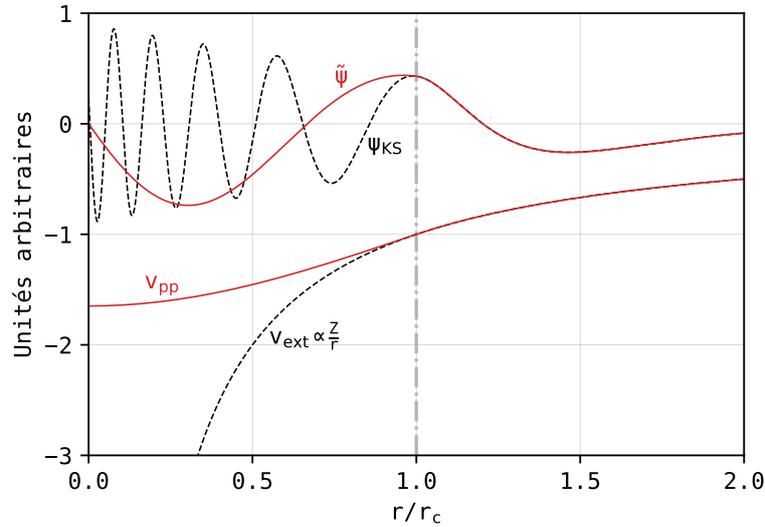


FIGURE 4.3 – Comparaison de la fonction d’onde de KS dans un potentiel extérieur coulombien en pointillés noirs avec la pseudo fonction d’onde $\tilde{\psi}$ dans le pseudopotentiel en rouge. Les quantités réelles, et les quantités pseudifiées se rejoignent pour $r > r_c$.

par Kleinman et Bylander [125], le pseudopotentiel prend la forme

$$\hat{v}_{pp} = \hat{v}_{loc} + \sum_{l=0}^l \sum_{m=-l}^l |\chi_{lm}\rangle E_l^{KB} \langle \chi_{lm}|, \quad (4.44)$$

où E_l^{KB} sont les énergies de Kleinman-Bylander qui pondèrent l’utilisation des projecteurs, et les projecteurs $\chi_{lm}(\mathbf{r})$ sont des fonctions à courte portée centrées sur les noyaux, qui se réécrivent en fonction des harmoniques sphériques complexes $Y_{lm}(\theta, \phi)$, solutions du problème atomique

$$\chi_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \chi_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (4.45)$$

4.5.2 Conservation de norme et pseudopotentiels ultra-doux

La condition conservation de norme peut s’ajouter à la construction des pseudopotentiels, et garantit

$$\int_{r < r_c} d^3\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 = \int_{r < r_c} d^3\mathbf{r} |\tilde{\psi}(\mathbf{r})|^2. \quad (4.46)$$

Les pseudopotentiels vérifiant cette condition sont qualifiés de pseudopotentiels à norme conservée (NC). Cette condition permet de garantir l’égalité stricte entre la fonction d’onde tous électrons et la pseudo fonction d’onde à l’extérieur de la sphère de rayon r_c .

D’autres types de pseudopotentiels n’astreignent pas nécessairement la conservation de norme, comme les potentiels ultra-doux [128], ce qui permet, de réduire davantage

la base d'ondes planes nécessaire à la description de la fonction d'onde. Cependant, ces simplifications engendrent la non orthogonalité des fonctions d'onde, qui nécessite de redéfinir les équations de KS par l'introduction d'une matrice de recouvrement. De plus, l'introduction d'une densité de compensation de charge est nécessaire pour retrouver un comportement électrostatique.

4.5.3 Méthode *projector augmented-wave*

Les méthodes précédentes permettent toutes de traiter le problème de forte oscillation dû à la présence des électrons de cœur dans le potentiel coulombien du noyau, en gelant les électrons dans un pseudopotentiel, et en le lissant à l'origine. Le principal désavantage de cette méthode est qu'après son application, nous n'avons aucun moyen de retrouver la vraie fonction d'onde de KS, ce qui implique que la densité électronique construite par les pseudo fonctions d'onde n'est pas la vraie densité pour des rayons inférieurs à r_c autour du noyau.

L'introduction de la méthode « *projector augmented-wave* » (PAW) par P. Blöchl en 1994 a permis de pallier cette difficulté en introduisant la transformation linéaire τ qui vérifie la relation entre la fonction d'onde de KS et la pseudo fonction d'onde

$$|\psi_i\rangle = \tau |\tilde{\psi}_i\rangle, \quad (4.47)$$

où $\tau = \mathbb{I} + \sum_{\alpha} S_{\alpha}$, et S_{α} est un opérateur agissant uniquement dans une sphère de rayon r_{PAW} , centrée autour du noyau α . Ces sphères, dont l'intérieur est appelée région augmentée, ne doivent pas se recouvrir pour que la suite des équations soient exactes. Nous définissons deux nouvelles bases partielles, $\{|\phi_{\nu}^{\alpha}\rangle\}$ et $\{|\tilde{\phi}_{\nu}^{\alpha}\rangle\}$, telles que

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\nu} c_{i,\nu}^{\alpha} |\phi_{\nu}^{\alpha}\rangle, \quad |\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_{\nu} c_{i,\nu}^{\alpha} |\tilde{\phi}_{\nu}^{\alpha}\rangle. \quad (4.48)$$

Nous choisissons spécifiquement la base $\{|\phi_{\nu}^{\alpha}\rangle\}$, comme une base de fonctions centrées autour de l'atome α , solutions de l'équation de Schrödinger de l'atome isolé. Nous imposons l'égalité des fonctions de base $\{|\phi_{\nu}^{\alpha}\rangle\}$ et $\{|\tilde{\phi}_{\nu}^{\alpha}\rangle\}$ à l'extérieur de la région augmentée. En appliquant l'opérateur τ sur $|\tilde{\phi}_{\nu}^{\alpha}\rangle$, nous obtenons une définition de la transformation locale S_{α} en fonction des nouvelles bases

$$S_{\alpha} |\tilde{\phi}_i^{\alpha}\rangle = \left(|\phi_i^{\alpha}\rangle - |\tilde{\phi}_i^{\alpha}\rangle \right). \quad (4.49)$$

Nous introduisons ensuite la base duale de $\{|\tilde{\phi}_{\nu}^{\alpha}\rangle\}$ que l'on note $\{|\tilde{p}_{\nu}^{\alpha}\rangle\}$, la condition d'orthogonalité, ainsi que la relation de fermeture

$$\langle \tilde{p}_{\nu}^{\alpha} | \tilde{\phi}_{\mu}^{\alpha} \rangle = \delta_{\nu\mu}, \quad c_{i,\nu}^{\alpha} = \langle \tilde{p}_{\nu}^{\alpha} | \tilde{\psi}_i \rangle, \quad \sum_{\nu} |\tilde{\phi}_{\nu}^{\alpha}\rangle \langle \tilde{p}_{\nu}^{\alpha} | = \mathbb{I}. \quad (4.50)$$

On peut donc réécrire la pseudo fonction d'onde en fonction de la base de pseudo fonctions d'onde partielles, et des projecteurs associés

$$|\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_{\nu} |\tilde{\phi}_{\nu}^{\alpha}\rangle \langle \tilde{p}_{\nu}^{\alpha} | \tilde{\psi}_i \rangle. \quad (4.51)$$

4.5. Pseudopotentiels

En utilisant l'équation (4.47), nous écrivons l'expression de la vraie fonction d'onde de KS, en fonction de la pseudo fonction d'onde et des fonctions d'onde partielles

$$|\psi_i\rangle = \tau |\tilde{\psi}_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_{\nu,\alpha} |\phi_\nu^\alpha\rangle \langle \tilde{p}_\nu^\alpha | \tilde{\psi}_i\rangle - \sum_{\nu,\alpha} |\tilde{\phi}_\nu^\alpha\rangle \langle \tilde{p}_\nu^\alpha | \tilde{\psi}_i\rangle. \quad (4.52)$$

La vraie densité électronique se déduit des fonctions d'onde de KS, et nous l'écrivons en utilisant la transformation PAW

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=0}^{N_c} f_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}), \quad (4.53)$$

où $\tilde{n}(\mathbf{r})$ est la pseudo densité électronique dans tout l'espace, $n^1(\mathbf{r})$ est la densité électronique liée à la base atomique $\{|\phi_\mu^\alpha\rangle\}$ dans une sphère de rayon r_{PAW} autour de l'atome α , et $\tilde{n}^1(\mathbf{r})$, densité liée aux pseudo fonctions d'onde partielles, toujours dans un rayon r_{PAW} autour de l'atome α . Nous avons plus précisément

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=0}^{N_c} f_n |\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})|^2, \quad (4.54)$$

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{i,j} \rho_{ij}^\alpha \phi_i^{\alpha*}(\mathbf{r}) \phi_j^\alpha(\mathbf{r}), \quad \text{avec } \rho_{ij}^\alpha = 2 \sum_{n=0}^{N_c} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i^\alpha \rangle \langle \tilde{p}_j^\alpha | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (4.55)$$

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{i,j} \rho_{ij}^\alpha \tilde{\phi}_i^{\alpha*}(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_j^\alpha(\mathbf{r}). \quad (4.56)$$

La figure 4.4 schématise le principe de la méthode PAW. Toutes les quantités physiques sont impactées par le changement de forme de la fonction d'onde, et les contributions associées sont calculées *a posteriori*. Nous n'entrerons pas plus dans les détails du développement

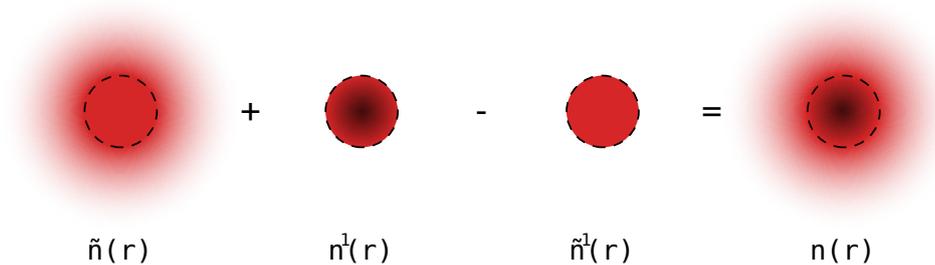


FIGURE 4.4 – Représentation graphique de l'équation (4.53) de la méthode PAW. Reconstitution de la densité électronique de KS à partir de la pseudo densité électronique, et des densités électroniques liées aux bases de fonctions partielles dans la sphère de rayon r_{PAW} autour des noyaux.

des contributions ici, mais nous garderons en tête que chaque quantité faisant intervenir les

fonctions d'onde de KS devra être adaptée au formalisme PAW. Après développement des énergies, nous retrouvons le hamiltonien PAW en dérivant l'énergie totale par l'opérateur pseudo densité [129]

$$\tilde{H} = \frac{dE}{d\tilde{\rho}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{\text{loc}} + \sum_{\alpha} \sum_{ij} |\tilde{p}_i^{\alpha}\rangle D_{ij}^{\alpha} \langle \tilde{p}_j^{\alpha}|, \quad (4.57)$$

avec $\tilde{\rho} = 2 \sum_n f_n |\tilde{\psi}_n\rangle \langle \tilde{\psi}_n|$, et $D_{ij}^{\alpha} = \partial E / \partial \rho_{ij}^{\alpha}$. La partie de droite est non locale, et dépend de l'environnement de l'atome α . Cette forme de potentiel, séparé en une partie locale et une partie non locale se rapporte à la forme introduite par Kleinman et Bylander [125], avec comme différences majeures que D_{ij}^{α} n'est pas une constante, contrairement à E_i^{KB} dans l'équation (4.44), et que les projecteurs ne sont pas diagonaux. La méthode PAW est implémentée dans ABINIT [130], et nous utiliserons le programme ATOMPAW [131] pour la génération des données atomiques PAW.

4.5.4 Dépendance en température

L'introduction de la méthode des pseudopotentiels, que nous nous trouvons dans le formalisme PAW ou non, impose d'introduire des sphères de rayon $r_c = r_{\text{PAW}}$, qui ne doivent pas se recouvrir, auquel cas les quantités physiques déduites seront fausses. Ce recouvrement peut être atteint pour des densités atomiques très élevées. Tout comme pour des systèmes à haute densité ionique, l'étude de systèmes à haute température ionique nécessite de considérer des faibles rayons de coupure. Dans les deux cas, il sera statistiquement plus fréquent que deux atomes se retrouvent très proches l'un de l'autre, avec des sphères de pseudopotentiel qui se recouvrent. Nous devons par conséquent réduire le rayon de coupure r_c , ce qui impliquera une augmentation du nombre d'ondes planes nécessaires à la description de la pseudo fonction d'onde.

Comme nous l'avons spécifié dans la partie 4.3.4, à haute température électronique, les couches des électrons de cœur commencent à se dépeupler. Le gel des électrons de cœur est par conséquent impossible à partir d'une certaine température, qui dépend du matériau. Nous veillerons donc à ne pas geler des électrons de cœur dont les couches associées sont dépeuplées, quitte à aller jusqu'à ne geler aucun électron (pseudopotentiel tous électrons), impliquant également la réduction du rayon de coupure r_c .

4.6 Vers les hautes températures

En utilisant les équations (4.21) et (4.32), nous avons à température finie

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} |\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_{n=0}^{N_c} f_n \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (4.58)$$

où N est le nombre d'électrons, et N_c est la bande de coupure. À température nulle, le choix de N_c est direct compte tenu du fait qu'une bande contient au maximum 2 électrons, nous

4.6. Vers les hautes températures

choisissons $N_c = N/2$. À température finie, ce choix n'est plus direct à cause de la forme de la fonction d'occupation de FD. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, cette fonction s'aplatit lorsque la température augmente, et tend asymptotiquement vers 0, ce qui rend le choix du nombre de bandes plus compliqué, car, en tronquant la somme, l'occupation du dernier niveau (LLO) ne sera pas strictement nulle. Nous devons donc faire une étude de convergence en nombre de bandes, pour se convaincre que la faible portion d'électrons se trouvant après la bande de coupure est négligeable.

Nous prenons pour exemple le calcul ABINIT de la convergence sur la pression électronique, définie par (4.30), pour une structure cubique faces centrées (FCC) d'aluminium à 20 eV et 50 eV en fonction du nombre de bandes sur la figure 4.5 et sur le tableau 4.1. L'erreur relative sur la pression électronique définie par

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{|P - P_0|}{P_0}, \quad (4.59)$$

est également représentée sur la figure 4.5 où P_0 est la pression électronique obtenue avec le plus grand nombre de bandes. Pour atteindre une précision inférieure à un pour cent, nous devons considérer au moins 128 bandes par atome à 20 eV et 512 bandes par atome à 50 eV.

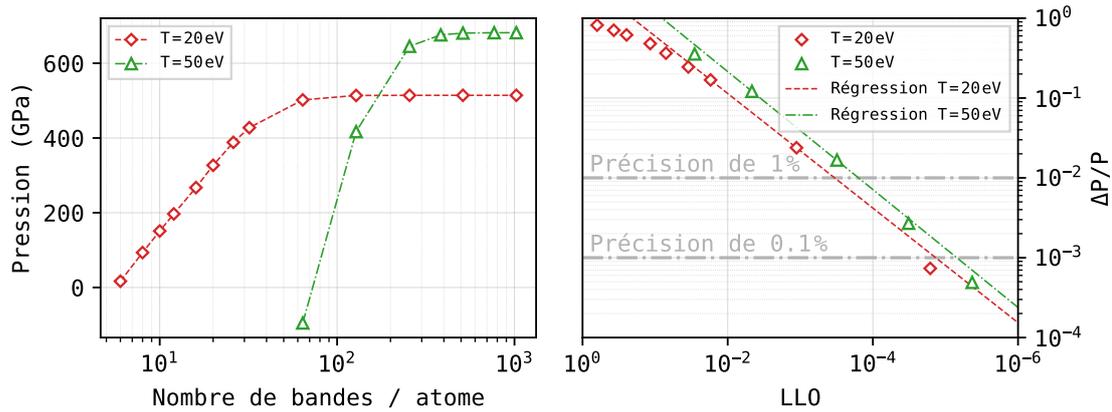


FIGURE 4.5 – Convergence de la pression électronique en fonction du nombre de bandes par atome pour un système d'aluminium FCC à densité standard et à des température de 20 eV (diamants rouges), et 50 eV (triangles verts) à gauche. La pression du calcul à T=50 eV est décalé de -1500 GPa. À droite, l'erreur relative de la pression électronique est représentée en fonction du LLO selon l'équation (4.59). L'axe des abscisses est inversé.

En théorie, le temps de simulation est proportionnel à N_c^3 . Ce qui veut dire que le calcul à 128 bandes par atome à 20 eV prendrait environ 16^3 fois plus de temps que le calcul à 8 bandes par atome à température nulle. Heureusement, les codes de calcul *ab initio* sont parallélisés en MPI (parallélisation internœuds à mémoire séparée) et OpenMP (parallélisation intranœuds, à mémoire partagée) pour éviter que les systèmes à grand nombre de bandes prennent trop de temps, même si le coût en temps de calcul reste en loi de puissance en fonction du nombre de bandes. À haute température, nous devons donc prendre

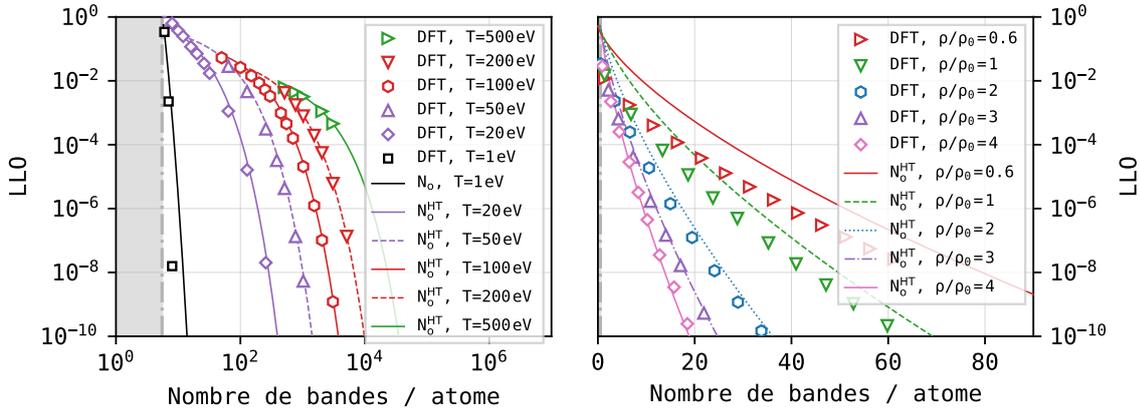


FIGURE 4.6 – LLO en fonction du nombre d’orbitales par atome d’un système d’aluminium dans une cellule FCC pour différentes températures allant de 1 eV à 500 eV à gauche. Les symboles correspondent aux simulations DFT (ABINIT), et les courbes correspondent à notre approximation haute température (3.47). Un pseudopotentiel PAW avec 2 électrons de cœur, et une fonctionnelle d’échange-corrélation LDA sont utilisés. La ligne grise verticale en pointillés correspond au nombre minimal de bandes possibles avec le pseudopotentiel utilisé. Nous obtenons une très bonne approximation de la LLO pour chaque température. La figure de droite représente les mêmes quantités, mais pour différentes densités, et pour un système de 2 atomes de lithium à 8.6 eV, avec un pseudopotentiel PAW à 2 électrons de cœur, et une fonctionnelle d’échange-corrélation LDA. Les calculs DFT sont réalisés dans un article de Karasiev *et al.* [132]. Nous remarquons que notre modèle surestime légèrement le nombre d’orbitales requis pour une LLO données.

en compte un très grand nombre de bandes très peu occupées pour atteindre une précision acceptable, avec un coût de calcul proportionnel au nombre de ces bandes quasiment vides. Cette contrainte constitue le problème principal de la DFT à haute température.

Dans le cas de notre système d’aluminium FCC, une LLO de 10^{-4} au maximum est requise pour obtenir une erreur relative de l’ordre de 1 %. Une étude récente sur le système MgO dans le domaine de la WDM nous montre qu’une LLO de 10^{-5} est requise pour obtenir une convergence de pression de l’ordre de 0.1 % [134] pour des températures au delà de la centaine d’eV. Les calculs *ab initio* à température finie demandent une LLO de l’ordre de 10^{-4} à 10^{-5} . Cependant, la LLO n’est qu’un indicateur approximatif, et ne dispense pas d’une étude de convergence en nombre de bandes. Des estimations détaillées du nombre de bandes nécessaire pour une précision donnée peut être retrouvée dans des articles récents [132, 133], dont nous comparons les résultats avec notre modèle du nombre d’orbitales requis à LLO fixée introduit dans le chapitre 3, section 3.3.

Les figures 4.6 et 4.7 comparent notre modèle d’estimation, décrit par l’équation (3.46), et (3.47) pour son approximation à haute température, avec les données *ab initio*. De manière générale, nous déduisons de ces analyses que notre modèle est cohérent avec les résultats *ab initio*, avec une légère surestimation du nombre d’orbitales requis, principalement pour les faibles densités. Il nous offre néanmoins une estimation prudente du nombre d’orbitales à prendre en compte dans notre calcul *ab initio*. Les détails de cette analyse sont présentés sur

4.6. Vers les hautes températures

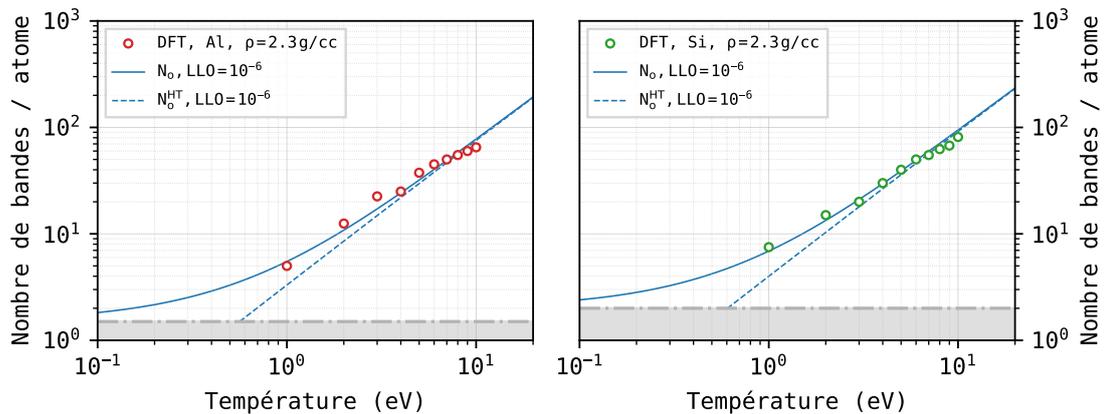


FIGURE 4.7 – Comparaison du nombre de bandes par atome en fonction de la température pour une LLO à 10^{-6} . À gauche, un système d'aluminium à 2.3 g/cc, et à droite un système de silicium à 2 g/cc. Pour les parties DFT, des pseudopotentiels PAW à 10 électrons de cœur pour l'aluminium et pour les silicium. Les calculs DFT sont réalisés dans un article de Luo *et al.* [133]. Les lignes continues représentent le nombre d'orbitales pour une LLO fixe de l'équation (3.46), et les lignes en pointillés représentent notre approximation à haute température (3.47). La ligne grise horizontale en pointillés correspond au nombre minimal de bandes possibles avec le pseudopotential utilisé. Notre modèle basé sur le gaz de Fermi est cohérent avec les données DFT sur toute la gamme de températures.

notre article, publié dans la revue *Physics of Plasmas* [23].

Bien que nous ayons trouvé une bijection entre la LLO et le nombre de bandes requis, le *mur* d'orbitales de la DFT à haute température demeure difficilement franchissable, même à l'aide de codes optimisés pour le calcul haute performance, ou pour des simulations exécutées sur les supercalculateurs les plus récents. Ce mur nous conduit à la conception d'un modèle universel, qui nous permettrait de réduire ce nombre d'orbitales, et de rendre les calculs DFT accessibles, sans limite de température.

T=20 eV				T=50 eV			
Bandes /atome	LLO	Pression (GPa)	ΔP (%)	Bandes /atome	LLO	Pression (GPa)	ΔP (%)
6	$1.5 \times 10^{+00}$	16.678	96.76				
8	6.3×10^{-01}	93.422	81.83				
10	3.7×10^{-01}	151.04	70.62				
12	2.5×10^{-01}	196.81	61.72				
16	1.2×10^{-01}	267.24	48.02				
20	7.1×10^{-02}	326.86	36.43				
26	3.5×10^{-02}	388.33	24.47	64	2.9×10^{-02}	1404.86	35.61
32	1.7×10^{-02}	427.55	16.84	128	4.6×10^{-03}	1917.02	12.13
64	1.1×10^{-03}	501.89	23.80	256	3.1×10^{-04}	2145.27	1.670
128	1.6×10^{-05}	513.77	0.070	384	3.2×10^{-05}	2175.83	0.270
256	2.0×10^{-08}	514.14	0.001	512	4.3×10^{-06}	2180.65	0.050
512	3.5×10^{-13}	514.14	0.001	768	1.3×10^{-07}	2181.68	0.002
1024	1.0×10^{-15}	514.15	0.000	1024	5.4×10^{-09}	2181.72	0.000

TABLEAU 4.1 – Convergence de la pression électronique en fonction du nombre de bandes par atome pour un système d'aluminium FCC à densité standard et à des température de 20 eV à gauche, et 50 eV à droite. L'occupation du dernier niveau est notée LLO, et l'erreur relative sur la pression calculée à partir de (4.59). Le calcul a été réalisé avec un pseudopotentiel PAW avec seulement 2 électrons gelés dans le cœur, un rayon $r_{\text{paw}} = 1.6$ Bohr, et avec une fonctionnelle d'échange-corrélation LDA. La ligne horizontale délimite la région de précision inférieure à 1 %.

Références

- [22] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». Dans : *Physical Review* 140.4 (15 nov. 1965), A1133-A1138.
- [23] A. BLANCHET et al. « Requirements for very high temperature Kohn–Sham DFT simulations and how to bypass them ». Dans : *Physics of Plasmas* 27.12 (déc. 2020), p. 122706.
- [37] N. David MERMIN. « Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas ». Dans : *Physical Review* 137.5 (1^{er} mars 1965), A1441-A1443.
- [38] Jürgen HAFNER. « Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond ». Dans : *Journal of Computational Chemistry* 29.13 (oct. 2008), p. 2044-2078.
- [46] Xavier GONZE et al. « The ABINIT project: Impact, environment and recent developments ». Dans : *Computer Physics Communications* 248 (mars 2020), p. 107042.
- [47] Paolo GIANNOZZI et al. « QUANTUM ESPRESSO toward the exascale ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 152.15 (21 avr. 2020), p. 154105.
- [92] M. J. FRISCH et al. *Gaussian 16 Revision C.01*. 2016.
- [93] Alberto GARCÍA et al. « SIESTA : Recent developments and applications ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 152.20 (29 mai 2020), p. 204108.

- [94] Andris GULANS et al. « exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory ». Dans : *Journal of Physics: Condensed Matter* 26.36 (10 sept. 2014), p. 363202.
- [95] ALAA AKKOUSH et al. *FHI-aims*.
- [96] Volker BLUM et al. « Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals ». Dans : *Computer Physics Communications* 180.11 (nov. 2009), p. 2175-2196.
- [97] KAY DEWHURST et al. *The Elk Code*.
- [98] Peter BLAHA et al. « WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 152.7 (21 fév. 2020), p. 074101.
- [99] G. HUSER et al. « Experimental and *ab initio* investigations of microscopic properties of laser-shocked Ge-doped ablator ». Dans : *Physical Review E* 92.6 (14 déc. 2015), p. 063108.
- [100] Z. CHEN et al. « Electron Kinetics Induced by Ultrafast Photoexcitation of Warm Dense Matter in a 30-nm-Thick Foil ». Dans : *Physical Review Letters* 127.9 (27 août 2021), p. 097403.
- [101] F. DORCHIES et V. RECOULES. « Non-equilibrium solid-to-plasma transition dynamics using XANES diagnostic ». Dans : *Physics Reports* 657 (oct. 2016), p. 1-26.
- [102] Dominik MARX et Michele PARRINELLO. « *Ab initio* path integral molecular dynamics: Basic ideas ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 104.11 (15 mars 1996), p. 4077-4082.
- [103] Lars HEDIN. « New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem ». Dans : *Physical Review* 139.3 (2 août 1965), A796-A823.
- [104] Péter PULAY. « Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration ». Dans : *Chemical Physics Letters* 73.2 (juill. 1980), p. 393-398.
- [105] Felix BLOCH. « Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern ». Dans : *Zeitschrift für Physik* 52.7 (juill. 1929), p. 555-600.
- [106] H. HELLMANN. « Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte ». Dans : *Zeitschrift für Physik* 85.3 (mars 1933), p. 180-190.
- [107] R. P. FEYNMAN. « Forces in Molecules ». Dans : *Physical Review* 56.4 (15 août 1939), p. 340-343.
- [108] O. H. NIELSEN et Richard M. MARTIN. « Quantum-mechanical theory of stress and force ». Dans : *Physical Review B* 32.6 (15 sept. 1985), p. 3780-3791.
- [109] Xavier GONZE. « Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order ». Dans : *Physical Review A* 52.2 (1^{er} août 1995), p. 1086-1095.

- [110] Xavier GONZE. « Adiabatic density-functional perturbation theory ». Dans : *Physical Review A* 52.2 (1^{er} août 1995), p. 1096-1114.
- [111] P. DIRAC. « On the theory of quantum mechanics ». Dans : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 112.762 (oct. 1926), p. 661-677.
- [112] W. HEISENBERG. « Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik ». Dans : *Zeitschrift für Physik* 38.6 (juin 1926), p. 411-426.
- [113] B.H. BRANDOW. « Electronic structure of Mott insulators ». Dans : *Advances in Physics* 26.5 (sept. 1977), p. 651-808.
- [114] P. A. M. DIRAC. « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom ». Dans : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26.3 (juill. 1930), p. 376-385.
- [115] D. CEPERLEY. « Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions ». Dans : *Physical Review B* 18.7 (1^{er} oct. 1978), p. 3126-3138.
- [116] D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER. « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method ». Dans : *Physical Review Letters* 45.7 (18 août 1980), p. 566-569.
- [117] J. P. PERDEW et Alex ZUNGER. « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems ». Dans : *Physical Review B* 23.10 (15 mai 1981), p. 5048-5079.
- [118] John P. PERDEW et al. « Generalized Gradient Approximation Made Simple ». Dans : *Physical Review Letters* 77.18 (28 oct. 1996), p. 3865-3868.
- [119] François PERROT et M. W. C. DHARMA-WARDANA. « Exchange and correlation potentials for electron-ion systems at finite temperatures ». Dans : *Physical Review A* 30.5 (1^{er} nov. 1984), p. 2619-2626.
- [120] Travis SJOSTROM et Jérôme DALIGAULT. « Gradient corrections to the exchange-correlation free energy ». Dans : *Physical Review B* 90.15 (7 oct. 2014), p. 155109.
- [121] Valentin V. KARASIEV et al. « Accurate Homogeneous Electron Gas Exchange-Correlation Free Energy for Local Spin-Density Calculations ». Dans : *Physical Review Letters* 112.7 (20 fév. 2014), p. 076403.
- [122] Valentin V. KARASIEV et al. « Importance of finite-temperature exchange correlation for warm dense matter calculations ». Dans : *Physical Review E* 93.6 (23 juin 2016), p. 063207.
- [123] Valentin V. KARASIEV et al. « Nonempirical Semilocal Free-Energy Density Functional for Matter under Extreme Conditions ». Dans : *Physical Review Letters* 120.7 (14 fév. 2018), p. 076401.
- [124] D. R. HAMANN et al. « Norm-Conserving Pseudopotentials ». Dans : *Physical Review Letters* 43.20 (12 nov. 1979), p. 1494-1497.

- [125] Leonard KLEINMAN et D. M. BYLANDER. « Efficacious Form for Model Pseudopotentials ». Dans : *Physical Review Letters* 48.20 (17 mai 1982), p. 1425-1428.
- [126] N. TROULLIER et José Luriaas MARTINS. « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations ». Dans : *Physical Review B* 43.3 (15 jan. 1991), p. 1993-2006.
- [127] Kari LAASONEN et al. « Implementation of ultrasoft pseudopotentials in *ab initio* molecular dynamics ». Dans : *Physical Review B* 43.8 (15 mars 1991), p. 6796-6799.
- [128] David VANDERBILT. « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism ». Dans : *Physical Review B* 41.11 (15 avr. 1990), p. 7892-7895.
- [129] G. KRESSE et D. JOUBERT. « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method ». Dans : *Physical Review B* 59.3 (15 jan. 1999), p. 1758-1775.
- [130] Marc TORRENT et al. « Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure ». Dans : *Computational Materials Science* 42.2 (avr. 2008), p. 337-351.
- [131] N.A.W. HOLZWARth et al. « A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atompaw for generating atom-centered functions ». Dans : *Computer Physics Communications* 135.3 (avr. 2001), p. 329-347.
- [132] Valentin V. KARASIEV et al. « Comparison of density functional approximations and the finite-temperature Hartree-Fock approximation in warm dense lithium ». Dans : *Physical Review E* 86.5 (6 nov. 2012), p. 056704.
- [133] K. LUO et al. « Towards accurate orbital-free simulations: A generalized gradient approximation for the noninteracting free energy density functional ». Dans : *Physical Review B* 101.7 (13 fév. 2020), p. 075116.
- [134] François SOUBIRAN et al. « Magnesium oxide at extreme temperatures and pressures studied with first-principles simulations ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 151.21 (7 déc. 2019), p. 214104.

— *Chapitre 5* —
Dynamique moléculaire *ab initio* étendue

Sommaire

5.1	Introduction	77
5.2	Les fonctions d'onde électroniques de haute énergie	79
5.2.1	Définition d'un système de test	79
5.2.2	Énergie des bandes d'index élevé	80
5.2.3	Base d'ondes planes et énergies associées	82
5.2.4	Paquets d'ondes gaussiens	83
5.3	Potentiel résiduel	85
5.3.1	Évaluation par moyenne périphérique	85
5.3.2	Évaluation par moyenne spatiale	86
5.4	Estimation de l'erreur	87
5.5	Contributions des orbitales de haute énergie	89
5.5.1	Nombre d'électrons	90
5.5.2	Densité électronique	91
5.5.3	Énergie	92
5.5.4	Contraintes	93
5.5.5	Entropie	94
5.5.6	Terme de double-comptage	95
5.6	Implémentation	96
5.6.1	Composition du module	96
5.6.2	Appels et ajout des contributions	98
5.6.3	Utilisation	99
5.7	Validation de l'implémentation	100
5.7.1	Convergence en nombre de bandes	101
5.7.2	Gain de temps	104
5.7.3	Proportion énergétique	106

5.1 Introduction

MALGRÉ les difficultés impliquées par l'existence du mur d'orbitales introduit dans le chapitre précédent, les études *ab initio* dans le régime de la WDM se multiplient dans

de nombreux groupes internationaux. Citons par exemple le groupe allemand de Rostock [135, 136], les laboratoires nationaux du département de l'énergie des États-Unis [137], ou plus récemment la Chine [138].

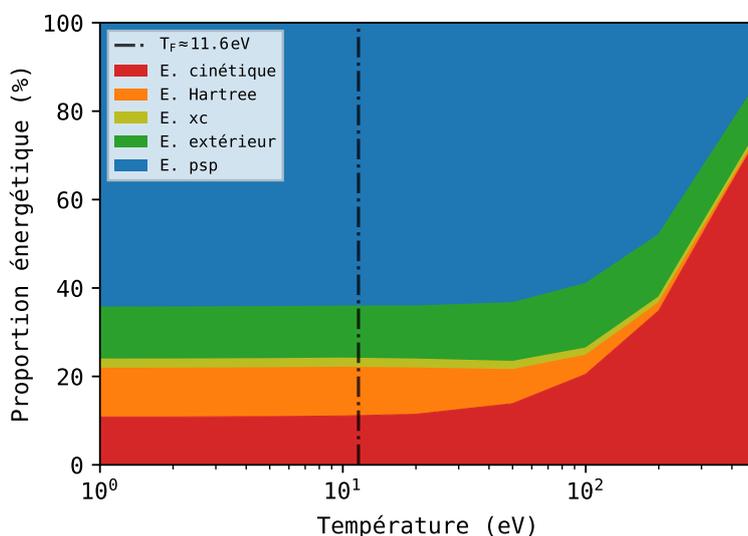


FIGURE 5.1 – Composition de l'énergie interne en fonction de la température pour un système d'aluminium FCC. Le pourcentage de la valeur absolue de chaque composante énergétique est représenté par une couleur distincte sur le graphique en aires.

Nous représentons sur la figure 5.1, la proportion énergétique en fonction de la température pour un système d'aluminium FCC (dont nous donnons les détails dans la partie suivante). La première observation que nous faisons sans surprise est que l'énergie cinétique constitue la partie majoritaire de l'énergie interne à haute température. Cette proportion augmente d'environ 10% à basse température jusqu'à quasiment 100% à 10 keV. L'énergie liée au pseudopotentiel (parties locale et non locale) est majoritaire à basse température. Nous remarquons que les proportions énergétiques sont relativement stables pour des températures inférieures à $T_F \approx 11.6$ eV. L'augmentation drastique de l'énergie cinétique a lieu par la suite. Nous remarquons également sur cette figure la proportion très minoritaire de l'énergie d'échange-corrélation à très haute température, ce qui motive notre choix de prendre une fonctionnelle d'échange-corrélation non dépendante de la température. Le tableau récapitulatif de la composition de l'énergie en fonction de la température, ainsi que la comparaison entre les deux modèles pour ce système est détaillé en annexe B.3. Lorsque la température est très élevée, le hamiltonien est donc principalement cinétique, et les équations de KS se rapportent simplement à l'équation de Poisson.

Parmi les différentes manières de traverser ce mur d'orbitales, la méthode de la dynamique moléculaire *ab initio* étendue (extended FPMD), initialement proposée par Shen Zhang *et al.* [50], est particulièrement adaptée pour des programmes de simulations quantiques en description d'ondes planes comme ABINIT [46]. Cette méthode consiste à rempla-

cer les fonctions d'onde de haute énergie par des ondes planes pures, dont l'énergie est basée sur le modèle du gaz de Fermi, introduit dans le chapitre 3. Ces contributions analytiques permettent de traiter la haute température, tout en gardant suffisamment de fonctions d'onde de KS pour capturer les effets de la structure électronique.

Nous développerons dans un premier temps les possibilités de simplification du système de Kohn-Sham à haute température, puis nous détaillerons le principe de la méthode ext. FPMD en développant les contributions aux différentes grandeurs physiques. Notre développement, les différences avec la proposition de Shen Zhang *et al.* ainsi que l'implémentation de la méthode dans ABINIT constituent l'objet de ce chapitre. Ce développement a fait l'objet d'une publication dans la revue *Computer Physics Communications*, publiée en ligne en 2021 et à paraître en format papier en 2022 [51]. Cette implémentation est disponible depuis la version 9.6 d'ABINIT¹.

5.2 Les fonctions d'onde électroniques de haute énergie

5.2.1 Définition d'un système de test

Pour illustrer le comportement des fonctions d'onde de haute énergie, utilisées pour les calculs à haute température, nous proposons un calcul test d'aluminium statique, dans une structure FCC, avec une température électronique de 20 eV ($\sim 232\,000$ K). Afin de mettre en valeur les représentations qui suivent, nous choisissons de considérer une supercellule de 32 atomes avec une grille de Monkhorst-Pack (MP) de 3^3 points k [139]. Nous choisissons la densité standard de l'aluminium de 2.7 g/cc, et nous utilisons un pseudopotentiel PAW avec 2 électrons gelés dans le cœur (soit les états électroniques $1s$), avec un rayon r_{PAW} de 1 Bohr. Nous choisissons une fonctionnelle d'échange-corrélation LDA, et nous utilisons 4096 bandes en tout pour satisfaire une LLO de l'ordre de 10^{-5} , là où 176 bandes seraient suffisantes pour un calcul à température nulle.

L'aluminium atomique, qui possède la structure électronique ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$), voit ses états électroniques changer dans la matière condensée. Dans notre cas, comme l'atteste la densité d'états représentée sur la figure 5.2, les 32 premières bandes du système, correspondant aux orbitales atomiques $2s$, ont une énergie propre de KS qui reste très localisée à -3.772 Ha. Cette forte localisation est due au fait que les orbitales de cœur de chaque atome ne se recouvrent pas. Ce comportement pourrait changer en considérant par exemple une densité ou une température différente. L'effet de la haute température commence néanmoins à être visible sur ces orbitales, qui sont occupées par environ 1.967 électrons, et plus strictement par 2 électrons. Les 96 bandes qui suivent correspondent aux orbitales atomiques $2p$. L'énergie propre va de -2.4207 à -2.4203 Ha. Nous commençons à remarquer un très léger recouvrement des orbitales atomiques, impliquant également une

1. Source et documentation disponible sur le site internet d'ABINIT (www.abinit.org)

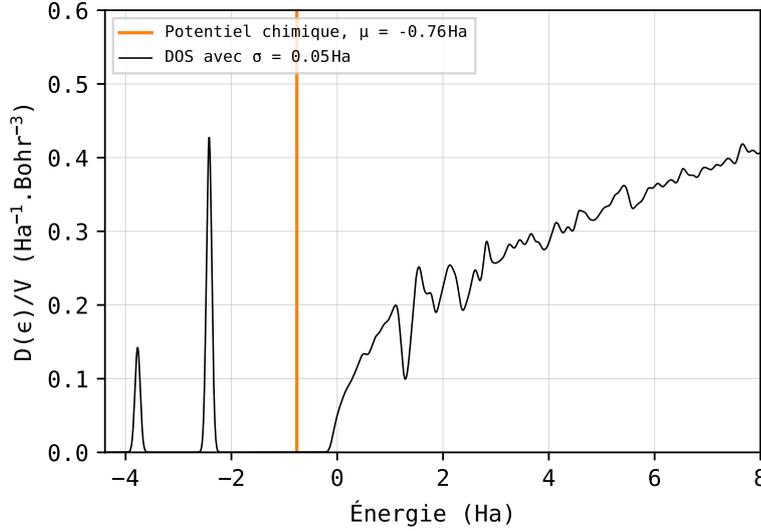


FIGURE 5.2 – Densité d'états d'un crystal FCC d'aluminium avec une température électronique de 20 eV.

occupation légèrement variable, d'environ 1.81 électrons par bande. Les bandes suivantes correspondent aux orbitales atomiques $3s$ et $3p$, et ne sont plus du tout identifiables, du fait de leur fort recouvrement dans notre système FCC. Ces orbitales se recouvrent également avec les orbitales d'énergie supérieures (états $4s$, $3d$, $4p$, $5s$...). Nous remarquons une énergie de plus en plus rapprochée pour des hautes énergies, qui peut s'identifier comme un *continuum*.

5.2.2 Énergie des bandes d'index élevé

Nous représentons l'énergie propre des orbitales de KS ϵ_n , l'énergie cinétique ϵ_n^K , ainsi que l'énergie du gaz de Fermi de l'équation (3.42), respectivement définies par

$$\epsilon_n = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \epsilon_{n,\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{H} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle, \quad (5.1)$$

$$\epsilon_n^K = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \epsilon_{n,\mathbf{k}}^K = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \nabla^\dagger \nabla | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} |c_{n,\mathbf{k}(\mathbf{G})}|^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2, \quad (5.2)$$

$$\epsilon_n^{\text{FG}} = \frac{1}{2} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{2/3}, \quad (5.3)$$

pour chaque bande sur la figure 5.3. L'énergie cinétique de l'orbitale identifiée par (n, \mathbf{k}) correspond à la moyenne de l'énergie des ondes planes $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 / 2$, pondérée par la probabilité

5.2. Les fonctions d'onde électroniques de haute énergie

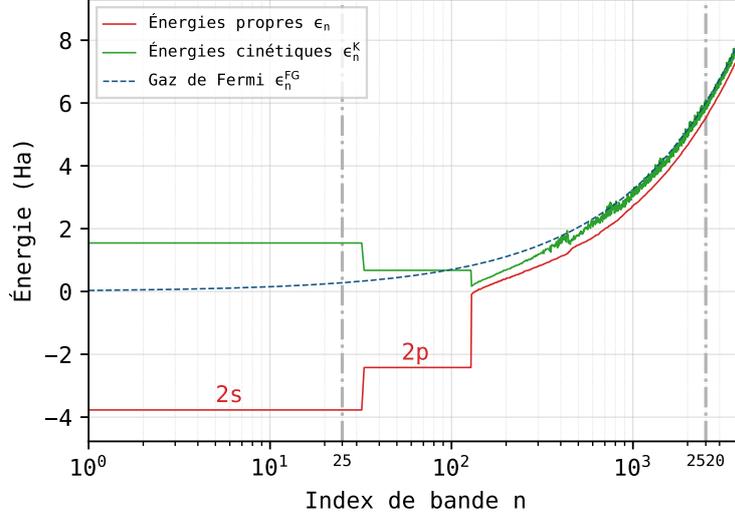


FIGURE 5.3 – Énergie en fonction de l'index des bandes pour un système de 32 atomes d'aluminium dans un cristal FCC à une température électronique de 20 eV et à densité standard. L'énergie propre ϵ_n est représentée en rouge, l'énergie cinétique ϵ_n^K est représentée en vert, et l'énergie du gaz de Fermi ϵ_n^{FG} en pointillés bleus. Les lignes verticales grises correspondent à la position des bandes #25 et #2520. Le bruit sur la courbe d'énergie cinétique est accentué lorsqu'un trop faible nombre de points \mathbf{k} est considéré.

$\mathcal{P}(\mathbf{G})$ que nous définissons par

$$\mathcal{P}(\mathbf{G}) = |c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})|^2. \quad (5.4)$$

À partir de la bande $n = 100$, que l'on peut identifier comme le début du *continuum* d'états, l'énergie cinétique des orbitales de KS se rapproche de plus en plus de l'énergie du gaz de Fermi, jusqu'à ce que les deux se confondent totalement dans la limite des hautes énergies. Cet effet nous indique que les électrons de haute énergie se comportent exactement comme dans un gaz de Fermi, quasiment libérés de toute interaction

$$\epsilon_n^K \approx \epsilon_n^{FG}. \quad (5.5)$$

Cette approximation est liée au problème électronique, et est donc toujours valide pour des systèmes désordonnés (liquides ou gaz). La figure 5.3 est séparée en deux régions distinctes. Sur la gauche, nous observons une répartition discrète de l'énergie, dont l'occupation électronique est quasiment saturée. De l'autre côté, nous observons une variation continue de l'énergie avec une occupation de moins en moins élevée, et un comportement électronique qui tend vers une description sans interaction.

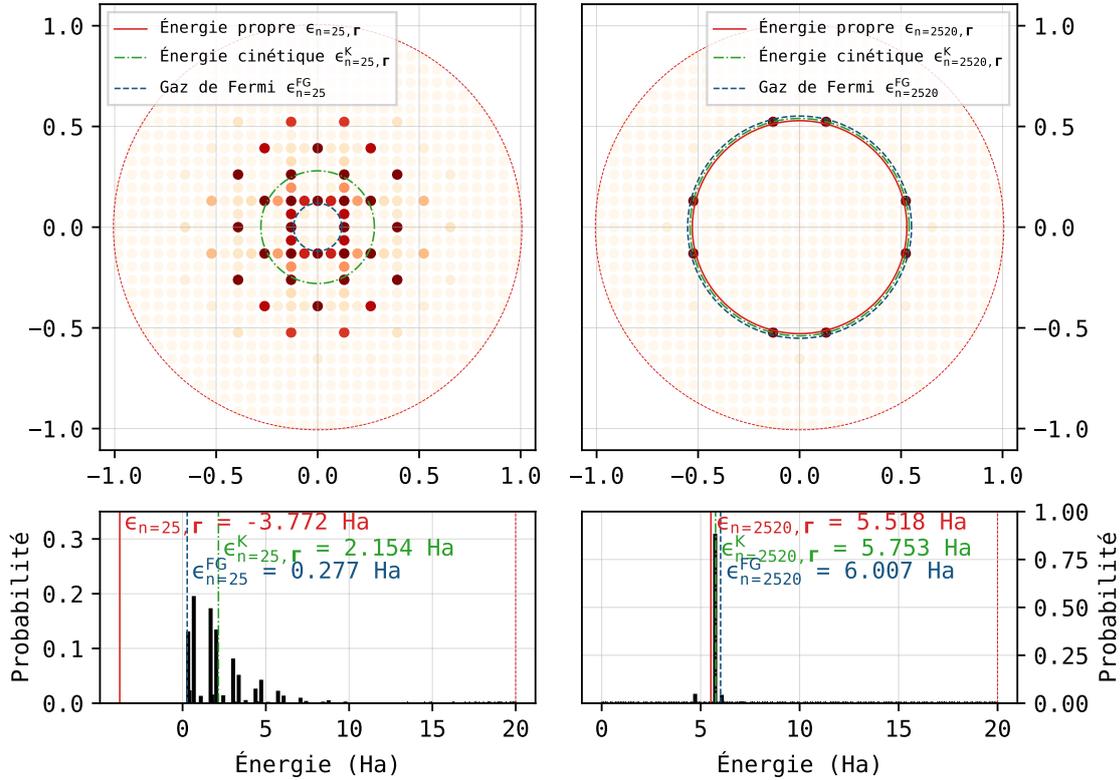


FIGURE 5.4 – Coefficients des ondes planes des orbitales dans le plan $z = 0$ de l'espace réciproque, et au point $\mathbf{k} = \Gamma$. Les coefficients dominants sont représentés en couleur rouge foncé opaque. La figure de gauche représente ces coefficients pour l'orbitale d'index #25, et dont la valeur de l'énergie propre est faible. La figure de droite représente ces coefficients pour l'orbitale d'index #2520, dont l'énergie propre associée est plus élevée. Les figures du bas représentent la probabilité $c_{n,\Gamma}(\mathbf{G})$ en fonction de l'énergie de l'onde plane \mathbf{G} associée. Cette fois, les données sont intégrées sur tout l'espace réciproque. Le cercle en pointillés rouges représente le cercle lié à l'énergie de coupure des ondes planes.

5.2.3 Base d'ondes planes et énergies associées

Après extraction des données des fichiers de fonctions d'onde dans ABINIT², nous traçons le maillage des ondes planes dans l'espace réciproque pour le point $\mathbf{k} = \Gamma$, et nous attribuons à chaque point sa probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{G})$. Nous associons à chaque point l'énergie de l'onde plane à partir du module de $|\Gamma + \mathbf{G}|$. La partie supérieure de la figure 5.4 représente la grille d'ondes planes sur la tranche $z = 0$ pour les bandes de faible et de haute énergie, d'index respectifs #25, et #2520, représentées par les lignes en pointillés gris sur la figure 5.3. La partie inférieure correspond à la somme des probabilités $\mathcal{P}(\mathbf{G})$ en fonction de l'énergie $\epsilon_{\Gamma}^{\text{PW}}(\mathbf{G})$. La fonction d'onde de faible énergie $\psi_{n=25,\Gamma}(\mathbf{r})$, que l'on identifie à l'orbitale

2. Nous extrayons les valeurs de coefficients en modifiant l'utilitaire *cut3d*, qui lit nativement les fichiers de sortie binaires d'ABINIT.

5.2. Les fonctions d'onde électroniques de haute énergie

atomique $2s$, nécessite un grand nombre d'ondes planes, dispersées en énergie. À l'opposé, la fonction d'onde de haute énergie $\psi_{n=2520,\Gamma}(\mathbf{r})$, qui décrit une partie des électrons se trouvant dans le *continuum*, nécessite uniquement des ondes planes ayant une énergie très localisée autour de l'énergie cinétique $\epsilon_{n,\Gamma}^K$, et de l'énergie du gaz de Fermi ϵ_n^{FG} .

Nous pouvons prédire facilement l'énergie cinétique des bandes d'index élevé grâce à l'approximation (5.5). Nous remarquons cependant une différence notable entre l'énergie propre et l'énergie cinétique, même pour des très hautes énergies. Cette différence est due au fait que les électrons ne sont pas totalement libres. Ils se trouvent en effet dans un potentiel ressenti qui ne dépend pas de l'index n , exactement comme dans le cas du gaz d'électrons homogène sans interaction, où les électrons se trouvent dans un potentiel résiduel dû à la présence des ions (3.51). Nous pouvons prédire l'énergie propre pour n'importe quel matériau, dans la limite des hautes énergies, par

$$\epsilon_n \approx \epsilon_n^K + U_0 \approx \epsilon_n^{\text{FG}} + U_0, \quad (5.6)$$

où U_0 est une constante à déterminer³, clairement négative dans le cas de la figure 5.3. Considérer une grille entière d'ondes planes n'est donc pas nécessaire pour décrire une fonction d'onde de haute énergie, car nous connaissons déjà la forme et l'énergie de ces fonctions d'onde, dont la somme dans l'expression initiale de l'équation (4.17) se réduit à une somme sur les ondes planes ayant l'énergie du gaz de Fermi. Nous qualifions ce régime asymptotique en énergie de régime d'ondes planes uniques.

5.2.4 Paquets d'ondes gaussiens

Dans ce manuscrit, nous cherchons à réduire l'expression des fonctions d'onde de haute énergie en la rapportant au gaz de Fermi. Nous choisissons, spécifiquement dans le cadre de cette thèse, une forme gaussienne de répartition des coefficients des fonctions d'onde, centrée sur l'énergie du gaz de Fermi, avec un écart-type σ . Cette formulation nous permet de garder une expression analytique des fonctions d'onde, en retrouvant une distribution de Dirac lorsque $\sigma \rightarrow 0$. Nous préférons exprimer une fonction gaussienne avec pour limite δ , au lieu d'exprimer directement une distribution de Dirac, car traiter des distributions peut être beaucoup plus difficile, notamment lorsque l'on cherche à leur appliquer des opérateurs plus ou moins complexes. De plus, cette formulation ouvre à des développements ultérieurs, pour considérer un régime intermédiaire composé de paquets d'ondes planes.

Contrairement à la description classique, nous ne voulons plus limiter la somme sur les ondes planes aux points se trouvant dans la sphère délimitée par E_{cut} (4.22), car nous cherchons à explorer tout l'espace réciproque, dans la mesure où nous avons désormais une expression analytique des fonctions d'onde de haute énergie. Par conséquent, nous remplaçons la somme discrète sur la grille d'ondes planes par une intégrale sur tout l'espace réciproque. Par un simple changement de variable $\tilde{\mathbf{G}} \equiv \mathbf{k} + \mathbf{G}$, nous éliminons totalement la dépendance en \mathbf{k} .

3. Nous pouvons nous convaincre du caractère constant de ce potentiel résiduel en traçant la différence $(\epsilon_n - \epsilon_n^K)$ en fonction de l'index n que nous représentons sur la figure 5.5

Nous choisissons donc d'exprimer les coefficients d'ondes planes des fonctions d'onde de haute énergie par

$$c_n(\mathbf{G}) \equiv c_{0_n} e^{-\frac{(k_n^{\text{FG}} - |\mathbf{G}|)^2}{4\sigma^2}}, \quad (5.7)$$

où $k_n^{\text{FG}} = \sqrt{2\epsilon_n^{\text{FG}}}$. Tout comme dans l'expression (4.18), les coefficients d'ondes planes doivent être normalisés sur tout l'espace réciproque, ce qui implique, en prenant soin de remplacer la somme par une intégrale,

$$\int d^3\mathbf{G} |c_n(\mathbf{G})|^2 \equiv 1, \quad (5.8)$$

qui mène à la condition

$$4\pi |c_{0_n}|^2 \mathcal{J}(\sigma, k_n^{\text{FG}}) = 1, \quad (5.9)$$

avec

$$\mathcal{J}(\sigma, k_n^{\text{FG}}) = \int_0^\infty dk k^2 e^{-\frac{(k_n^{\text{FG}} - k)^2}{2\sigma^2}}. \quad (5.10)$$

L'intégrale \mathcal{J} n'est pas triviale à cause du facteur k^2 dans l'intégrande. Dans l'objectif de faire tendre σ vers 0, nous ignorons les termes d'ordre supérieur à 2 en σ . Nous calculons l'expression de \mathcal{J} à l'aide du logiciel de calcul formel Mathematica [140], et nous obtenons

$$\mathcal{J}(\sigma, k_n^{\text{FG}}) = 2\sigma\sqrt{2\pi}\epsilon_n^{\text{FG}} + \mathcal{O}(\sigma^2). \quad (5.11)$$

La condition (5.9) nous permet d'obtenir la forme du facteur de normalisation en fonction de l'énergie du gaz de Fermi, dans la limite des petits σ

$$|c_{0_n}|^2 \approx \frac{1}{8\pi\sigma\sqrt{2\pi}\epsilon_n^{\text{FG}}}. \quad (5.12)$$

Nous obtenons la forme analytique des fonctions d'onde de haute énergie, dans la limite des petits σ à partir de l'équation (4.17)

$$\psi_n^{\text{FG}}(\mathbf{r}, \sigma) \approx \frac{2\pi}{(2\sigma^2\pi^3)^{1/4} k_n^{\text{FG}}} \frac{1}{\sqrt{V}} \int_0^\infty dk k^2 e^{-\frac{(k_n^{\text{FG}} - k)^2}{4\sigma^2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r}}, \quad (5.13)$$

où \mathbf{e}_k est le vecteur unitaire radial de l'espace réciproque.

La forme de notre fonction d'onde dépend uniquement de l'énergie du gaz de Fermi $\epsilon_n^{\text{FG}} = k_n^{\text{FG}2}/2$ et du paramètre σ , que nous considérons petit. Nous pouvons déduire toutes les grandeurs d'intérêt à partir de la fonction d'onde : énergie cinétique, tenseur des contraintes, conductivité, et, après estimation du potentiel résiduel U_0 , énergie propre. En faisant tendre le paramètre σ vers 0 dans l'équation (5.13), nous retrouvons exactement les expressions de la proposition de Shen Zhang *et al.*, pour toutes les contributions induites par ψ_n^{FG} . Avant de décrire les expressions des grandeurs d'intérêt énumérées ci-dessus, nous cherchons à estimer correctement ce potentiel U_0 .

5.3 Potentiel résiduel

L'énergie propre d'une orbitale de KS se réécrit dans le cadre de l'utilisation de pseudo-potentiels à partir du hamiltonien (4.57) par

$$\epsilon_{n,\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \nabla^\dagger \nabla \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | \hat{v}_{\text{eff}} | \mathbf{r}' \rangle \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \quad (5.14)$$

où $\hat{v}_{\text{eff}} = \hat{v}_{\text{H}} + \hat{v}_{\text{xc}} + \hat{v}_{\text{loc}} + \hat{v}_{\text{nloc}}$. Le calcul du potentiel résiduel U_0 revient à estimer la double intégrale sur le potentiel effectif, en moyennant $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ sur tout l'espace. Dans la mesure où l'utilisation de pseudopotentiels induit une partie non locale, cette définition de U_0 est valable à la fois pour des pseudopotentiels NC ou PAW. Nous exposons dans la suite 2 types d'estimation de U_0 .

5.3.1 Évaluation par moyenne périphérique

Introduite par Shen Zhang *et al.* [50], l'évaluation de U_0 par moyenne périphérique consiste à considérer que les électrons se trouvant dans les ΔN bandes avant la bande de coupure N_c sont libres. Les fortes fluctuations de l'énergie cinétique dans la partie droite de la figure 5.3 sont dues à la nature discrète de l'espace réciproque, et s'atténuent avec un nombre de points \mathbf{k} supérieur. Cela implique que nous devons moyenner la différence entre l'énergie propre et l'énergie cinétique sur les ΔN dernières bandes pour obtenir une valeur stable de U_0 . Le potentiel effectif résiduel prend la forme

$$U_0^K = \frac{1}{\Delta N} \sum_{n=(N_c-\Delta N)}^{N_c} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} (\epsilon_{n,\mathbf{k}} - \epsilon_{n,\mathbf{k}}^K), \quad (5.15)$$

où $\omega_{\mathbf{k}}$ est le poids du point \mathbf{k} .

Dans cette thèse, nous proposons une approche similaire à cette définition en remplaçant l'énergie cinétique $\epsilon_{n,\mathbf{k}}^K$ par ϵ_n^{FG} , motivée par la relation (5.5)

$$U_0^{\text{FG}} = \frac{1}{\Delta N} \sum_{n=(N_c-\Delta N)}^{N_c} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} (\epsilon_{n,\mathbf{k}} - \epsilon_n^{\text{FG}}). \quad (5.16)$$

Cette formulation permet de stabiliser légèrement la différence en supprimant une dépendance en points \mathbf{k} et permet de réduire le nombre ΔN de bandes à utiliser pour moyenner. Nous représentons les deux types de différences, et les potentiels résiduels associés sur la figure 5.5.

Ces deux définitions impliquent l'ajout du paramètre d'entrée ΔN , sensible aux fluctuations d'énergie cinétique dues à l'échantillonnage en points \mathbf{k} et dépendant du matériau et du système considéré. En moyenne, l'ordre de grandeur de ΔN nécessaire à une bonne convergence de U_0^K et de U_0^{FG} est de quelques dizaines de bandes. L'introduction d'un paramètre relevant autant de l'intuition dans un code *ab initio* est quelque chose que nous voulons toujours éviter lorsque c'est possible, quitte à supposer des approximations additionnelles raisonnables.

5.3.2 Évaluation par moyenne spatiale

Afin d'éviter d'avoir à considérer un paramètre d'entrée supplémentaire, tel que proposé par Shen Zhang *et al.*, nous proposons de notre côté une approche automatique d'estimation de U_0 . Pour cela, nous considérons que la partie non locale du potentiel effectif est négligeable par rapport à la partie locale dans le cas d'une orbitale de haute énergie. L'introduction de cette approximation supplémentaire est motivée par la forme des projecteurs de la partie non locale du pseudopotentiel, explicités par l'équation (4.45). Nous écrivons l'énergie induite de la partie non locale du pseudopotentiel à partir de l'équation (4.44), en posant $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$,

$$\langle \psi_i | \hat{v}_{\text{nlloc}} | \psi_i \rangle = \iint d^3\mathbf{K} d^3\mathbf{K}' \psi_i^*(\mathbf{K}) \chi_{lm}(\mathbf{K}) E_l^{\text{KB}} \chi_{lm}^*(\mathbf{K}') \psi_i(\mathbf{K}'), \quad (5.17)$$

dans le cas d'un pseudopotentiel NC. La généralisation à PAW est triviale, la différence principale étant que les projecteurs ne sont plus diagonaux. En utilisant le développement des ondes planes sur une base d'harmoniques sphériques

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(Kr) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{K}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (5.18)$$

la représentation de Fourier des projecteurs χ_{lm} s'écrit usuellement comme

$$\chi_{lm}(\mathbf{K}) = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} (-1)^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{K}}) \int_0^{\infty} dr r^2 j_l(Kr) \chi_l(r). \quad (5.19)$$

Nous nous intéressons aux hautes énergies, c'est-à-dire pour $\mathbf{K} \gg 1$. Les fonctions de Bessel $j_l(Kr)$ sont les seuls termes qui font apparaître le module de \mathbf{K} . Ces fonctions oscillent de manière sinusoïdale jusqu'à l'infini, et tendent à s'annuler, proportionnellement à $1/(Kr)$. Nous pouvons donc raisonnablement considérer l'annulation de ces fonctions, et donc du potentiel non local dans le cas de fonctions d'onde de haute énergie. Dans le cas d'un pseudopotentiel PAW l'erreur engendrée par l'approximation de localité est compensée par l'erreur engendrée par le terme de droite de la fonction d'onde (4.52). Nous discutons de l'influence des pseudopotentiels PAW sur le modèle ext. FPMD par la suite. Nous obtenons donc une autre estimation de U_0 en intégrant la partie locale du potentiel effectif de KS $v_{\text{eff}}^{\text{KS}}$ sur le volume de la cellule de simulation

$$U_0^{\text{KS}} = \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} v_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}). \quad (5.20)$$

La figure 5.5 représente l'évolution des différences $\Delta\epsilon^{\text{K}} = (\epsilon_n - \epsilon_n^{\text{K}})$ et $\Delta\epsilon^{\text{FG}} = (\epsilon_n - \epsilon_n^{\text{FG}})$, en fonction de l'index des bandes pour le même système de simulation d'aluminium que pour la figure 5.3. Les évaluations $U_0^{\text{K}} = -0.361$ et $U_0^{\text{FG}} = -0.439$ sont

5.4. Estimation de l'erreur

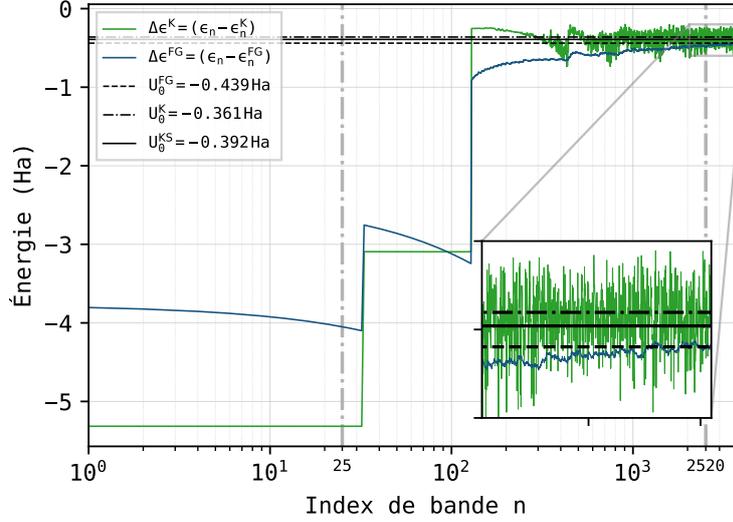


FIGURE 5.5 – Différence entre l'énergie propre ϵ_n et l'énergie cinétique ϵ_n^K en vert, et entre ϵ_n et l'énergie du gaz de Fermi ϵ_n^{FG} en bleu pour le même système d'aluminium FCC à 20 eV. Les lignes noires horizontales correspondent aux différentes évaluations du potentiel résiduel U_0 par moyenne périphérique U_0^K et U_0^{FG} en pointillés et par moyenne spatiale U_0^{KS} en ligne continue.

déterminées en moyennant respectivement les quantités $\Delta\epsilon^K$ (5.15) et $\Delta\epsilon^{FG}$ (5.16) sur les $\Delta N = 64$ dernières bandes. Nous représentons également la valeur de $U_0^{KS} = -0.392$. Les trois estimations sont légèrement différentes, et leur valeur relative est dépendante du matériau. Bien que les trois propositions soient qualitativement correctes, nous recommandons fortement l'estimation du potentiel résiduel par U_0^{KS} , que nous proposons comme choix par défaut dans l'implémentation.

Nous précisons enfin que l'évaluation du potentiel résiduel doit, dans tous les cas, se faire dans le cycle SCF, car les grandeurs qui composent ses estimations sont elles-mêmes des grandeurs auto-cohérentes (énergie cinétique, énergie propre, ou potentiel de KS). Nous traçons la densité d'états de l'aluminium FCC ainsi que la DOS du gaz de Fermi, décalée en énergie par le facteur U_0^{KS} sur la figure 5.6. Nous remarquons une correspondance très précise des deux courbes pour les hautes énergies, ce qui confirme l'intérêt de remplacer les fonctions d'onde de haute énergie par des ondes planes pures.

5.4 Estimation de l'erreur

En plus des bénéfiques calculatoires, cette dernière estimation du potentiel résiduel nous donne accès à l'erreur relative à la bande de coupure N_c . En effet, le calcul de U_0^{KS} ne nécessite pas l'énergie propre, l'énergie cinétique ou l'énergie du gaz de Fermi, et ne nécessite pas de faire la supposition d'électrons totalement libres d'interaction pour les

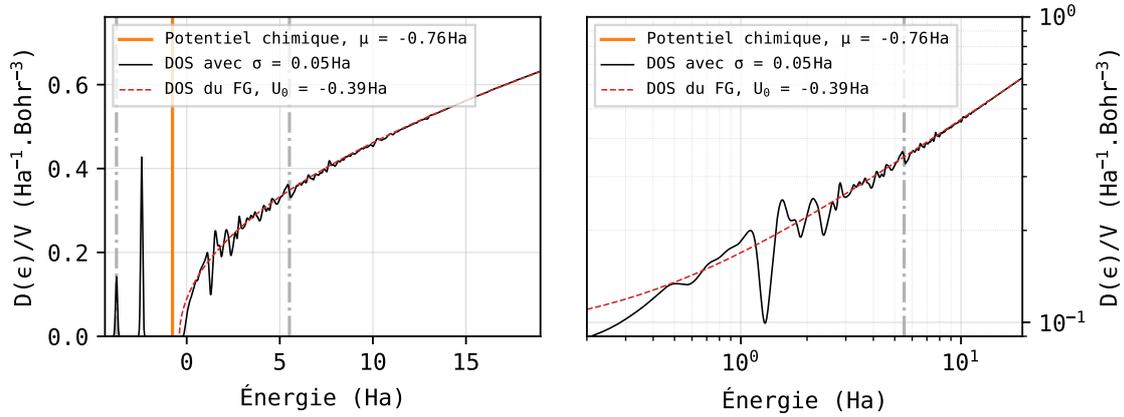


FIGURE 5.6 – Densité d'états du système d'aluminium FCC (cellule primitive), avec une grille de MP de 40^3 points \mathbf{k} (5740 points \mathbf{k} avec les symétries) à $T = 20$ eV et avec un lissage gaussien d'écart type $\sigma = 0.05$ Ha. La courbe en pointillés rouges correspond à la DOS du gaz de Fermi (3.13), décalée en énergie par le potentiel résiduel U_0^{KS} . La ligne orange verticale correspond à la valeur du potentiel chimique, et les lignes verticales en pointillés gris correspondent aux énergies propres de la bande 25 et 2520 pour le système équivalent à 32 atomes par maille. La figure de droite représente les mêmes grandeurs sur des échelles logarithmiques. Nous précisons que les quelques fluctuations de la DOS à haute énergie sont dues au manque de résolution de points \mathbf{k} , ce qui explique l'utilisation d'un nombre gigantesque de points \mathbf{k} .

ΔN dernières bandes. Par conséquent, nous pouvons estimer l'erreur relative induite sur la prédiction de la valeur propre ϵ_{N_c} par la supposition d'électrons libres dans un potentiel constant et pour une coupure en bandes de N_c

$$\delta^{\text{FG}} = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \left| \frac{\epsilon_{N_c, \mathbf{k}} - \epsilon_{N_c}^{\text{FG}} - U_0^{\text{KS}}}{\epsilon_{N_c, \mathbf{k}}} \right|. \quad (5.21)$$

Dans le cas idéal où les électrons constituent un gaz de Fermi dans un potentiel constant U_0^{KS} , à partir de l'équation (5.6), nous avons l'égalité stricte

$$\sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \epsilon_{N_c, \mathbf{k}} = \epsilon_{N_c} = \epsilon_{N_c}^{\text{FG}} + U_0^{\text{KS}}. \quad (5.22)$$

Une erreur δ^{FG} importante signifie que le nombre de bandes utilisées pour la partie KS N_c est trop faible, et que les électrons de la bande N_c ne constituent pas encore un gaz de Fermi, nous invitant à augmenter le nombre de bandes du calcul de KS.

Après avoir testé différents systèmes à différentes températures, nous trouvons qu'une erreur δ^{FG} inférieure à 10% garantit une convergence sur toutes les quantités physiques d'intérêt de l'ordre de 1% en comparant à un calcul convergé. Nous exposons les résultats dans le chapitre suivant. Nous précisons que la LLO⁴ n'est pas un indicateur satisfaisant

4. Ici, la LLO indique l'occupation du dernier niveau de Kohn-Sham f_{N_c} . En théorie, l'ajout des contributions de la méthode ext. FPMD est fait jusqu'à une occupation strictement nulle.

pour le choix de la bande de coupure, car elle dépend directement de la température. Une bande de coupure impliquant une LLO de 10^{-2} peut être satisfaisante pour un système à une température de 2 keV ou plus, mais est complètement insuffisante pour un système à température ambiante.

Dans tous les cas, l'erreur δ^{FG} ne doit rester qu'un indicateur, et ne dispense pas l'utilisateur de faire une étude de convergence en nombre de bandes approfondie avant tout calcul.

5.5 Contributions des orbitales de haute énergie

Le remplacement des fonctions d'onde de KS de haute énergie par des ondes planes uniques, décrivant les électrons d'un gaz de Fermi constitue le fondement de la dynamique moléculaire *ab initio* étendue. Comme nous l'avons détaillé dans la section 4.6, un calcul DFT complètement convergé en bandes (qui possède une LLO nulle) fait agir une somme sur les bandes allant de 0 à l'infini, pour décrire précisément les observables physiques.

Dans le cas de la méthode ext. FPMD dans sa forme originale, nous séparons cette somme non bornée en deux parties distinctes ; une partie où les contributions sont calculées avec la base complète d'ondes planes, de la bande d'index 0 à la bande N_c , et une partie où les contributions sont calculées analytiquement à l'aide du modèle du gaz de Fermi, et où les fonctions d'onde sont réduites à des ondes planes uniques. Pour schématiser, nous décomposons

$$\sum_{n=0}^{\infty} \dots \approx \sum_{n=0}^{N_c} \dots + \int_{N_c}^{\infty} dn \dots \quad (5.23)$$

Le paramètre définissant le nombre de bandes N_c , est déjà présent dans tous les codes DFT, et n'est donc pas un paramètre additionnel. Cependant, la différence principale avec un calcul classique est que ce paramètre peut désormais être réduit drastiquement à haute température, où l'occupation de N_c n'est plus négligeable. Nous devons néanmoins toujours être attentifs sur la valeur de l'erreur δ^{FG} pour nous assurer que la coupure en bande se fait à une bande d'énergie suffisamment élevée pour que les interactions électroniques puissent être négligées.

Le développement de la méthode introduite par Shen Zhang *et al.* [50], fait intervenir la densité d'états du gaz de Fermi $D^{\text{FG}}(\epsilon)$ à la place de notre intégrale de droite

$$\int_{N_c}^{\infty} dn \dots = \int_{\epsilon_{N_c}}^{\infty} d\epsilon D^{\text{FG}}(\epsilon) \dots \quad (5.24)$$

Cette description est en principe strictement équivalente. Nous nous tiendrons à l'équation (5.23) pour développer les contributions, car elle est beaucoup plus adaptée à notre formulation des fonctions d'onde de haute énergie en paquets d'ondes gaussiens (5.13). Dans cette section, nous cherchons donc à calculer les différentes occurrences de cette intégrale, que nous qualifions de *contribution des orbitales de haute énergie* ou *contribution du gaz*

de *Fermi partiel* pour chaque observable physique qui la nécessite : nombre d'électrons, potentiel chimique, densité électronique, énergie, contraintes et entropie.

5.5.1 Nombre d'électrons

Conformément à l'équation (3.14), le nombre total d'électrons du système est simplement la somme des occupations des orbitales

$$N = N^{\text{KS}} + N^{\text{FG}}, \quad (5.25)$$

où $N^{\text{KS}} = 2 \sum_n^{N_c} f_n$ est le nombre d'électrons contenus dans les bandes de KS, et

$$N^{\text{FG}} = 2 \int_{N_c}^{\infty} dn f_n \quad (5.26)$$

est le nombre d'électrons totalement libres d'interaction, constituant un gaz de Fermi dans un potentiel constant U_0 . Les valeurs propres du système de KS étant calculées uniquement jusqu'à la bande N_c , nous réécrivons la fonction d'occupation de Fermi-Dirac à partir de la prédiction des valeurs propres de haute énergie, de l'équation (5.6)

$$f_n = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_n^{\text{FG}} + U_0 - \mu)} + 1}, \quad (5.27)$$

où $\epsilon_n^{\text{FG}} = (6\pi^2 n/V)^{2/3}/2$, l'énergie du gaz de Fermi de l'orbitale d'index n (3.42). Comme présenté dans la partie 3.1.2, le potentiel chimique μ peut être calculé par dichotomie, en prenant soin d'ajouter N^{FG} lors de l'appel au nombre d'électrons pour un potentiel chimique d'essai.

Nous ne recommandons pas cette définition de la contribution au nombre d'électrons de la méthode ext. FPMD, car elle implique le calcul d'une intégrale non bornée. Nous proposons donc dans le cadre de cette thèse, une définition alternative à la proposition de Shen Zhang *et al.*, en définissant les changements de variables

$$\tilde{n} \equiv \frac{\beta}{2} \left(\frac{6\pi^2}{V} n \right)^{2/3}, \quad \gamma \equiv \beta(\mu - U_0). \quad (5.28)$$

La contribution du gaz de Fermi au nombre d'électrons devient

$$N^{\text{FG}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{V}{\beta^{3/2}} \int_{N_c}^{\infty} d\tilde{n} \frac{\tilde{n}^{1/2}}{e^{\tilde{n} - \gamma} + 1}. \quad (5.29)$$

Analogiquement à l'équation (3.15), nous pouvons rapporter l'intégrale de droite à une intégrale incomplète de Fermi-Dirac

5.5. Contributions des orbitales de haute énergie

$$N^{\text{FG}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{V}{\beta^{3/2}} \mathcal{F}_{1/2}(\gamma, \beta \epsilon_{N_c}^{\text{FG}}), \quad (5.30)$$

avec $\mathcal{F}_j(x, a)$ défini par

$$\mathcal{F}_j(x, a) = \int_a^\infty dt \frac{t^j}{e^{t-x} + 1}, \quad (j > -1). \quad (5.31)$$

Par opposition à la formulation du nombre d'électrons d'un gaz de Fermi complet (3.15), faisant apparaître une intégrale complète de FD, notre contribution d'un gaz partiel de Fermi fait très intuitivement apparaître une intégrale incomplète de FD. De plus, le potentiel résiduel joue un rôle non négligeable dans l'argument $x = \beta(\mu - U_0)$ de l'intégrale de FD, contrairement au gaz de Fermi sans aucune interaction.

Cette formulation de la contribution au nombre d'électrons du modèle ext. FPMD est numériquement beaucoup plus intéressante que la formulation (5.26), car il existe de nombreuses approximations analytiques des intégrales complètes et incomplètes de FD [141, 142], rendant le processus d'estimation de ces intégrales quasiment instantané, même pour des très hautes températures, où la fonction de FD reste non nulle pour de très hautes énergies. La recherche du potentiel chimique par dichotomie constitue la source principale de l'appel à ces intégrations, car il suppose un certain nombre de potentiels chimiques d'essai avant d'arriver à convergence. Cette reformulation par intégrales incomplètes de FD est donc cruciale pour une application numérique en conditions réelles.

5.5.2 Densité électronique

La contribution au nombre d'électrons implique l'ajout d'une contribution constante à la densité électronique

$$n(\mathbf{r}) = n^{\text{KS}}(\mathbf{r}) + n^{\text{FG}}(\mathbf{r}). \quad (5.32)$$

Pour chaque fonction d'onde, $\psi_n(\mathbf{r})$, les électrons se propagent de manière homogène dans toutes les directions de l'espace. La densité de probabilité $|\psi_n^{\text{FG}}(\mathbf{r})|^2$, pour un gaz de Fermi partiel, se réduit à un facteur $1/V$

$$n^{\text{FG}}(\mathbf{r}) = 2 \int_{N_c}^\infty dn f_n |\psi_n^{\text{FG}}(\mathbf{r})|^2 = \frac{2}{V} \int_{N_c}^\infty dn f_n. \quad (5.33)$$

Nous rapportons cette contribution à la densité électronique à la contribution au nombre d'électrons (5.30) par

$$n^{\text{FG}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} N^{\text{FG}}. \quad (5.34)$$

5.5.3 Énergie

De manière équivalente au calcul de la contribution au nombre d'électrons, nous calculons la contribution du gaz de Fermi partiel à l'énergie cinétique à partir des équations (4.12) et (5.13). Nous calculons l'énergie cinétique en appliquant l'opérateur cinétique sur les fonctions d'ondes (4.12). Dans le cas général, en utilisant $\nabla^2 = -\nabla^\dagger \nabla$, nous avons

$$-\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \nabla^2 | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \int d^3\mathbf{r} \psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \nabla^\dagger \nabla \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (5.35)$$

En utilisant la forme générale des fonctions d'onde de KS (4.17), nous réduisons le terme de droite à

$$-\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \nabla^2 | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} c_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) (\mathbf{k} + \mathbf{G}') (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}. \quad (5.36)$$

Nous utilisons la propriété d'orthogonalité des ondes planes de l'équation (4.19), et nous projetons sur l'espace réel pour obtenir

$$\int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = V \delta(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \quad (5.37)$$

En injectant (5.37) dans (5.36), nous obtenons, pour une fonction d'onde de KS décrite sur une base d'ondes planes, la propriété

$$\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \nabla^\dagger \nabla | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} |c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})|^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (5.38)$$

Nous développons en particulier la contribution du gaz de Fermi partiel à l'énergie cinétique, en généralisant la somme sur les ondes planes par une intégrale sur tout l'espace réciproque, de la même manière que dans le développement de la contribution au nombre d'électrons dans la partie 5.2.4

$$E^{\text{FG}} = \int_{N_c}^{\infty} dn f_n \int d^3\mathbf{G} |c_n(\mathbf{G})|^2 |\mathbf{G}|^2, \quad (5.39)$$

où $c_n(\mathbf{G})$ sont les coefficients des ondes planes de la fonction d'onde $\psi_n^{\text{FG}}(\mathbf{r})$. En remplaçant l'expression des $c_n(\mathbf{G})$ à l'aide des équations (5.7) et (5.10), et en écrivant la triple intégrale sur \mathbf{G} comme une triple intégrale en coordonnées sphériques, nous obtenons

$$E^{\text{FG}} = \int_{N_c}^{\infty} dn f_n \frac{\mathcal{K}(\sigma, k_n^{\text{FG}})}{\mathcal{J}(\sigma, k_n^{\text{FG}})}, \quad (5.40)$$

avec $k_n^{\text{FG}} = \sqrt{2\epsilon_n^{\text{FG}}}$, et

$$\mathcal{K}(\sigma, k_n^{\text{FG}}) = \int_0^{\infty} dk k^4 e^{-\frac{(k_n^{\text{FG}} - k)^2}{2\sigma^2}}, \quad (5.41)$$

5.5. Contributions des orbitales de haute énergie

très similaire à \mathcal{J} exprimé par l'équation (5.10). De manière similaire, nous réduisons l'expression de \mathcal{K} en ignorant les termes d'ordre supérieur à 2 en σ . Nous obtenons, à l'aide de Mathematica

$$\mathcal{K}(\sigma, k_n^{\text{FG}}) = \sigma \sqrt{2\pi} (k_n^{\text{FG}})^4 + \mathcal{O}(\sigma^2), \quad (5.42)$$

$$\mathcal{J}(\sigma, k_n^{\text{FG}}) = \sigma \sqrt{2\pi} (k_n^{\text{FG}})^2 + \mathcal{O}(\sigma^2). \quad (5.43)$$

En remplaçant les expressions de \mathcal{K} et \mathcal{J} dans (5.40), nous obtenons

$$E^{\text{FG}} = 2 \int_{N_c}^{\infty} dn f_n \epsilon_n^{\text{FG}}, \quad (5.44)$$

qui se réduit à l'aide d'une intégrale incomplète de FD d'ordre 3/2 de la même manière que pour la contribution au nombre d'électrons, en procédant aux changements de variables exprimés par l'équation (5.28)

$$E^{\text{FG}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{V}{\beta^{5/2}} \mathcal{F}_{3/2}(\gamma, \beta \epsilon_{N_c}^{\text{FG}}). \quad (5.45)$$

Nous obtenons une équation très similaire à l'énergie du gaz de Fermi (3.22), avec exactement le même pré-facteur, et l'intégrale, cette fois incomplète, de FD d'ordre 3/2.

5.5.4 Contraintes

L'ajout d'une contribution cinétique du gaz de Fermi partiel implique directement une contribution au tenseur des contraintes. En partant de l'expression de $\sigma_{\alpha\beta}$ (4.27), nous écrivons

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}} = \frac{1}{V} \frac{\partial E^{\text{FG}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{2}{V} \int_{N_c}^{\infty} dn f_n \langle \psi_n^{\text{FG}} | \partial_\alpha \partial_\beta | \psi_n^{\text{FG}} \rangle, \quad (5.46)$$

avec $\partial_\alpha \equiv \partial / \partial r_\alpha$, où r_α est le vecteur position en écriture tensorielle.

Nous développons la contribution au tenseur des contraintes des orbitales de haute énergie en repartant du développement du tenseur $\sigma_{\alpha\beta}$ dans le cadre de calculs *ab initio* [108]. Pour un gaz de Fermi où les électrons n'interagissent pas, seule la partie cinétique est non nulle. Nous obtenons

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}} = \frac{2}{V} \int_{N_c}^{\infty} dn f_n \langle \psi_n^{\text{FG}} | \partial_\alpha \partial_\beta | \psi_n^{\text{FG}} \rangle. \quad (5.47)$$

En développant les fonctions d'ondes de haute énergie ψ_n^{FG} à l'aide de la formulation (5.13), et en prenant soin de remplacer les sommes sur n et sur \mathbf{G} par des intégrales, nous obtenons

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}} = -\frac{2}{V} \int_{N_c}^{\infty} dn f_n \int d^3\mathbf{G} |c_n(\mathbf{G})|^2 G_\alpha G_\beta, \quad (5.48)$$

où G_i correspondent aux coordonnées d'un point de l'espace réciproque. En coordonnées sphériques, nous avons

$$\begin{aligned} G_1 &= \rho \sin(\theta) \cos(\phi), \\ G_2 &= \rho \sin(\theta) \sin(\phi), \\ G_3 &= \rho \cos(\theta), \end{aligned} \quad (5.49)$$

avec ρ le module des vecteurs \mathbf{G} . Le tenseur des contraintes est un tenseur symétrique, ce qui implique que nous n'avons besoin de calculer que la moitié du tenseur $G_\alpha G_\beta$. Après développement, nous trouvons que toutes les contributions non diagonales sont nulles, et les éléments diagonaux sont tous égaux entre eux, donnant un facteur $4\pi/3$, dû à la symétrie sphérique. Nous avons $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = 4\pi/3$, et $\sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$. En développant les coefficients $c_n(\mathbf{G})$ du gaz de Fermi partiel (5.7), nous trouvons

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}} = -\frac{2}{V} \frac{4\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} \int_{N_c}^{\infty} dn f_n |c_{0n}|^2 \mathcal{K}(\sigma, k_n^{\text{FG}}), \quad (5.50)$$

avec $\mathcal{K}(\sigma, k_n^{\text{FG}})$ défini par l'équation (5.41). Cette expression se rapporte à la contribution énergétique des orbitales de haute énergie (5.45)

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}} = -\frac{2}{3V} \delta_{\alpha\beta} E^{\text{FG}}. \quad (5.51)$$

Nous développons $\sigma_{\alpha\beta}$ à partir des coefficients des ondes planes (5.7), et nous obtenons le tenseur diagonal

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}} = -\frac{2}{3V} \delta_{\alpha\beta} E^{\text{FG}}. \quad (5.52)$$

La contribution à la pression électronique suit directement, car elle s'exprime à partir de la trace du tenseur des contraintes, ce qui donne

$$P^{\text{FG}} = -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii}^{\text{FG}}. \quad (5.53)$$

5.5.5 Entropie

La contribution à l'entropie des orbitales de haute énergie est directement déduite de la formulation générale de l'entropie électronique (3.26)

$$S^{\text{FG}} = -2k_B \int_{N_c}^{\infty} dn [f_n \ln(f_n) + (1 - f_n) \ln(1 - f_n)]. \quad (5.54)$$

5.5. Contributions des orbitales de haute énergie

En pratique, le calcul de l'entropie est effectué à l'aide d'une intégration de Simpson, jusqu'à ce que la fonction d'occupation f_n soit inférieure à un certain seuil, en dessous duquel nous considérons les contributions entropiques comme négligeables comme Shen Zhang *et al.* proposent dans leur modèle. Malheureusement, cette façon d'évaluer les contributions rencontre une difficulté lorsque la température est élevée. En effet, plus la température augmente, plus il est difficile d'évaluer cette intégrale non bornée. Nous estimons le temps de restitution de S^{FG} de plus de 45 s pour un système à une température de 50 keV pour chaque itération électronique⁵, en demandant une valeur seuil d'occupation de 10^{-13} et un pas Δn de 1.

Dans l'objectif de ne pas avoir à calculer une intégrale non bornée, qui pourrait poser problème à haute température, nous proposons une nouvelle approche du calcul de l'entropie du gaz de Fermi partiel basée sur l'entropie du gaz de Fermi complet, exprimé sous forme d'intégrales complètes de FD (3.29). La contribution des orbitales allant de N_c à l'infini est simplement l'entropie du gaz de Fermi complet à laquelle on retire la partie entre 0 et N_c , qui dans notre cas, ne correspond pas à des électrons libres d'interaction

$$S^{\text{FG}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} k_B V \beta^{-3/2} \left(\frac{5}{3} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\beta\mu) - \beta\mu \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\beta\mu) \right) + 2k_B \int_0^{N_c} dn [f_n \ln(f_n) + (1 - f_n) \ln(1 - f_n)]. \quad (5.55)$$

L'intégrale est toujours calculée à l'aide d'une intégration de Simpson, mais il s'agit désormais d'une intégrale bornée entre 0 et N_c , dont les bornes ne dépendent pas directement de la température⁶, ce qui rend l'estimation beaucoup plus rapide. Le temps passé à évaluer l'entropie pour notre système à 50 keV détaillé précédemment, est désormais d'environ 10^{-5} s, soit un facteur de gain de temps de l'ordre de 10^6 par itération électronique, ce qui constitue une amélioration drastique. L'estimation de la contribution entropique sous cette forme n'est pas aussi rapide que si nous avions une expression faisant intervenir une intégrale incomplète de Fermi-Dirac, mais elle est largement plus efficace que l'estimation de l'entropie par une intégration numérique non bornée.

5.5.6 Terme de double-comptage

La seconde option de calcul de l'énergie interne de Kohn-Sham à partir des énergies propres, dont nous avons évoqué l'expression dans le chapitre précédent nécessite une correction explicite due aux contributions des orbitales de haute énergie. Nous réécrivons

5. Calcul effectué sur un processeur Intel® Xeon® Broadwell (2.4 GHz).

6. Typiquement, N_c est rarement supérieur à 5000 bandes, pour atteindre une convergence satisfaisante

l'énergie interne à température finie à partir de (4.14)

$$E[n] = 2 \sum_{n=0}^{\infty} f_n \epsilon_n - E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n] - \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (5.56)$$

En décomposant la somme sur les énergies propres (5.23), nous obtenons

$$E[n] = 2 \sum_{n=0}^{N_c} f_n \epsilon_n + E_{\text{dc}}^{\text{FG}} - E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n] - \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (5.57)$$

où nous définissons $E_{\text{dc}}^{\text{FG}}$ comme la contribution des orbitales de haute énergie au « double comptage », que nous développons à partir de l'équation (5.6)

$$E_{\text{dc}}^{\text{FG}} = E^{\text{FG}} + N^{\text{FG}} U_0. \quad (5.58)$$

5.6 Implémentation

Dans sa version v9.6, ABINIT est organisé en différents niveaux (de 1 à 98). Les niveaux les plus bas contiennent les objets et les routines de bas niveau (routines gérant la mémoire, les erreurs, les affichages, la parallélisation . . .), les routines autonomes (constantes et unités, routines de diagonalisation, de transformation de Fourier rapide (FFT), et de manipulation de métrique. . .), et les fonctions fondamentales (fonction d'occupation de FD, fonctions gaussiennes, lorentziennes. . .). Les niveaux les plus élevés contiennent les *drivers*, les routines d'initialisation et de destruction du cycle SCF, ainsi que le calcul et l'affichage des quantités après convergence électronique (énergie, contraintes, forces. . .), le déplacement des atomes. . . Chaque niveau contient des modules principalement programmés en langage Fortran. Ces modules peuvent contenir des objets, fonctions, et routines, dans lesquels d'autres fonctions ou routines peuvent être appelés, uniquement si elles se trouvent à un niveau inférieur ou égal dans la hiérarchie du code. Il est par conséquent nécessaire de bien choisir le niveau dans lequel nous voulons implémenter un nouveau module en fonction des différents appels entrants et sortants.

Dans notre cas, la méthode ext. FPMD requiert des modifications dans la structure de code au niveau du module d'occupation `m_occ` (61), qui se charge principalement de calculer le potentiel chimique, par dichotomie. Nous introduisons donc le module `m_extfpmd` au niveau 61 du code.

5.6.1 Composition du module

Nous introduisons un objet de type `extfpmd_type` qui contient toutes les variables et les procédures nécessaires à l'ajout des contributions du modèle ext. FPMD. Les variables déclarées dans l'objet sont les suivantes

5.6. Implémentation

- **version** (int) : contrôlée par le paramètre d’entrée d’ABINIT `useextfpmd`, cette variable définit la version du modèle à utiliser. Nous proposons 3 versions basées sur les différentes méthodes d’évaluation du potentiel résiduel U_0 , détaillées dans la partie 5.3. La première version (`version=1`) est celle que nous recommandons. Le code évalue le décalage potentiel résiduel à l’aide de l’équation (5.20). Nous avons donc $U_0 = U_0^{\text{KS}}$, et l’erreur δ^{FG} (5.21) est calculée automatiquement. Si cette dernière dépasse 10%, un avertissement est envoyé dans le fichier de sortie, invitant l’utilisateur à augmenter le nombre de bandes (`nband`). La deuxième proposition (`version=2`) évalue U_0 à l’aide de l’équation U_0^{FG} (5.16), et la dernière (`version=3`) évalue U_0 à l’aide de U_0^{K} (5.15), utilisée dans l’implémentation de Shen Zhang *et al.* [50]. Chacune de ces propositions évalue les contributions à l’aide des intégrales de FD à l’exception de la version 3 qui calcule l’intégrale bornée de S^{FG} (5.55) à l’aide de la densité d’états du gaz de Fermi (3.13). La version 3 est donc une émulation du modèle de Shen Zhang *et al.* La deuxième et troisième version nécessitent le paramètre supplémentaire `nbcut`, qui correspond à ΔN dans les équations (5.16) et (5.15).
- **nbcut** (int) : bande de coupure N_c . Cette variable est directement reliée au paramètre d’entrée `nband`.
- **nbcut** (int) : nombre de bandes ΔN utilisées pour calculer les valeurs de U_0^{K} et U_0^{FG} . Cette variable n’est utilisée que pour les versions 2 et 3. Nous définissons une valeur par défaut de 25. Cette variable est contrôlée par le paramètre d’entrée `extfpmd_nbcut`.
- **shiftfactor** (dp) : contient la valeur du potentiel résiduel U_0 , estimé à l’aide de (5.20), (5.16) ou (5.15).
- **nelect** (dp) : contribution du gaz de Fermi partiel au nombre d’électrons N^{FG} (5.30).
- **e_kinetic** (dp) : contribution du gaz de Fermi partiel à l’énergie E^{FG} (5.45).
- **edc_kinetic** (dp) : terme de double comptage de la contribution énergétique $E_{\text{dc}}^{\text{FG}}$ (5.58).
- **entropy** (dp) : contribution du gaz de Fermi partiel à l’entropie, renormalisée par la constante de Boltzmann. $S^{\text{FG}}/k_{\text{B}}$ détaillé par l’équation (5.55).

Dans ABINIT, nous appelons température la grandeur $k_{\text{B}}T$, qui a donc la dimension d’une énergie (Ha ou eV). De manière équivalente, il est plus naturel de définir l’entropie comme S/k_{B} de façon à ce que la grandeur TS nous donne une énergie. Pour tous les calculs ext. FPMD, nous utilisons spécifiquement une fonction de « *smearing* » de Fermi-Dirac (`occopt 3`). Dans ce cas spécifique, le paramètre `tsmear` correspond à la température physique des électrons (`tphysel`). Nous avons donc `tsmear = tphysel`. Le cas où la température de *smearing* et la température physique des électrons sont dissociées est décrit dans l’article de M. Verstraete [143].

Les procédures calculant les différentes contributions des orbitales de haute énergie du modèle ext. FPMD sont définies par

- `compute_shiftfactor` : calcul du potentiel résiduel U_0 .
- `compute_nelect` : calcul de la contribution au nombre d'électrons.
- `compute_e_kinetic` : calcul de la contribution énergétique.
- `compute_entropy` : calcul de la contribution entropique.

Deux procédures supplémentaires permettant d'initialiser et de nettoyer les variables de l'objet sont également définies (`init`, `destroy`). En plus de l'objet de type `extfpmd_type`, le module `m_extfpmd` contient les fonctions utilitaires

- `dip12`, `dip32`, `djp12`, `djp32` : approximations analytiques correspondant respectivement aux intégrales de Fermi-Dirac complètes d'ordre 1/2, 3/2 (3.15) et incomplètes d'ordre 1/2 et 3/2 (5.31) [141].
- `extfpmd_dos` : densité d'états du gaz de Fermi (3.13), uniquement utilisée lors du calcul de S^{FG} dans la version 3.
- `extfpmd_e_fg` : énergie de l'orbitale ϵ_n^{FG} du gaz de Fermi (3.42).

Nous initialisons l'objet juste avant le début du cycle SCF, dans le pilote principal (routine `m_gstate`). Initialiser l'objet si tôt nous permet de démarrer un calcul avec des fonctions d'onde d'entrée (`getwfk`), en calculant les contributions des orbitales de haute énergie avant le début du cycle de champ auto-cohérent. Ceci peut être très utile pour accélérer la convergence électronique lorsque nous cherchons à simuler un système semblable à un calcul déjà effectué.

5.6.2 Appels et ajout des contributions

Le potentiel résiduel U_0 est une grandeur auto-cohérente car il dépend directement de quantités auto-cohérentes. Sa valeur doit donc être ré-estimée à chaque itération électronique, tout comme les contributions des orbitales de haute énergie qui dépendent de U_0 . Afin de pouvoir estimer le potentiel résiduel des 3 manières différentes, nous devons avoir accès aux énergies propres, à l'énergie cinétique, ainsi qu'au potentiel de KS. Nous appelons la routine `compute_shiftfactor` dans le module `m_vtorho`, juste après le calcul de ϵ_n et de ϵ_n^{K} , où le potentiel de KS (`vtrial`) est connu, et juste avant le calcul du potentiel chimique. Nous détaillons l'implémentation des estimations de U_0 (5.20), (5.16) ou (5.15) en annexe C.1.

Après estimation de U_0 , nous devons corriger directement le potentiel chimique lors de l'appel à la routine `newocc`. En temps normal, le calcul de μ est effectué par dichotomie, en supposant que tous les électrons sont contenus dans les bandes de $n = 0$ jusqu'à $n = N_c$, c'est-à-dire que l'occupation de la bande N_c est strictement nulle. Cette approximation est acceptable lorsque la LLO est de l'ordre de 10^{-5} , mais lorsque nous diminuons le nombre de bandes, il est nécessaire de corriger le nombre d'électrons en ajoutant les contributions du gaz de Fermi partiel. Nous ajoutons donc la contribution au nombre d'électrons pour chaque potentiel chimique d'essai du calcul par dichotomie, jusqu'à convergence. L'implémentation du calcul de N^{FG} est détaillé en annexe C.2.

5.6. Implémentation

Les contributions à l'énergie cinétique E^{FG} et à l'entropie S^{FG} sont calculées directement après le calcul de N^{FG} . Nous détaillons leur implémentation en annexe C.3 et C.4. Nous ajoutons ensuite les contributions à la densité électronique (routine `mkrho`), à l'énergie interne et à l'entropie (routine `energy`). Après convergence du cycle SCF, nous ajoutons les contributions au tenseur des contraintes (routine `stress`), et à l'énergie interne et entropie (routine `etotfor`).

La plupart des contributions sont calculées analytiquement, nous avons donc peu d'occasions de paralléliser le code davantage. Bien que faisant gagner un temps de calcul marginal, la seule parallélisation utile se trouve dans la routine de calcul de l'entropie, au moment de calculer l'intégrale bornée entre $n = 0$ et $n = N_c$ par la méthode de Simpson. Nous choisissons de paralléliser la boucle de construction de l'intégrande en OpenMP. Les détails de l'implémentation sont disponibles en annexe C.4.

5.6.3 Utilisation

Un calcul de dynamique moléculaire *ab initio* étendue est complètement équivalent à un calcul conventionnel en KSDFT à la différence du nombre de bandes N_c requises pour obtenir la convergence des grandeurs. Nous proposons empiriquement dans un premier temps de choisir N_c de manière à obtenir une LLO de l'ordre de 10^{-2} ou 10^{-3} avec le modèle du gaz d'électrons libres en se basant sur l'équation (3.46) ou sur son approximation à haute température (3.46). Choisir un nombre de bandes trop faible (et donc une LLO trop élevée) aura une influence sur la qualité de la description des électrons de faible énergie. Nous recommandons donc de toujours prendre garde à ne pas dépasser une erreur δ^{FG} (5.21) de 10%. De manière générale, nous ne recommandons pas de choisir un nombre de bandes donnant une LLO supérieure à 10^{-1} , et de choisir définitivement N_c après une étude de convergence. Nous rappelons plusieurs éléments importants du calcul ext. FPMD dans ABINIT :

- **Nouveaux paramètres d'entrée** : le paramètre d'entrée `useextfpmd 1` est le paramètre essentiel pour activer l'ajout des contributions des orbitales de haute énergie. Nous pouvons également définir le paramètre d'entrée `extfpmd_nbcut XX` lorsque nous définissons `useextfpmd` à 2 ou 3.
- **Pseudopotentiels** : afin d'explorer des températures très élevées, influant sur les électrons de cœur, nous devons utiliser des pseudopotentiels avec peu d'électrons de cœur et à faible rayon de coupure r_c . Lors de la construction d'équations d'état, nous pouvons choisir plusieurs pseudopotentiels à condition de prendre en compte le décalage relatif en énergie et en pression (lors de l'utilisation de plusieurs pseudopotentiels, nous conseillons de garder la même fonctionnelle d'échange-corrélation, pour ne pas décaler davantage le décalage relatif en énergie et en pression). Nous développons le processus de construction de ce type de pseudopotentiel dans le chapitre suivant.
- **Autres paramètres d'entrée** : le paramètre contrôlant le nombre de bandes `nband`, correspondant à la bande de coupure N_c , peut être abaissé par rapport à un calcul

conventionnel. Les paramètres `ecut` et `pauecutdg` peuvent également être réduits, mais doivent toujours être supérieures à l'énergie de l'onde plane de plus haute énergie. La réduction du nombre de bandes nous autorise à réduire ces paramètres, mais l'utilisation de pseudopotentiels à faible rayon de coupure nous empêche de les réduire abusivement. Afin de choisir ces paramètres de manière optimale, des études de convergence préalables sont nécessaires.

- **Variables de sortie NetCDF** : afin de traiter les données après convergence du cycle SCF, les variables de sortie de la méthode ext. FPMD sont imprimées dans le fichier de sortie NetCDF_GSR.nc. Toutes les contributions ainsi que le potentiel résiduel y sont présents (`nelect_extfpmd`, `e_extfpmd`, `edc_extfpmd`, `entropy_extfpmd` et `shiftdfactor_extfpmd`).

Nous insistons sur le fait qu'il s'agit toujours d'un calcul en KSDFT, dans la mesure où les études préliminaires de convergence en points \mathbf{k} , en énergie de coupure E_{cut} , et en bandes N_c sont toujours nécessaires pour obtenir des grandeurs physiques précises. Nous ajoutons que la convergence des grandeurs thermodynamiques en fonction du nombre d'atomes par cellule doit également être étudiée. L'ajout des contributions ext. FPMD aura une influence sur la rapidité de la convergence en bandes et en énergie de coupure, mais ne rend aucunement cette étude obsolète. L'utilisation de pseudopotentiels à faible rayon de coupure influencera notamment la convergence de E_{cut} , comme nous l'avons vu dans la partie 4.5.

Bien que ces études, inhérentes au calcul DFT, puissent être parfois très contraignantes, le modèle ext. FPMD n'introduit aucune contrainte de convergence supplémentaire (la convergence du potentiel résiduel étant intimement liée à la convergence du nombre de bandes). En d'autres termes, ce modèle permet simplement que la convergence en nombre de bandes soit atteinte plus rapidement à haute température.

5.7 Validation de l'implémentation

Tous les calculs de cette partie sont effectués sur un supercalculateur équipé de processeurs Intel® Xeon® Broadwell (2.4 GHz). Dans la première partie, nous utilisons un pseudopotentiel avec 2 électrons gelés, un rayon r_c de 1.6 Bohr, une fonctionnelle d'échange-corrélation LDA, une énergie de coupure en ondes planes de 20 Ha, et une grille de MP de 6^3 points \mathbf{k} . Afin d'explorer des températures plus élevées dans la seconde partie, nous utilisons un second pseudopotentiel du même type, sans électron gelé, avec un rayon r_c de 1.0 Bohr, une fonctionnelle d'échange-corrélation GGA, une énergie de coupure en ondes planes de 100 Ha, et une grille de MP de 4^3 points \mathbf{k} . Les fichiers d'entrée des pseudopotentiels pour le programme ATOMPAW [131] sont disponibles en annexe B.1.

5.7.1 Convergence en nombre de bandes

Nous proposons un premier cas test sur une cellule FCC d'aluminium à $T = 20$ eV et densité standard $\rho_0 = 2.7$ g/cc. Nous étudions la convergence en nombre de bandes par atome des différentes quantités physiques : énergie, pression, potentiel chimique, entropie, potentiel résiduel, et échange corrélation. Nous commençons par étudier la convergence du potentiel résiduel pour les différents types d'évaluation U^K , U^{FG} , et U^{KS} , en choisissant des nombres de bandes allant de 6 à 1024 bandes par atome. La LLO du premier calcul ext. FPMD est de l'ordre de 5×10^{-1} , ce qui est très élevé par rapport à la LLO requise pour la convergence d'un calcul en KSDFT conventionnel ($\sim 10^{-5}$). La figure 5.7 montre l'évolution de U_0 en fonction de N_c . Nous remarquons une différence majeure entre les

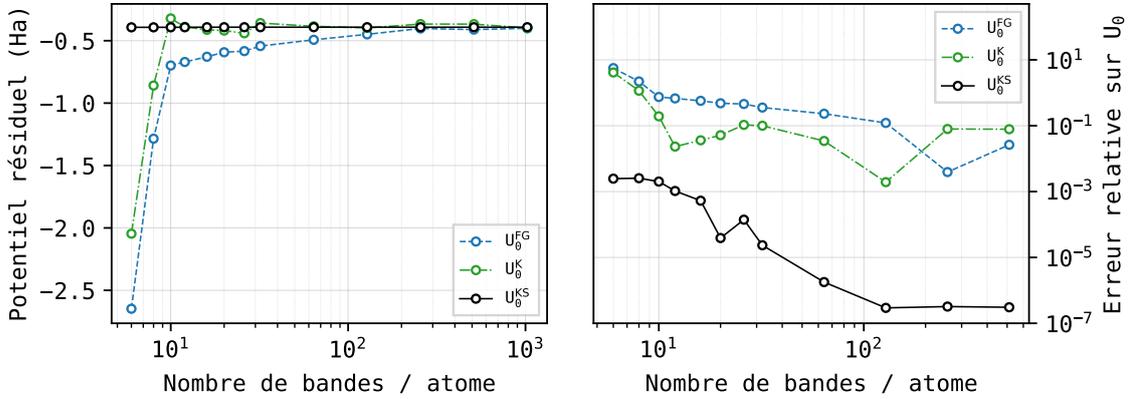


FIGURE 5.7 – Convergence du potentiel résiduel en fonction du nombre de bandes par atome pour un système d'aluminium FCC à $T = 20$ eV. La figure de gauche correspond à la convergence de la valeur du potentiel U_0 pour les 3 types d'évaluation (U_0^K , U_0^{FG} , U_0^{KS}). La figure de droite correspond à l'évolution de l'erreur relative sur le potentiel résiduel, $|(U_0 - U_0^{\text{ref}})/U_0^{\text{ref}}|$, où U_0^{ref} correspond au calcul de U_0 pour un nombre de 1024 bandes par atome.

différentes évaluations de U_0 , montrant principalement une forte stabilité en nombre de bandes, ainsi qu'une évaluation très efficace, même avec un faible nombre de bandes, lorsque U_0 est calculé à partir de la moyenne spatiale du potentiel de KS U_0^{KS} (5.20). Cette estimation converge rapidement vers sa valeur finale (erreur de l'ordre de la précision machine). Les deux autres types d'évaluation, nécessitant un nombre tampon de bandes $\Delta N = 20$ pour être calculées, fluctuent beaucoup plus autour de la valeur d'équilibre en fonction du nombre de bandes, et convergent difficilement, ce qui les rend moins précises. De plus, nous remarquons une convergence du cycle SCF beaucoup plus lente lors de l'utilisation de U_0^K et U_0^{FG} , probablement dû au caractère très fluctuant de leur évaluation. Ainsi, alors que 10 itérations du cycle SCF suffisent au maximum lors d'un calcul à l'aide de U_0^{KS} , il faut parfois aller jusqu'à 20 ou 30 itérations pour un calcul avec U_0^K ou U_0^{FG} , voire beaucoup plus pour d'autres matériaux (annexe B.2). Dans le cas de cette thèse, nous recommandons une fois de plus fortement l'utilisation de U_0^{KS} pour évaluer le potentiel

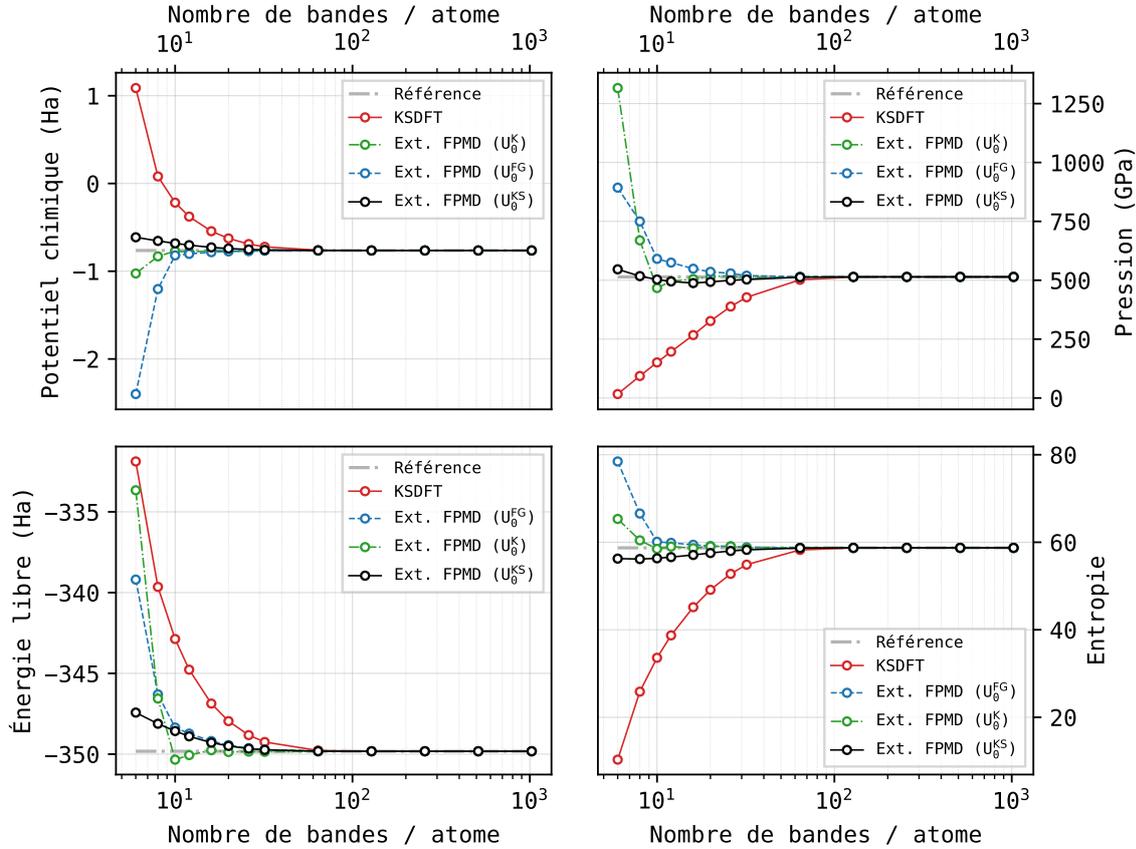


FIGURE 5.8 – En haut à gauche, convergence du potentiel chimique, et convergence de la pression électronique à droite. En bas à gauche, convergence de l'énergie libre, et convergence de l'entropie (S/k_B) à droite, en fonction du nombre de bandes par atome. La courbe correspondant au calcul KSDFT conventionnel est représentée en rouge. Les courbes correspondant au modèle ext. FPMD sont représentées en vert, bleu et noir, chaque courbe représentant un type d'évaluation de U_0 .

résiduel.

La contribution des orbitales de haute énergie au potentiel chimique constitue l'une des principales corrections du modèle ext. FPMD, car μ influe directement sur l'occupation des bandes, et donc sur les autres grandeurs physiques comme la densité électronique, l'énergie E^{KS} (4.13), l'énergie cinétique, et donc indirectement sur la pression électronique, l'énergie d'échange-corrélation, etc. Nous représentons sur la figure 5.8 la correction du potentiel chimique, de la pression, de l'énergie libre et de l'entropie pour la KSDFT et pour le modèle ext. FPMD, avec les différentes évaluations possibles de U_0 . Toutes ces grandeurs convergent beaucoup plus rapidement en nombre de bandes à l'aide d'un calcul ext. FPMD que pour un calcul KSDFT classique, grâce à l'ajout des contributions du gaz de Fermi partiel (5.30), (5.53), (5.45), (5.55).

Nous représentons la convergence de l'énergie d'échange-corrélation sur la figure 5.9 à

5.7. Validation de l'implémentation

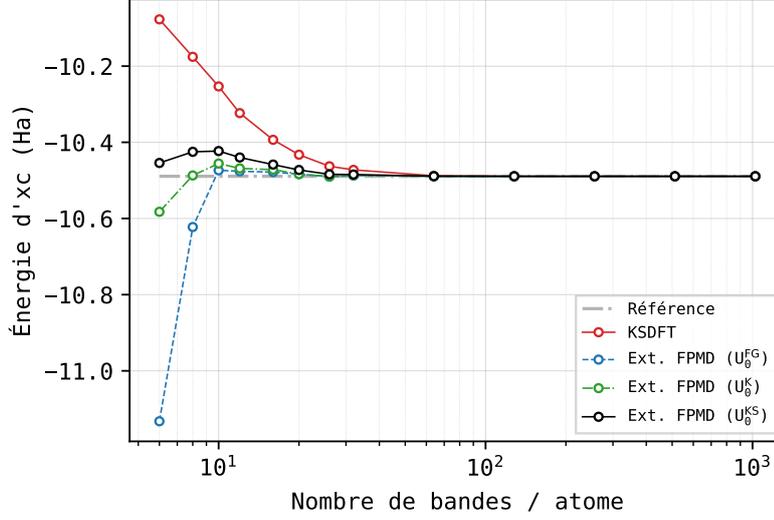


FIGURE 5.9 – Convergence de l'énergie d'échange-corrélation en fonction du nombre de bandes par atome.

titre d'exemple d'une quantité dont le modèle ext. FPMD ne rajoute pas explicitement de contribution. Celle-ci converge beaucoup plus vite en nombre de bandes pour un calcul ext. FPMD que pour un calcul conventionnel. Cette correction est due à l'effet des contributions du modèle au potentiel chimique, ainsi qu'à la densité électronique, présent dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation dont nous avons développé la forme dans les équations (4.34) et (4.37).

Bien que les calculs effectués avec U_0^{KS} donnent une meilleure estimation du potentiel résiduel, nous remarquons sur ces figures que ces calculs convergent légèrement moins rapidement en nombre de bandes que les calculs utilisant U_0^K ou U_0^{FG} . Cette différence très subtile est dépendante du matériau simulé, les orbitales de l'aluminium donnant très rapidement une énergie cinétique proche de sa valeur en limite d'index de bande 5.5. Ainsi, pour certains matériaux, l'estimation du potentiel résiduel avec U_0^K est la plus précise, et inversement. L'estimation de U_0 avec U_0^{KS} reste la plus stable. Pour illustrer cette dépendance en matériau, nous proposons 3 études supplémentaires sur la convergence en bandes à des températures différentes pour le carbone diamant à $T = 20$ eV, le fer BCC à $T = 50$ eV et le bore FCC à $T = 100$ eV en annexe B.2.

Nous choisissons de représenter la correction du modèle ext. FPMD à la densité électronique en calculant l'erreur relative, définie par

$$\delta^n = \left| \frac{n(\mathbf{r}) - n^{\text{ref}}(\mathbf{r})}{n^{\text{ref}}(\mathbf{r})} \right|, \quad (5.59)$$

avec $n^{\text{ref}}(\mathbf{r})$ calculé pour un calcul conventionnel avec 1024 bandes par atome. Nous représentons l'erreur de la densité électronique liée à un calcul de 32 bandes par atome, sur la

figure 5.10. Alors que pour un système conventionnel certaines zones offrent une erreur

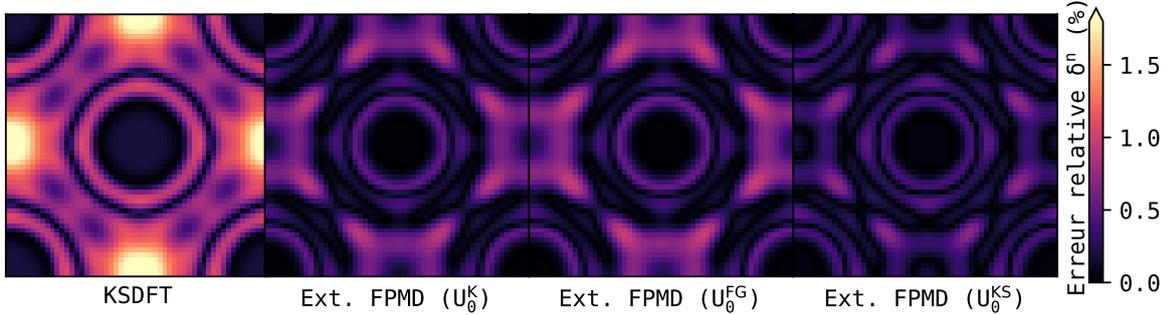


FIGURE 5.10 – Erreur relative sur la densité électronique δ^n (5.59), pour un calcul à seulement 32 bandes par atome (LLO $\sim 10^{-2}$), représentée sur le plan $z = 0$ de l'espace réel. La densité de référence $n^{\text{ref}}(\mathbf{r})$ est calculée avec 1024 bandes par atome, assurant une LLO inférieure à 10^{-16} . Chaque pixel de couleur représente un point de la grille FFT, avec un gradient de couleur allant d'une erreur nulle en couleur sombre, jusqu'à une erreur importante, supérieure à 2%, en couleur claire.

maximale d'environ 2.2%, un calcul ext. FPMD n'affiche aucune zone d'erreur supérieure à 1% (avec des erreurs maximales de 0.63%, 0.71%, et 0.48% respectivement pour des évaluations avec U_0^K , U_0^{FG} et U_0^{KS}). Quel que soit le type d'évaluation de U_0 utilisé, la densité électronique est donc systématiquement corrigée par rapport à un calcul conventionnel sans ajout de contributions. Dans le cas de cette figure, nous remarquons une erreur maximale légèrement plus faible pour le calcul des contributions à l'aide de U_0^{KS} . Cette correction relative est dépendante du matériau considéré, ainsi que du nombre de bandes par atome considéré. Les résultats obtenus pour l'aluminium sont comparables avec les autres études détaillées en annexe B.2.

5.7.2 Gain de temps

Afin d'évaluer le gain de temps du modèle ext. FPMD, nous proposons une série de calculs pour 1 atome d'aluminium dans une cellule FCC, à différentes températures, allant de 1 eV à 10 keV. Nous répertorions les résultats des calculs sur le tableau 5.1. Pour le calcul en KSDFT, nous choisissons pour chaque température, le nombre de bandes nécessaire pour assurer une LLO tout juste inférieure à 10^{-5} . En ce qui concerne le nombre de bandes nécessaires au modèle ext. FPMD, nous choisissons N_c de manière à obtenir une valeur de δ^{FG} tout juste inférieure à 5%, sans prendre en compte plus de bandes que pour le calcul KSDFT. La forte erreur observée à basse température n'est pas significative car les contributions aux orbitales de haute énergie y sont minoritaires. Le temps CPU répertorié sur le tableau 5.1 constitue la somme totale des temps CPU. Par exemple, le premier calcul à $T = 1 \text{ eV}$ donnant un temps CPU de 0.21 heure, est en réalité effectué en 8 s grâce à la parallélisation sur 280 processeurs. Par conséquent, les premiers calculs à faible température ne sont pas très optimisés pour un calcul en parallèle, car la plupart du temps de calcul est

5.7. Validation de l'implémentation

T (eV)	KSDFT				Ext. FPMD			
	Temps CPU (h)	N _c	E (Ha)	LLO	Temps CPU (h)	N _c	E (Ha)	Erreur
1.	0.21	12	-242.361	9.0E-07	0.19	12	-242.358	34.6 %
2.	0.22	16	-242.434	0.3E-05	0.22	16	-242.434	20.2 %
5.	0.27	30	-242.894	1.0E-05	0.24	30	-242.895	10.5 %
10.	0.32	62	-244.185	0.8E-05	0.29	52	-244.193	5.0 %
20.	0.83	140	-248.392	0.9E-05	0.41	54	-248.384	4.6 %
50.	4.92	460	-274.293	1.0E-05	0.46	64	-274.154	4.5 %
100.	33.29	1160	-347.357	1.0E-05	0.55	74	-346.884	4.5 %
200.	45.51	2720	-551.361	0.9E-05	0.57	80	-550.515	4.7 %
500.	1451.12	8860	-1380.599	1.0E-05	0.63	92	-1380.316	4.9 %
1000.	X	X	X	X	0.64	98	-3161.744	4.8 %
2000.	X	X	X	X	0.68	98	-7256.432	4.9 %
5000.	X	X	X	X	0.69	98	-21339.917	4.9 %
10000.	X	X	X	X	0.70	98	-47591.599	4.9 %

TABLEAU 5.1 – Évolution du temps CPU en fonction de la température pour un système d'aluminium FCC à densité standard, avec un atome par maille et une grille de MP de 4³ points **k**. Chaque modèle démarre avec une énergie de coupure en ondes planes de 100 Ha, basée sur l'étude de convergence du pseudopotentiel PAW tous électrons ($r_c = 1$ Bohr) à $T = 1$ eV. La dernière colonne indique l'erreur δ^{FG} (5.21). Les détails concernant la composition de l'énergie de KS sont disponibles en annexe B.3.

passé en dehors du cycle SCF. Afin de garder une cohérence dans le temps de calcul en fonction de la température, chaque calcul est effectué en utilisant tous les processeurs du nœud (c'est-à-dire, pour notre architecture, un multiple de 28 CPUs).

Alors qu'un peu plus de 10 minutes sont requises pour calculer la structure électronique de l'aluminium FCC à $T = 1$ eV lors d'un calcul de KSDFT conventionnel, le même système à la température de $T = 500$ eV nécessite plus de 1450 heures, soit environ 2 mois de calcul en continu. Ces calculs devenant trop coûteux pour la DFT conventionnelle, nous n'avons pas pu collecter de données pour des températures supérieures à 500 eV. Cette explosion du temps de calcul est à la fois due à l'augmentation du nombre de bandes, passant respectivement pour nos deux exemples de 12 à 8860 bandes par atome, mais aussi à l'augmentation de l'énergie de coupure des ondes planes, qui passe du simple au double (de 100 Ha⁷ à environ 200 Ha).

Quant à lui, le temps de calcul lié au modèle ext. FPMD est très peu dépendant de la température, et du nombre de bandes, ne nécessitant pas plus de 100 bandes par atome, pour des temps de calcul ne dépassant pas les 45 minutes, même pour la température extrême de 10 keV. Pour les quelques données communes, nous remarquons une correspondance très précise de l'énergie pour les deux modèles.

Nous représentons les courbes de temps CPU et de nombre de bandes en fonction de la température sur la figure 5.11. L'irrégularité sur la courbe liée au temps de calcul en KSDFT aux alentours de $T = 200$ eV est due au fait que nous devons commencer à augmenter

7. Cette valeur de base pour l'énergie de coupure des ondes planes, est basée sur l'étude de convergence du pseudopotentiel tous électrons. Le faible rayon de coupure $r_c = 1$ Bohr nécessite une haute énergie de coupure, même lors de calcul nécessitant peu de bandes à faible température.

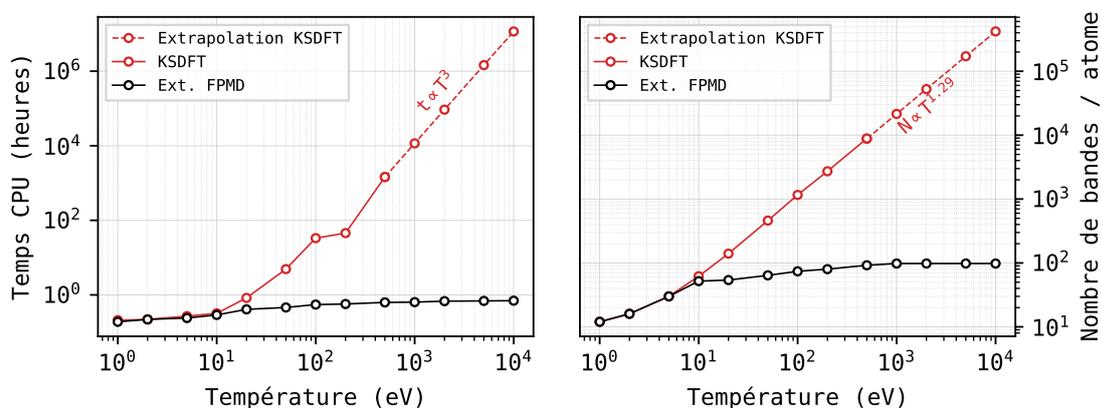


FIGURE 5.11 – Figure basée sur le tableau 5.1. La figure de gauche représente le temps CPU (en heures), requis pour arriver jusqu’au bout du cycle SCF pour un système d’aluminium FCC à densité standard. La courbe de couleur rouge représente le temps de calcul pour un calcul en KSDFT conventionnel, en utilisant un nombre de bandes assurant une LLO tout juste inférieure à 10^{-5} . La courbe de couleur noire représente le calcul équivalent avec le modèle ext. FPMD, en calculant le potentiel résiduel à l’aide de U_0^{KS} (5.20), avec un nombre de bandes assurant une erreur δ^{FG} tout juste inférieure à 5%. Nous ajoutons une extrapolation en loi de puissance sur la courbe rouge, pour compléter la partie à haute température. La figure de droite représente le nombre de bandes utilisées en fonction de la température pour les différents modèles.

l’énergie de coupure des ondes planes à partir de cette température. Les changements de méthodes d’orthogonalisation ou de diagonalisation, déclenchés par différents paramétrages de parallélisation MPI/OpenMP, peuvent également influencer la régularité de la courbe.

5.7.3 Proportion énergétique

Nous utilisons le calcul de la partie précédente pour tracer la composition de l’énergie interne de KS en fonction de la température sur la figure 5.12, à l’aide de la méthode ext. FPMD, par analogie à la figure 5.1. Nous observons sur la figure 5.12 que la contribution énergétique de la méthode ext. FPMD prend le relais sur l’énergie cinétique de KS à partir de la température de Fermi. L’énergie cinétique totale correspond à la somme de l’énergie cinétique de KS et de la contribution E^{FG} . Le tableau récapitulatif de la composition de l’énergie en fonction de la température, ainsi que la comparaison entre les deux modèles pour ce système est détaillé en annexe B.3.

Bien que le modèle ext. FPMD nécessite tout de même une énergie de coupure en ondes planes assez élevée de 100 Ha pour tout le calcul, le gain de temps et la non dépendance en température sont très satisfaisants, pour une précision équivalente. Le surcroît en énergie de coupure est compensé par la réduction du nombre de bandes. De plus, l’extension du modèle à des systèmes désordonnés est triviale, car la notion

5.7. Validation de l'implémentation

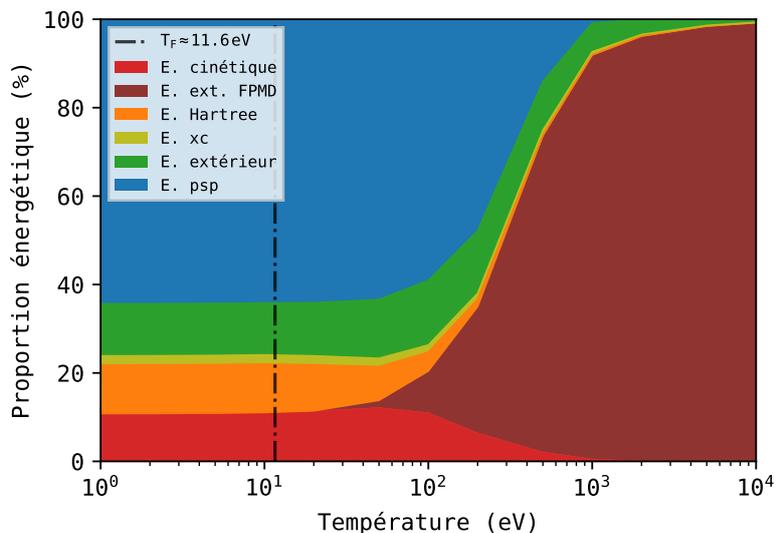


FIGURE 5.12 – Composition de l'énergie interne en fonction de la température pour un système d'aluminium FCC à l'aide la méthode ext. FPMD. Le pourcentage de la valeur absolue de chaque composante énergétique est représenté par une couleur distincte sur le graphique en aires. L'énergie cinétique totale est la somme de l'énergie cinétique en rouge et de l'énergie du modèle ext. FPMD en rouge foncé.

de mur d'orbitales est uniquement liée au problème électronique. Dans la mesure où nous utilisons un pseudopotentiel adapté à la température ionique et à la densité ionique envisagée, les calculs sont toujours valides.

La validation de l'implémentation du modèle de la dynamique moléculaire étendue à haute température au sein d'ABINIT mène à considérer des calculs beaucoup plus ambitieux, afin de construire des équations d'état de la matière, dont la partie à haute température était jusqu'à maintenant inaccessible aux calculs *ab initio*. C'est l'objet du prochain chapitre.

Références

- [46] Xavier GONZE et al. « The ABINIT project: Impact, environment and recent developments ». Dans : *Computer Physics Communications* 248 (mars 2020), p. 107042.
- [50] Shen ZHANG et al. « Extended application of Kohn-Sham first-principles molecular dynamics method with plane wave approximation at high energy—From cold materials to hot dense plasmas ». Dans : *Physics of Plasmas* 23.4 (avr. 2016), p. 042707.
- [51] A. BLANCHET et al. « Extended first-principles molecular dynamics model for high temperature simulations in the Abinit code: Application to warm dense aluminum ». Dans : *Computer Physics Communications* (nov. 2021), p. 108215.
- [108] O. H. NIELSEN et Richard M. MARTIN. « Quantum-mechanical theory of stress and force ». Dans : *Physical Review B* 32.6 (15 sept. 1985), p. 3780-3791.
- [131] N.A.W. HOLZWARTH et al. « A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atompaw for generating atom-centered functions ». Dans : *Computer Physics Communications* 135.3 (avr. 2001), p. 329-347.
- [135] Bastian HOLST et al. « Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations ». Dans : *Physical Review B* 77.18 (9 mai 2008), p. 184201.
- [136] Bastian HOLST et al. « Electronic transport coefficients from *ab initio* simulations and application to dense liquid hydrogen ». Dans : *Physical Review B* 83.23 (10 juin 2011), p. 235120.
- [137] Thomas J. LENOSKY et al. « Density-functional calculation of the Hugoniot of shocked liquid deuterium ». Dans : *Physical Review B* 61.1 (1^{er} jan. 2000), p. 1-4.
- [138] Cong WANG et Ping ZHANG. « Wide range equation of state for fluid hydrogen from density functional theory ». Dans : *Physics of Plasmas* 20.9 (sept. 2013), p. 092703.
- [139] Hendrik J. MONKHORST et James D. PACK. « Special points for Brillouin-zone integrations ». Dans : *Physical Review B* 13.12 (15 juin 1976), p. 5188-5192.
- [140] WOLFRAM RESEARCH, INC. *Mathematica, Version 12.3.1*. Champaign, IL, 2021.
- [141] Michele GOANO. « Algorithm 745: computation of the complete and incomplete Fermi-Dirac integral ». Dans : *ACM Transactions on Mathematical Software* 21.3 (sept. 1995), p. 221-232.
- [142] Valentin V. KARASIEV et al. « Improved analytical representation of combinations of Fermi-Dirac integrals for finite-temperature density functional calculations ». Dans : *Computer Physics Communications* 192 (juill. 2015), p. 114-123.
- [143] Matthieu VERSTRAETE et Xavier GONZE. « Smearing scheme for finite-temperature electronic-structure calculations ». Dans : *Physical Review B* 65.3 (26 déc. 2001), p. 035111.

— Chapitre 6 —

Calcul d'équations d'état

Sommaire

6.1	Introduction	109
6.2	Préparation et calcul	110
6.2.1	Génération de pseudopotentiels et états de référence	110
6.2.2	Grille de points	113
6.2.3	Pas de temps	114
6.2.4	Traitement des données de dynamique	115
6.2.5	Construction de la courbe d'Hugoniot	116
6.3	Analyse des résultats	117
6.3.1	Hugoniot de l'aluminium	117
6.3.2	Hugoniot du bore et de l'hydrogène	120
6.3.3	Ionisation dans le domaine de la centaine de Mbar	122

6.1 Introduction

A PRÈS avoir validé systématiquement la structure électronique générée par la méthode ext. FPMD pour plusieurs systèmes, nous nous intéressons à son application en situation réelle.

Si dans l'expérimentation, on mesure des vitesses de choc, dans le calcul, on va directement résoudre l'équation de Rankine-Hugoniot en énergie, pression, et densité. Dans l'ensemble isocinétique, que nous avons développé dans la partie 2.2.2, chaque point de la grille est obtenu à partir d'une dynamique moléculaire à conditions de température et densité fixées. En partant d'un état de référence dont les conditions sont fixées par l'expérience, nous générons la dynamique moléculaire *ab initio* pour des gammes très étendues de température, allant du zéro absolu à plusieurs millions de kelvins.

Dans cet ultime chapitre, nous développerons tout d'abord la préparation du calcul d'une équation d'état toutes températures. Nous exposerons ensuite le traitement des données de dynamique et la construction de la courbe d'Hugoniot. Enfin, nous comparerons les résultats de plusieurs courbes d'Hugoniot avec d'autres modèles ainsi qu'avec diverses expériences.

6.2 Préparation et calcul

6.2.1 Génération de pseudopotentiels et états de référence

Les pseudopotentiels utilisés par les calculs *ab initio* doivent être adaptés pour les gammes de densités et de températures explorées lors de la construction de l'équation d'état. En effet, comme nous l'avons introduit dans la partie 4.5, la principale restriction introduite par les pseudopotentiels est le non recouvrement des sphères de rayon $r_c = r_{\text{PAW}}$ autour des noyaux. Il est donc crucial de réduire ce rayon lorsque la température et la densité augmentent, quitte à considérer une grande énergie de coupure en ondes planes.

Deux choix s'offrent à nous lors de la construction d'équations d'état concernant le choix des pseudopotentiels. Une première approche consiste à générer plusieurs pseudopotentiels, chacun optimisé pour certaines gammes de températures et de densités. L'utilisation de plusieurs ensembles de données atomiques nous permet d'accélérer grandement le calcul de l'équation d'état dans les zones où les conditions de densité et de température ne sont pas extrêmes. Si nous choisissons ce cas de figure, nous devons étudier le raccordement des différents pseudopotentiels entre eux, car le gel ou le dégel d'électrons de cœur modifie l'énergie de référence. En principe, la modification du rayon de coupure ne devrait pas modifier la référence dans la mesure où nos bases d'ondes planes, et de projecteurs PAW contiennent suffisamment d'éléments, et se rapprochent de la complétude. De plus, nous recommandons d'étudier l'erreur engendrée par l'utilisation du pseudopotentiel PAW sur l'énergie, en comparaison avec un calcul tous électrons, à l'aide des estimations Δ , introduite par K. Lejaeghere *et al.* [144], et Δ_1 , introduite par F. Jollet *et al.* [145]. Lors de l'utilisation de plusieurs données atomiques, nous devons préférentiellement nous restreindre à utiliser la même fonctionnelle d'échange-corrélation pour tous les pseudopotentiels, pour éviter des décalages de références trop importants. Nous générons donc un premier type de pseudopotentiel adapté à des conditions normales de densité et de température, avec beaucoup d'électrons gelés dans le cœur, nous permettant de réduire considérablement l'énergie de coupure des ondes planes. En conditions extrêmes, nous devons toujours réduire r_c et réduire le nombre d'électrons de cœur autant que nécessaire. Par exemple, dans le cas de l'aluminium, nous pourrions considérer un pseudopotentiel avec 10 électrons de cœur dans les conditions normales, 3 électrons de cœur jusqu'à 100 eV, et enfin un pseudopotentiel tous électrons au-delà.

L'autre choix consiste à utiliser un seul pseudopotentiel sur toutes les gammes de températures et de densités visées par l'équation d'état. Cette seconde méthode est principalement adaptée aux éléments légers, possédant peu d'électrons, pour lesquels le calcul du cycle SCF à forte énergie de coupure n'est pas trop difficilement atteignable.

Pour ce manuscrit, nous choisirons d'utiliser un seul pseudopotentiel PAW pour toutes les gammes de températures et de densités, en commençant par la construction de l'équation d'état de l'aluminium, et nous nous baserons sur le manuel d'ATOMPAW [131]. Lors de la génération du pseudopotentiel, nous devons nous assurer que les pseudo ondes partielles $\phi_i(\mathbf{r})$ et les projecteurs $\tilde{p}_i(\mathbf{r})$ aient une amplitude similaire, afin d'éviter les instabilités lors

6.2. Préparation et calcul

de la convergence du cycle SCF. Nous devons également nous assurer de la correspondance entre les dérivées logarithmiques \mathcal{L} de la fonction d'onde atomique et de la fonction d'onde PAW pour chaque moment angulaire (s, p, d, f, \dots) pour toute la gamme d'énergie qui nous intéresse

$$\mathcal{L}(E) = \frac{d \ln(\Psi_l(E))}{dE}. \quad (6.1)$$

Dans la mesure où nous tronquons prématurément la somme sur les bandes dans le modèle ext. FPMD, nous n'avons pas nécessairement besoin que notre pseudopotentiel soit précis pour les hautes énergies, celles-ci étant traitées analytiquement par l'ajout des contributions. Nous nous restreignons par conséquent à des énergies propres ne dépassant pas les 15 Ha pour l'aluminium.

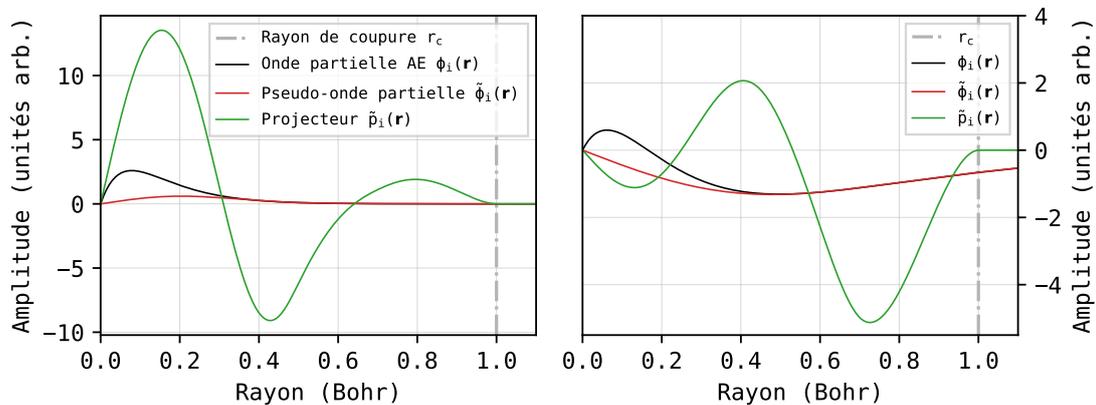


FIGURE 6.1 – Ondes partielles $\phi_i(\mathbf{r})$, pseudo ondes partielles $\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})$, et projecteurs $\tilde{p}_i(\mathbf{r})$ en fonction de la distance au noyau, pour les orbitales atomiques $1s$ et $2s$ de l'aluminium avec un rayon de coupure r_c de 1 Bohr.

Les ondes partielles tous électrons $\phi_i(\mathbf{r})$, les $\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})$, ainsi que les $\tilde{p}_i(\mathbf{r})$ pour les orbitales atomiques $1s$ et $2s$ sont représentées sur la figure 6.1. Un rayon de coupure de 1 Bohr, permet des simulations jusqu'à 10 fois la densité standard sans qu'il n'y ait trop de recouvrement (un recouvrement volumique maximal de l'ordre de 1 à 5% est cependant toléré). Les autres ondes partielles et projecteurs (incluant les orbitales atomiques $2p$, $3s$ et $3p$), liées à la création du pseudopotentiel d'aluminium, ainsi que l'étude de convergence en E_{cut} , sont disponibles annexe D.1.

Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde du calcul atomique et de la fonction d'onde du calcul PAW sont représentées sur la figure 6.2. Dans la mesure où les dérivées logarithmiques des deux fonctions se superposent sur toute la gamme d'énergie d'intérêt, la base de projecteurs PAW est suffisamment complète pour la gamme d'énergie qui nous intéresse. Nous choisissons donc de ne pas introduire de projecteur PAW supplémentaire.

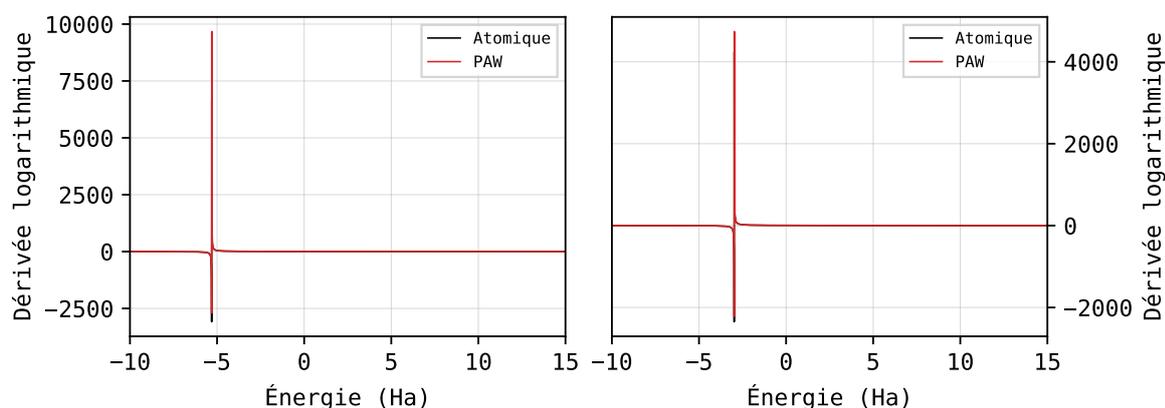


FIGURE 6.2 – Dérivées logarithmiques de la fonction d'onde et de la pseudo-fonction d'onde de l'aluminium en fonction de l'énergie (6.1), pour les orbitales atomiques de type s à gauche et pour les orbitales atomiques de type p à droite.

Le processus de conception d'un pseudopotentiel doit nécessairement passer par une série de tests en conditions réelles afin de s'assurer de la convergence en E_{cut} , ainsi que du non recouvrement des sphères lors de la dynamique moléculaire. Nous représentons la convergence de l'énergie et de la pression en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes sur la figure 6.3 lors du calcul de l'état de référence (structure FCC à une densité $\rho_0 = 2.7 \text{ g/cc}$).

Aluminium FCC (300 K, 2.7 g/cc)						
U/at (Ha)	P (GPa)	V/at (\AA^3)	E_{cut} (Ha)	xc	Grille de k (MP)	#atomes
-242.36309	-0.49043	16.59406	400	GGA-PBE	10^3	1
Bore alpha (300 K, 2.46 g/cc)						
U/at (Ha)	P (GPa)	V/at (\AA^3)	E_{cut} (Ha)	xc	Grille de k (MP)	#atomes
-24.61754	-9.06456	7.29760	200	LDA	4^3	12
Dihydrogène m-hcp (23 K, 0.0855 g/cc)						
U/at (Ha)	P (GPa)	V/at (\AA^3)	E_{cut} (Ha)	xc	Grille de k (MP)	#atomes
-0.58362	-0.05240	19.57572	100	GGA-PBE	7^3	4

TABLEAU 6.1 – États de référence pour l'aluminium FCC à 300 K et 2.7 g/cc, le bore alpha à 300 K et 2.46 g/cc [146], et le dihydrogène m-hcp à 23 K et 0.0855 g/cc. Les fonctionnelles d'échange-corrélation, les énergies de coupure en ondes planes, les grilles de points k de MP ainsi que le nombre d'atomes par cellule sont également décrites.

Dans l'objectif de produire trois équations d'état de l'aluminium, du bore et de l'hydrogène, nous calculons les états de référence de ces trois éléments dans leurs structures conventionnelles. Les calculs des états de référence sont détaillés sur le tableau 6.1, et les détails de la construction des pseudopotentiels de tous les éléments récapitulés en annexe D.1, D.2 et D.3.

Bien que la méthode ext. FPMD soit très attrayante pour le gain de temps qu'elle promet, grâce à la réduction du nombre de bandes requises pour un calcul convergé, nous ne devons

6.2. Préparation et calcul

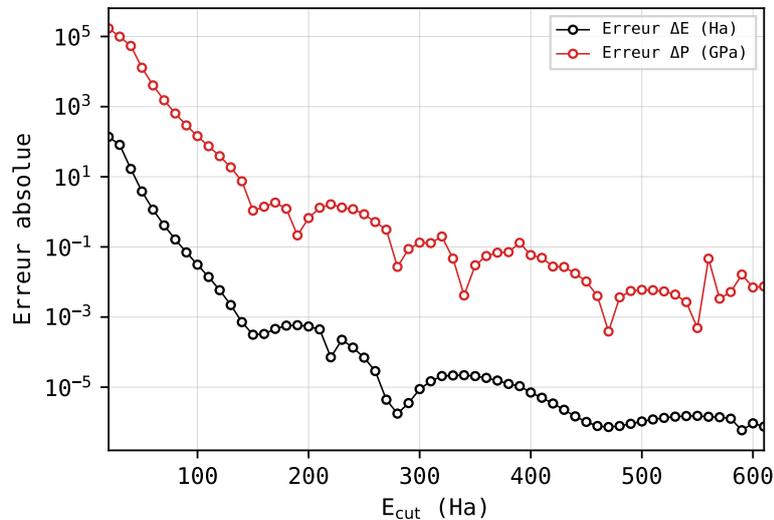


FIGURE 6.3 – Convergence de l’énergie et de la pression en fonction de l’énergie de coupure E_{cut} . L’erreur absolue est calculée en fonction du pas précédent $\Delta E = |E_n - E_{n-1}|$, $\Delta P = |P_n - P_{n-1}|$.

pas ignorer les effets secondaires liés à la haute température. En effet, l’énergie de coupure associée à la convergence du pseudopotentiel ne peut être réduite sans perte de précision pour le calcul de la référence. Il est de plus nécessaire de passer par l’étape de construction de pseudopotentiels spéciaux, adaptés aux hautes températures ionique et électronique. L’utilisation de cette méthode est donc intimement liée à la construction de pseudopotentiels à l’aide de programmes comme ATOMPAW [131].

6.2.2 Grille de points

La convergence en points k , ainsi que le nombre d’atomes par cellule doit également être étudié avant toute dynamique moléculaire pour assurer des résultats précis. Heureusement, nous ne recherchons pas une précision aussi importante pour le calcul d’un système complètement ionisé que pour le calcul de la référence.

La préparation du calcul de l’équation d’état consiste à construire une grille de points à partir d’un certain nombre d’isochores N_I , décrits sur N_T températures, soit $N = N_I \times N_T$ à calculer. Les isochores sont choisies à partir d’une grille inspirée de la littérature. Nous citons par exemple la base de données d’équations d’état *ab initio* (FPEOS) récemment mise à disposition par Militzer *et al.* [45]. Pour l’aluminium, la grille de points de densités va de 0.27 g/cc ($0.1\rho_0$) à 27 g/cc ($10\rho_0$), et les températures vont de 1 à 11 keV. Notre pseudopotentiel à 1 Bohr de rayon de coupure est totalement adapté à des densités si hautes. Cependant, la haute énergie de coupure rend les calculs à faible densité plus coûteux. Heureusement, plus la température augmente, moins nous avons besoin de considérer d’atomes dans la cellule de

simulation pour obtenir une statistique suffisante. Après différentes études de convergence, nous avons fait varier le nombre d'atomes par cellule de 64 (à faible température) à 8 (à très haute température), avec un seul point k .

Pour le bore, la grille de points de densités va de 0.2465 g/cc ($\sim 0.1\rho_0$) à 36.9774 g/cc ($\sim 15\rho_0$), et de 2000 K à 44 keV. Notre pseudopotentiel à 0.7 Bohr ne nous permet pas d'atteindre des densités plus élevées que $15\rho_0$. Le bore étant plus léger que l'aluminium, nous faisons cette fois varier le nombre d'atomes par cellule de 128 à 16, en n'utilisant toujours qu'un seul point k . En ce qui concerne l'hydrogène, nous utilisons une grille de points pour des densités allant de 0.05 g/cc à 0.60 g/cc et des températures allant de 2000 K à 11 keV. Les études de convergence impliquent que nous utilisions un nombre d'atomes par cellule allant de 128 à 32, et une grille de points k de MP de 1^3 (à faible densité, faible température) à 3^3 (à haute densité, faible température).

Nous partons d'un fichier d'entrée type, détaillé en annexe D.4, que nous modifions pour chaque isochore en fonction de la grille, ainsi que des données de convergence. Le nombre de bandes utilisé, défini par le paramètre d'entrée nband est fixé de façon à ne pas dépasser une erreur δ^{FG} supérieure à 10% (5.21). Nous décidons en plus, de considérer toujours un nombre total de bandes minimum de 1024, voire 2048, impliquant généralement une LLO inférieure à 10^{-2} , excepté à faible température, où la méthode ext. FPMD n'agit pas, et où nous n'utilisons que le nombre nécessaires de bandes.

6.2.3 Pas de temps

Afin d'obtenir une bonne précision de dynamique moléculaire, et éviter les erreurs de discrétisation, tout en rendant la durée de simulation abordable, nous devons adapter le pas de temps Δt à chaque point de la grille. Pour cela, on détermine un temps caractéristique τ , égal à une distance caractéristique a (le rayon de Wigner-Seitz), divisé par la vitesse thermique $v_T = \sqrt{k_{\text{B}}T/M}$,

$$\tau = \left(\frac{3M}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{M}{k_{\text{B}}T}}, \quad (6.2)$$

en unités de base du Système International, où M est la masse de l'atome (en kg), et ρ la densité (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), et T la température en K. Nous choisissons ensuite un pas de temps égal à 1 centième du temps caractéristique, afin d'obtenir un bon échantillonnage des grandeurs d'intérêt, et nous convertissons en unités atomiques (1 unité atomique de temps = $\hbar/E_{\text{h}} \approx 2.419 \times 10^{-17}$ s)

$$\Delta t = \frac{\tau/100}{2.419 \times 10^{-17}}. \quad (6.3)$$

Nous détaillons l'algorithme de calcul du pas de temps en annexe D.5

Dans la grille d'isochores, les pas de temps pour l'aluminium varient de 70 à 0.2 u.a., pour le bore, de 90 à 0.03 u.a. et pour l'hydrogène, de 20 à 0.03 u.a.

6.2.4 Traitement des données de dynamique

Lors d'une simulation de dynamique moléculaire *ab initio*, 1000 à 2000 pas sont généralement nécessaires à la stabilisation des grandeurs thermodynamiques dans l'ensemble isocinétique. Ce nombre de pas de temps nécessaires peut changer avec l'utilisation d'algorithmes de dynamique moléculaire plus complexes, tels que la méthode de Monte Carlo hybride [147], ou l'algorithme de Langevin, qui échantillonnent l'espace des phases de façon moins artificielle que l'ensemble isocinétique.

Nous effectuons les calculs d'équations d'état sur un supercalculateur, composé de processeurs Intel® KNL. Environ 2048 cœurs par point de la grille suffisent à obtenir une bonne convergence des propriétés thermodynamiques, après environ 5 à 10 passages de 24 heures. Contrairement aux apparences, 2048 cœurs sur ce type d'architecture ne représentent pas une puissance de calcul aussi importante que pour des processeurs ayant des fréquences de base plus élevées. Il est donc courant d'utiliser plus de 5000 cœurs sur plusieurs dizaines d'heures sur ce supercalculateur. L'impact énergétique de nos calculs à 2048 cœurs sur toute la gamme de températures et de pressions est donc relativement modéré, voire faible pour une dynamique moléculaire *ab initio*.

Pour traiter les données de dynamique moléculaire à partir des fichiers de sortie d'ABINIT, nous utilisons un programme python et la librairie Matplotlib [148]. Le fichier `_HIST.nc` comporte le tenseur des contraintes, l'énergie, l'entropie, les positions atomiques, les forces et les vitesses, à chaque pas de temps. Les fichiers `_OUT.nc` et `_GSR.nc` sont utilisés pour retrouver les contributions du modèle ext. FPMD, du dernier cycle SCF électronique convergé.

Les quantités d'intérêt pour la construction de la courbe d'Hugoniot, à savoir la pression, l'énergie interne et l'énergie entropique sont représentés sur la figure 6.4, caractéristique de l'interface type du traitement d'un point de la grille de simulations. Toutes ces données varient en fonction du temps, et sont estimées en les moyennant sur un certain nombre de pas de temps, en supposant que le système se trouve à l'équilibre thermodynamique. En plus des moyennes, les incertitudes sont évaluées en calculant l'écart type statistique.

Bien que naturelles, ces fluctuations peuvent être amplifiées par un calcul mal convergé en énergie de coupure ou en nombre d'atomes par cellule, mais aussi par un pas de temps trop élevé. Ces fluctuations sont généralement négligeables à haute température, mais peuvent devenir problématiques à faible pression et faible température. Il est donc crucial d'étudier, de manière détaillée, les convergences en points k , en nombre d'atomes, en nombre de bandes, en énergie de coupure des ondes planes, ainsi que de s'assurer d'un pas de temps raisonnable.

Le calcul d'une fonction de distribution de paires nécessite en général un échantillonnage temporel beaucoup plus important que la convergence des grandeurs thermodynamiques. Nous veillerons donc à faire durer les simulations sur au moins 5000 pas de temps pour la construction d'une PDF. Nous pouvons également utiliser la construction des PDF à l'aide des forces [60], comme évoqué dans le chapitre 2. La grille de points, ainsi que les résultats des calculs de dynamique, sont ensuite rassemblés dans un tableur, afin de préparer

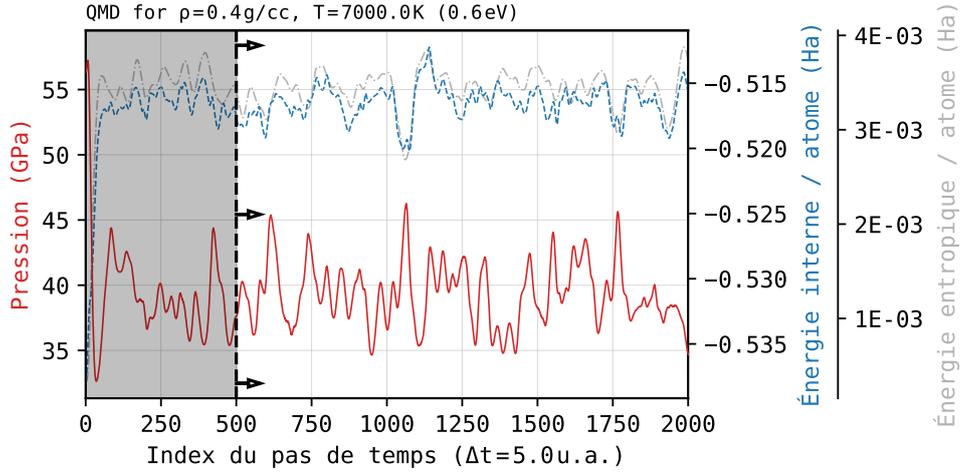


FIGURE 6.4 – Traitement des données de dynamique moléculaire *ab initio* à l'aide de Matplotlib [148]. Nous utilisons à titre d'exemple les données de dynamique du calcul d'un point de la grille de l'hydrogène à $\rho = 0.4 \text{ g/cc}$, et à $T = 7000 \text{ K}$. La courbe rouge indique la valeur de la pression en fonction de l'index du pas de temps. Nous traçons analogiquement la valeur de l'énergie interne en pointillés bleus, et l'énergie entropique. La ligne verticale en pointillés noirs indique le curseur définissant le début de l'évaluation de la moyenne des données de dynamique.

la construction de l'équation d'Hugoniot.

6.2.5 Construction de la courbe d'Hugoniot

Nous avons évoqué, dans le chapitre 2, les lois de conservations d'Hugoniot (2.37), (2.38), (2.39), décrivant le comportement de la matière soumise à une onde de choc, et dont nous rappelons la troisième condition

$$U_1 - U_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) (P_0 + P_1). \quad (6.4)$$

Pour construire la courbe d'Hugoniot, nous partons de l'état de référence (le pôle), puis nous incrémentons la pression de ΔP . Pour cette nouvelle pression, nous cherchons le couple densité-énergie, solution de l'équation (6.4), en interpolant dans la grille de points. En imposant les mêmes conditions initiales que celles utilisées lors des expériences, dont nous référençons les grandeurs (U_0, P_0, ρ_0) sur le tableau 6.1, nous déduisons la courbe d'Hugoniot, qui est une fonction de la pression, de la densité, de l'énergie, et des vitesses u_s et u_p , détaillées dans la partie 2.5.4. En pratique, nous utilisons des programmes d'interpolation de grille comme SESAME, ou FPEOS [45], pour déduire la courbe multidimensionnelle directement des données de simulation. Dans notre cas, nous utilisons le programme FPEOS, qui nous permet notamment de comparer nos résultats avec d'autres résultats d'équations d'état *ab initio*. Il est important de noter que l'équation (6.4) ne fait pas intervenir la température explicitement. Mais comme chaque point de l'Hugoniot est un point de l'équation

d'état de l'aluminium, il est toujours possible de faire correspondre un état de choc à une température, et ainsi de tracer la courbe sur le plan température/compression.

6.3 Analyse des résultats

6.3.1 Hugoniot de l'aluminium

Nous analysons la courbe obtenue dans plusieurs plans de variables d'état (température/pression, température/compression, énergie/densité, pression/compression...). Dans les plans température/pression, et température/compression, l'Hugoniot de l'aluminium est représenté par la courbe rouge sur la figure 6.5. Nous y avons ajouté les points de la grille, ainsi que les isochores et les isobares.

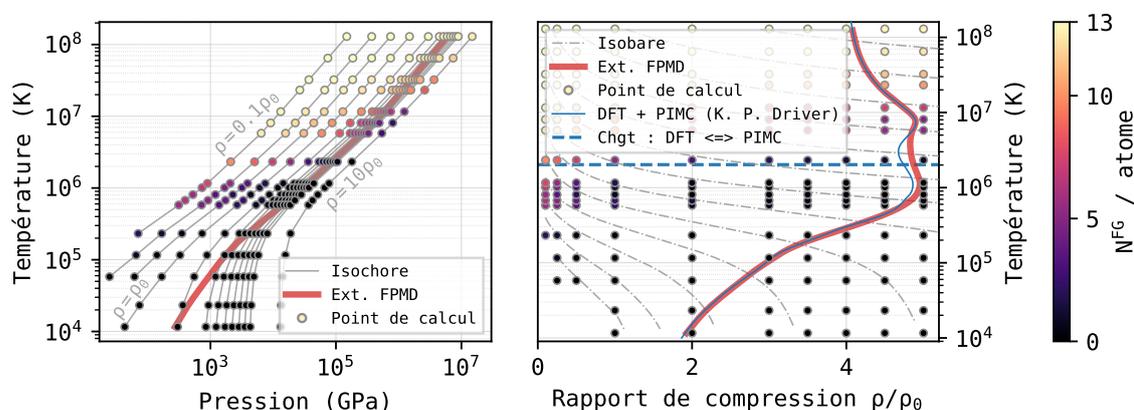


FIGURE 6.5 – Grille de points et isochores de l'aluminium calculés à l'aide de la méthode ext. FPMD, sur le plan température/pression à gauche, et isobares, sur le plan température/compression à droite. La courbe d'Hugoniot est représentée en rouge. Nous associons à chaque point de la grille, une couleur, représentant la contribution de la méthode ext. FPMD au nombre d'électrons N^{FG} (5.30) par atome. La courbe d'Hugoniot de K. P. Driver *et al.* [149], obtenue par l'utilisation complémentaire de la DFT et de la méthode PIMC est représentée en bleu. La température où le changement de méthode (DFT ou PIMC) a lieu dans cette étude est indiquée par la ligne horizontale en pointillés bleus.

Alors que les contributions de la méthode ext. FPMD au nombre d'électrons N^{FG} sont nulles à faible température, nous remarquons sur la figure 6.5, par l'intermédiaire du gradient de couleur, que plus la température augmente, plus la méthode ext. FPMD prend le relais sur le calcul des quantités d'intérêt, jusqu'à prendre en compte la quasi-totalité des 13 électrons de l'aluminium, ne laissant à la partie de KS conventionnelle, qu'une très faible portion d'électrons, correspondant aux orbitales de cœur. Nous remarquons également un gradient diagonal en compression, suggérant une utilisation plus importante de la méthode à faible température et faible compression qu'à haute température et haute compression. Ce comportement est principalement lié à l'augmentation de la valeur du potentiel chimique

lorsque la densité d'électrons augmente.

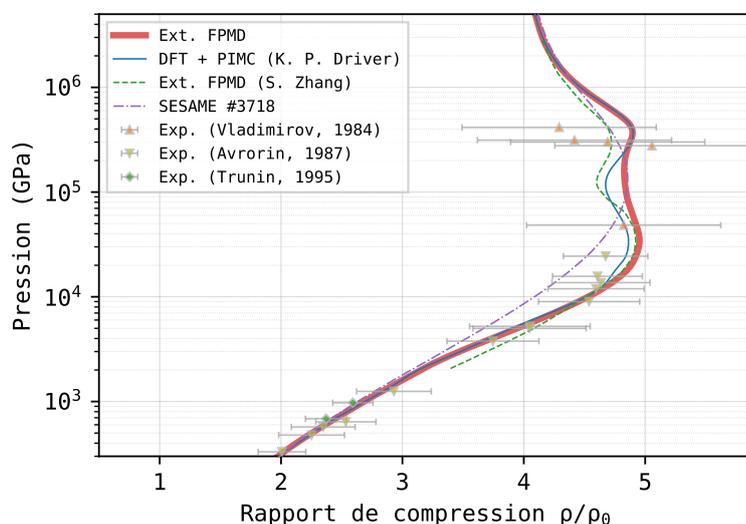


FIGURE 6.6 – Courbe d'Hugoniot de l'aluminium et comparaison du modèle ext. FPMD (courbe rouge) avec celle obtenue par la méthode DFT + PIMC [149] (courbe bleue), et par le modèle ext. FPMD de Shen Zhang *et al.* [50] (courbe verte). Nous représentons également la courbe SESAME 3718 [150], ainsi que certains points expérimentaux en gris [151-154].

Toujours sur la même figure, nous nous intéressons spécifiquement au plan température/compression. Nous remarquons la caractéristique deuxième oscillation de la courbe d'Hugoniot pour des températures aux alentours de $T = 8 \times 10^6$ eV, indiquant l'ionisation de la toute première couche électronique de l'atome d'aluminium. Cette seconde oscillation, également décrite par les modèles d'atome moyen [155], nécessite donc une complète description des orbitales de cœur, c'est pourquoi elle n'est pas décrite par les modèles *sans orbitales*, qui ne montrent d'une seule large oscillation. Cette double oscillation est aussi à l'origine du comportement particulier de la chaleur spécifique à cette pression, connue sous le nom d'anomalie de Schottky. La méthode ext. FPMD décrit la deuxième oscillation de l'aluminium à haute température, à une précision équivalente à la méthode DFT + PIMC, dont la courbe affichée correspond au calcul de K. P. Driver *et al.* [149]. Le temps de calcul est quant à lui bien moins important dans le cas de la méthode ext. FPMD que pour un calcul DFT + PIMC, car il n'est plus intrinsèquement dépendant de la température, comme nous l'avons détaillé dans la partie 5.7.2. Le calcul d'un point de la grille à faible température demandera donc sensiblement autant de ressources qu'un calcul à 10 keV à temps équivalent. Nous remarquons l'augmentation croissante très progressive de la contribution de la méthode au nombre d'électrons, à partir de températures correspondant au changement de méthode dans l'étude DFT + PIMC.

Dans le plan pression/compression, la courbe d'Hugoniot, représentée sur la figure 6.6 est très similaire à la méthode DFT + PIMC, et reproduit également la double oscillation pour

6.3. Analyse des résultats

des pressions aux alentours de 3×10^5 GPa. Comme nous l'évoquons dans le paragraphe précédent, la courbe SESAME 3718, calculée à l'aide de modèles équivalents à Thomas-Fermi, ne reproduit pas la double oscillation de l'aluminium à haute température.

La courbe correspondant aux calculs ext. FPMD de Shen Zhang *et al.* montre, à faible pression ($< 5 \times 10^3$ GPa), une compression légèrement plus élevée que notre courbe. Par contre, au niveau de la seconde oscillation, leur courbe est significativement moins compressible que la nôtre, et celle de la méthode DFT + PIMC. Bien qu'étant inspirées de la même idée, les différences d'implémentation entre les deux méthodes (évaluation du potentiel résiduel, calcul des contributions à l'aide des intégrales de FD etc.), peuvent être à l'origine de ces différences. Nous ne pouvons néanmoins pas certifier la cause, n'ayant pas les détails de la construction de la courbe d'Hugoniot de Shen Zhang *et al.*

Aux courbes théoriques, nous avons ajouté sur la figure 6.6 les points expérimentaux, déterminés par Vladimirov *et al.* [151], Avrorin *et al.* [152] dans les années 80, et Trunin *et al.* [153, 154], dans les années 90.

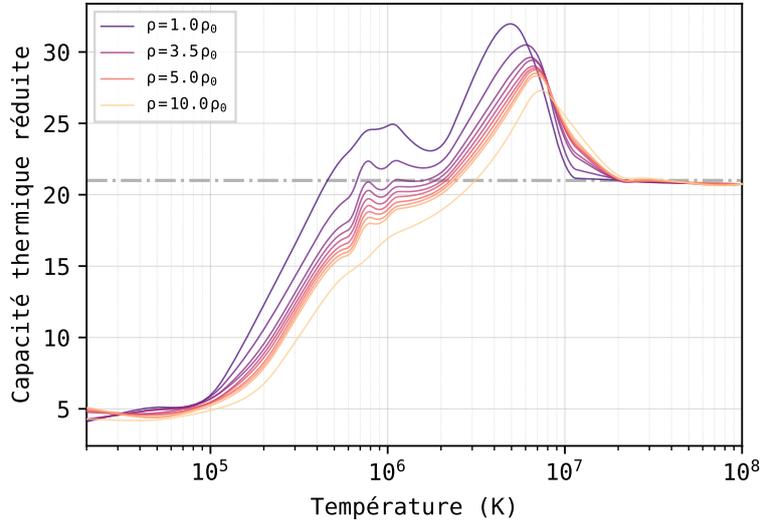


FIGURE 6.7 – Capacité thermique isochore réduite de l'aluminium (6.5) (sans unité). Nous utilisons un gradient de couleur pour distinguer les c_V pour chaque isochoire de la grille de points.

La capacité thermique isochore réduite, par atome, que nous définissons par

$$c_V = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (6.5)$$

où U est l'énergie interne totale (électronique + ionique) par atome, est représentée sur la figure 6.7 pour chaque isochoire de la grille de points de l'aluminium. Nous retrouvons le cas classique à très haute température, à partir de l'équation (3.39), en considérant $N = 14$ particules classiques (13 électrons + 1 noyau), chacune comptant pour $3/2k_B T$, soit

$c_V \approx 21$. L'augmentation progressive de c_V indique l'ionisation progressive des électrons de l'aluminium. L'oscillation principale, dont la température est légèrement dépendante de la densité, apparaît pour des températures de l'ordre de 5×10^6 K, et correspond, de manière similaire à la courbe d'Hugoniot, à l'ionisation de la couche électronique $1s$.

6.3.2 Hugoniot du bore et de l'hydrogène

De manière similaire, nous avons calculé avec la méthode ext. FPMD une table pour le bore ($Z = 5$). Ayant moins de la moitié du nombre d'électrons de l'aluminium, nous pourrions penser que le bore est beaucoup plus facile à simuler car il nécessite beaucoup moins de bandes pour atteindre une convergence. Cependant, sa faible masse nous contraint d'augmenter le nombre d'atomes par cellule de simulation pour obtenir une statistique suffisamment précise. Par conséquent, la méthode ext. FPMD porte un intérêt particulier, même pour les éléments légers, dont les gammes de températures et de pressions restent difficilement atteignables en DFT conventionnelle.

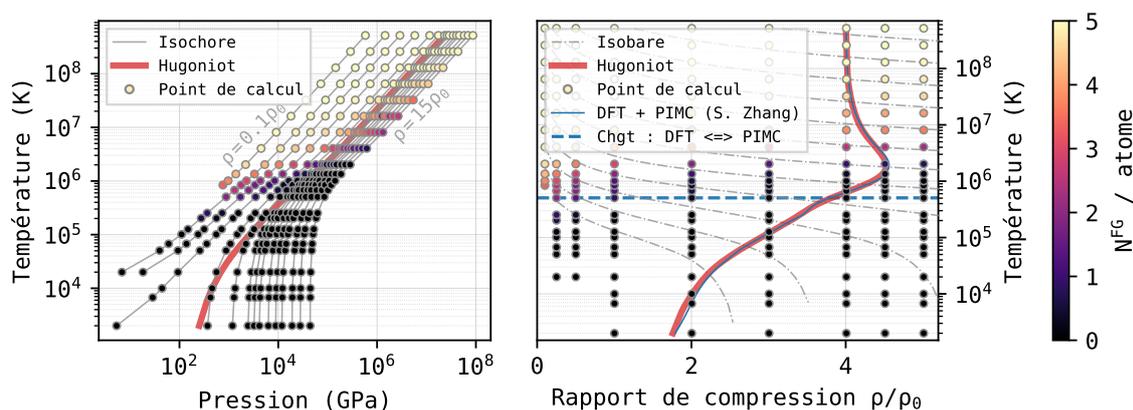


FIGURE 6.8 – Grille de points, isochores, et Hugoniot du bore calculés à l'aide de la méthode ext. FPMD, sur le plan température/pression à gauche, et isobares, sur le plan température/compression à droite. La courbe d'Hugoniot obtenue est représentée en rouge. Le gradient de couleur correspondant à la contribution au nombre d'électrons N^{FG} est associé à chaque point de la grille, de la même manière que sur la figure 6.5. La courbe d'Hugoniot obtenue par Shuai Zhang *et al.* [156] à l'aide de la DFT et de la méthode PIMC est représentée en bleu, et la température indiquant le changement de modèle dans cette étude est affichée en pointillés bleus.

Nous représentons les points de simulation, isochores, isobares, et courbes d'Hugoniot du bore sur la figure 6.8. Nous ajoutons la courbe obtenue par DFT + PIMC, calculée par Shuai Zhang *et al.* [156]. Comme pour l'aluminium, nous remarquons une évolution croissante de la contribution de la méthode ext. FPMD au nombre d'électrons lorsque la température augmente, correspondant à la température à partir de laquelle Shuai Zhang *et al.* ne considèrent que le modèle PIMC. C'est également à partir de cette température que la simple oscillation de l'Hugoniot du bore, correspondant à l'ionisation des électrons de

6.3. Analyse des résultats

l'orbitale atomique $1s$, intervient. Une fois de plus, nous obtenons une courbe très similaire à la méthode DFT + PIMC, avec une compression maximale d'environ $4.5 \rho/\rho_0$ et à une température d'environ 2×10^6 K, mais avec un temps de calcul beaucoup plus faible.

Afin d'effectuer un premier pas vers la description de l'intérieur des étoiles, qui sont principalement composées d'hydrogène et d'hélium, nous nous intéressons à l'équation d'état de l'hydrogène ($Z = 1$).

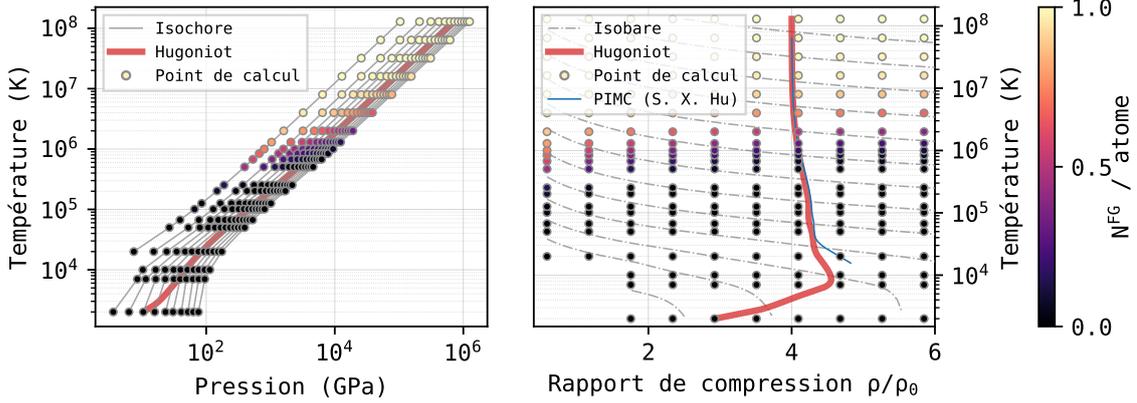


FIGURE 6.9 – Grille de points, isochores, et Hugoniot de l'hydrogène calculés à l'aide de la méthode ext. FPMD, sur le plan température/pression à gauche, et isobares, sur le plan température/compression à droite. La courbe d'Hugoniot obtenue est représentée en rouge. Le gradient de couleur correspondant à la contribution au nombre d'électrons N^{FG} est associé aux points de la grille, et nous ajoutons la courbe d'Hugoniot obtenue par S. X. Hu *et al.* [157], à l'aide la méthode PIMC.

Nous représentons les isochores, isobares et courbes d'Hugoniot sur la figure 6.9. Contrairement au bore, et à l'aluminium, l'unique électron de la première couche électronique de l'hydrogène commence à être ionisé très rapidement en température, si bien que la contribution au nombre d'électrons N^{FG} du modèle commence à augmenter bien après l'unique oscillation de la courbe d'Hugoniot ($\sim 10^4$ K) sur le plan température/compression. L'intérêt de la méthode ext. FPMD pour le calcul d'éléments aussi légers que l'hydrogène est donc relativement limité, car la quasi-totalité de la courbe d'Hugoniot est déjà accessible sans trop de difficultés aux méthodes QMD conventionnelles.

Nous représentons les courbes d'Hugoniot du bore et de l'hydrogène sur le plan pression/compression sur la figure 6.10. Comme pour l'aluminium, la courbe d'Hugoniot obtenue avec le modèle ext. FPMD en pression/compression est très similaire à celle obtenue par utilisation successive de DFT + PIMC. Les courbes LEOS 50 [158, 159] en pointillés noirs, et SESAME 2330 [150], basées sur des méthodes *sans orbitales* décrivent une compression maximale nettement inférieure aux modèles ext. FPMD, et DFT + PIMC. La courbe obtenue pour l'hydrogène est très similaire à celle obtenue par QMD [135, 160]. À haute pression, nous rejoignons la courbe d'Hugoniot de la méthode PIMC [157], inaccessible aux calculs QMD conventionnels.

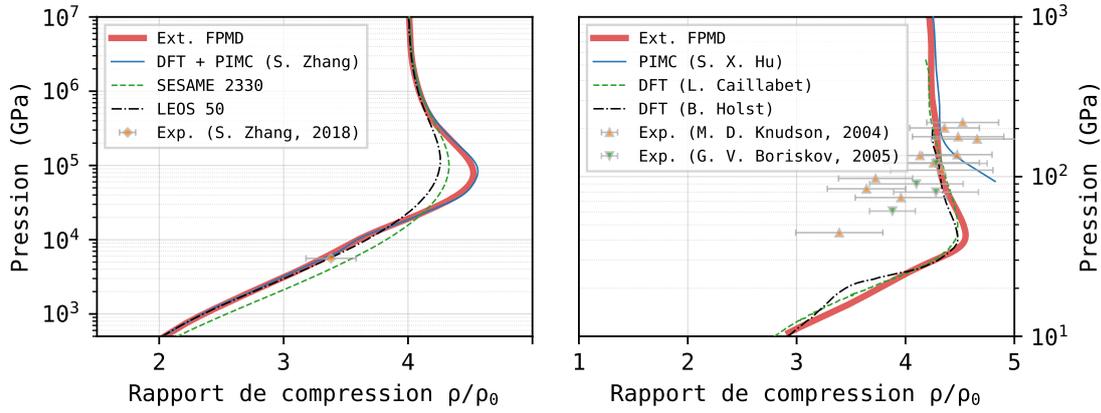


FIGURE 6.10 – Courbes d’Hugoniot du bore à gauche, et comparaison avec les courbes du modèle DFT + PIMC [156] en bleu, LEOS 50 [158, 159] en pointillés noirs, et SESAME 2330 [150] en pointillés verts. Nous ajoutons également le point expérimental obtenu par Shuai Zhang *et al.* [156] en 2018. Les courbes d’Hugoniot de l’hydrogène sont représentées sur la figure de droite, et comparées avec les courbes QMD [135, 160, 161] en pointillés, et PIMC [157] en bleu. Les points expérimentaux obtenus par M. D. Knudson [162], et G. V. Boriskov [163] sont représentés par des marqueurs.

6.3.3 Ionisation dans le domaine de la centaine de Mbar

L’intérêt de la méthode ext. FPMD apparaît plus particulièrement pour des très hautes pressions et températures, lorsque la couche électronique $1s$ commence à se dépeupler de ses électrons. La définition de l’ionisation est actuellement l’objet de beaucoup de controverses, liées à l’absence d’observable quantique la déterminant. Récemment, Bethkenhagen *et al.* ont montré des différences importantes induites par la définition et la manière de résoudre le problème quantique (QMD ou atome moyen) [164].

La méthode ext. FPMD peut apporter des réponses à ce problème, dans la mesure où elle conserve toujours un nombre minimal d’orbitales significatives, en particulier les orbitales de cœur $1s$, même pour des pressions de l’ordre de 100 Mbar. De plus, son faible coût en temps de calcul, même à très haute température, permet d’accumuler suffisamment de statistique pour décrire précisément des fonctions de distribution de paires $g(r)$ dans ce régime. Nous avons plus particulièrement calculé les PDF à 17, 86 et 350 eV à partir des données de dynamique moléculaire du bore, en faisant des simulations plus longues. Ces trois fonctions de corrélation sont caractéristiques d’un plasma avec un trou d’exclusion proportionnel à la charge au carré des particules. Pour quantifier cette évaluation de la charge (ionisation), nous cherchons le meilleur ajustement avec une PDF générée par le modèle du plasma à une composante (OCP), qui dépend uniquement du couplage Γ , dont nous avons déjà évoqué l’expression (2.2). Plusieurs modèles analytiques permettent de générer directement des PDF pour un couplage Γ donné, à l’aide du modèle OCP [63, 165].

Il est possible d’établir la correspondance entre la PDF et le couplage, de manière plus systématique, en mesurant la largeur à mi-hauteur de la fonction $g(r)$ [166]. Nous définissons

6.3. Analyse des résultats

ensuite l'ionisation à partir de la fonction de distribution de paires obtenue. Nous pouvons également définir l'ionisation comme la charge qui redonne la pression électronique obtenue par le calcul QMD.

Il est ici légitime d'utiliser le modèle OCP pour décrire un système réel où les interactions sont «*écrantées*», et non exactement coulombiennes, car dans le régime des températures supérieures à 50 eV, les électrons sont suffisamment cinétiques pour que les effets d'écrantages soient négligeables [167]. Les récentes discussions autour de l'interprétation des spectres de diffusion Thomson dans le domaine X (XRTS), montrent que l'utilisation de potentiels écrantés dits de Yukawa, sous-estiment considérablement la structure à courte distance, obligeant à recourir à une correction répulsive à courte distance, purement *ad hoc* [168, 169].

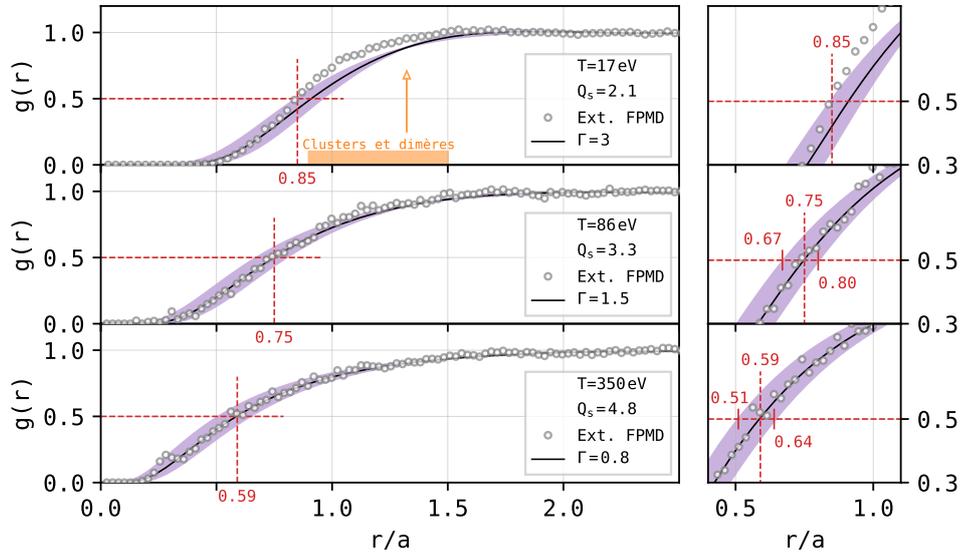


FIGURE 6.11 – Fonctions de distribution de paires du bore pour le modèle ext. FPMD (cercles), et pour le modèle OCP (lignes noires), à 2.46 g/cc, et pour des températures de 17, 86 et 350 eV. La zone d'erreur en violet est donnée par $\Gamma_{\text{eff}} \pm 25\%$. La distance $a = 2.273$ u.a. est le rayon de Wigner-Seitz. Les lignes en pointillés rouges indiquent la distance $r_{1/2}$ pour laquelle $g(r = r_{1/2}) = 0.5$. Les figures de droite sont un agrandissement des PDF, au voisinage du point $r_{1/2}$.

Nous représentons les fonctions de distribution de paires du bore à 17, 86 et 350 eV sur la figure 6.11. En commençant par la fonction $g(r)$ à 350 eV, nous remarquons que les points de simulations de QMD sont bien décrits par la fonction $g(r)$ du modèle OCP pour un couplage de 0.8 u.a. Une variation de 25% définit la surface d'incertitude, colorée en violet sur la figure, dans laquelle tous les points de QMD sont compris. En isolant la charge dans l'expression du couplage (2.2), nous obtenons une ionisation de 4.8 (± 0.6), pratiquement égale à l'évaluation donnée par la pression (4.7), et aussi très proche d'un calcul Thomas-Fermi-Dirac ($Q=4.63$). Il en est de même à 86 eV, où nous obtenons un couplage de 1.5, qui prédit une ionisation de 3.3 (± 0.4), compatible avec l'évaluation donnée par la pression (3.43).

À la température plus faible de 17 eV, les choses se compliquent. À l'évidence, il n'est pas possible de trouver une fonction de distribution de paires $g(r)$ OCP qui reproduit toute la structure du calcul QMD. S'il est possible de reproduire la distance de plus proche approche (le pied de la PDF), et la largeur du trou à $g(r = r_{1/2}) = 0.5$, avec le modèle OCP de couplage 3, les points QMD entre $0.7 < r/a < 1.5$ sont définitivement au dessus de la courbe OCP. Nous en déduisons que nous ne sommes plus dans un régime plasma idéal, où les interactions entre atomes sont purement répulsives. En effet, cette plage de distances correspond aux distances caractéristiques du dimère (flèche rouge) et des clusters (zone rouge), qui sont la signature du bore liquide. Ceci implique que des liaisons commencent à se former au sein du plasma de bore.

La méthode ext. FPMD permet des études fines sur la structure des plasmas, donne une définition de l'ionisation cohérente avec la thermodynamique, et permet également de détecter l'apparition de liaisons entre atomes grâce aux orbitales de cœur considérées pour toutes températures et toutes densités. Nous exposons cette analyse en détails dans un 3^{ème} article, à l'occasion de la 17^{ème} conférence internationale sur la physique des plasmas non idéaux (PNP17), organisée à Dresde, en Allemagne. Cet article est disponible en annexe.

Références

- [45] Burkhard MILITZER et al. « First-principles equation of state database for warm dense matter computation ». Dans : *Physical Review E* 103.1 (7 jan. 2021), p. 013203.
- [50] Shen ZHANG et al. « Extended application of Kohn-Sham first-principles molecular dynamics method with plane wave approximation at high energy—From cold materials to hot dense plasmas ». Dans : *Physics of Plasmas* 23.4 (avr. 2016), p. 042707.
- [60] Benjamin ROTENBERG. « Use the force! Reduced variance estimators for densities, radial distribution functions, and local mobilities in molecular simulations ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 153.15 (21 oct. 2020), p. 150902.
- [63] Zhao-Qi WANG et al. « Benchmarking the effective one-component plasma model for warm dense neon and krypton within quantum molecular dynamics simulation ». Dans : *Physical Review E* 101.2 (4 fév. 2020), p. 023302.
- [131] N.A.W. HOLZWARth et al. « A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atom paw for generating atom-centered functions ». Dans : *Computer Physics Communications* 135.3 (avr. 2001), p. 329-347.
- [135] Bastian HOLST et al. « Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations ». Dans : *Physical Review B* 77.18 (9 mai 2008), p. 184201.
- [144] K. LEJAEGHERE et al. « Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals ». Dans : *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 39.1 (jan. 2014), p. 1-24.
- [145] François JOLLET et al. « Generation of Projector Augmented-Wave atomic data: A 71 element validated table in the XML format ». Dans : *Computer Physics Communications* 185.4 (avr. 2014), p. 1246-1254.
- [146] B. SIBERCHICOT. « *Ab initio* equation of state of alpha and beta boron: Possible amorphization of beta boron under high pressure ». Dans : *Physical Review B* 79.22 (1^{er} juin 2009), p. 224101.
- [147] Simon DUANE et al. « Hybrid Monte Carlo ». Dans : *Physics Letters B* 195.2 (sept. 1987), p. 216-222.
- [148] John D. HUNTER. « Matplotlib: A 2D Graphics Environment ». Dans : *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), p. 90-95.
- [149] K. P. DRIVER et al. « Path integral Monte Carlo simulations of warm dense aluminum ». Dans : *Physical Review E* 97.6 (25 juin 2018), p. 063207.
- [150] LYON, S. P. et JOHNSON, J. D. « SESAME: The Los Alamos National Laboratory Equation of State Database ». Dans : *Los Alamos National Laboratory report LA-UR-92-3407* (1992).

- [151] A. S. VLADIMIROV et al. « Shock compressibility of aluminum at $p \approx 1$ Gbar ». Dans : *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 39 (jan. 1984), p. 82.
- [152] E. I. AVRORIN et al. « Experimental study of the shell effects on the shock adiabat of condensed substances ». Dans : *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki* 93 (août 1987), p. 613-626.
- [153] R.F. TRUNIN et al. « Impact compressibility of iron, aluminium and tantalum under terapascal pressures in laboratory ». Dans : *Teplofizika Vysokikh Temperatur. Udar'naya szhimaemost' zheleza, alyuminiya i tantala pri terapaskal'nykh davleniyakh, poluchennykh v laboratornykh usloviyakh* 33.2 (1995). Place: Russian Federation, p. 329-331.
- [154] R.F. TRUNIN et al. « Compressibility of iron, aluminium, molybdenum, titanium and tantalum under pressures of shock waves of 1-25 TPa ». Dans : *Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noj i Teoreticheskoy Fiziki. Szhimaemost' zheleza, alyuminiya, molibdena, titana i tantala pri davleniyakh h udarnykh voln 1-25 TPa* 62.7 (oct. 1995). Place: Russian Federation, p. 572-575.
- [155] J.C. PAIN. « Shell-structure effects on high-pressure Rankine–Hugoniot shock adiabat ». Dans : *High Energy Density Physics* 3.1 (mai 2007), p. 204-210.
- [156] Shuai ZHANG et al. « Theoretical and experimental investigation of the equation of state of boron plasmas ». Dans : *Physical Review E* 98.2 (23 août 2018), p. 023205.
- [157] S. X. HU et al. « First-principles equation-of-state table of deuterium for inertial confinement fusion applications ». Dans : *Physical Review B* 84.22 (16 déc. 2011), p. 224109.
- [158] R. M. MORE et al. « A new quotidian equation of state (QEOS) for hot dense matter ». Dans : *Physics of Fluids* 31.10 (1988), p. 3059.
- [159] David A. YOUNG et Ellen M. COREY. « A new global equation of state model for hot, dense matter ». Dans : *Journal of Applied Physics* 78.6 (15 sept. 1995), p. 3748-3755.
- [160] L. CAILLABET et al. « Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV ». Dans : *Physical Review B* 83.9 (2 mars 2011), p. 094101.
- [161] Michael P. DESJARLAIS. « Density-functional calculations of the liquid deuterium Hugoniot, reshock, and reverberation timing ». Dans : *Physical Review B* 68.6 (21 août 2003), p. 064204.
- [162] M. D. KNUDSON et al. « Principal Hugoniot, reverberating wave, and mechanical reshock measurements of liquid deuterium to 400 GPa using plate impact techniques ». Dans : *Physical Review B* 69.14 (29 avr. 2004), p. 144209.

- [163] G. V. BORISKOV et al. « Shock compression of liquid deuterium up to 109 GPa ». Dans : *Physical Review B* 71.9 (23 mars 2005), p. 092104.
- [164] Mandy BETHKENHAGEN et al. « Carbon ionization at gigabar pressures: An *ab initio* perspective on astrophysical high-density plasmas ». Dans : *Physical Review Research* 2.2 (1^{er} juin 2020), p. 023260.
- [165] N. DESBIENS et al. « Parametrization of pair correlation function and static structure factor of the one component plasma across coupling regimes ». Dans : *Physics of Plasmas* 23.9 (sept. 2016), p. 092120.
- [166] T. OTT et al. « Coupling strength in Coulomb and Yukawa one-component plasmas ». Dans : *Physics of Plasmas* 21.11 (nov. 2014), p. 113704.
- [167] Jean CLÉROUIN et al. « Unified Concept of Effective One Component Plasma for Hot Dense Plasmas ». Dans : *Physical Review Letters* 116.11 (17 mars 2016), p. 115003.
- [168] L. B. FLETCHER et al. « Ultrabright X-ray laser scattering for dynamic warm dense matter physics ». Dans : *Nature Photonics* 9.4 (avr. 2015), p. 274-279.
- [169] T. MA et al. « Observations of strong ion-ion correlations in dense plasmas ». Dans : *Physics of Plasmas* 21.5 (mai 2014), p. 056302.

— Chapitre 7 —

Conclusion

Sommaire

7.1	Un modèle universel	129
7.2	Intérêts du modèle	130
7.3	Difficultés et limites	131
7.4	Recherches ultérieures	132

7.1 Un modèle universel

GÉNÉRALEMENT, les méthodes de description de la matière s’appliquent à des domaines couvrant des gammes de densités et de températures restreintes. La plupart du temps, il est donc nécessaire d’utiliser plusieurs modèles pour décrire un matériau sur des gammes plus larges. Le modèle de la dynamique moléculaire *ab initio* étendue introduit par Shen Zhang *et al.* [50, 51], est fondamentalement construit pour répondre à cet enjeu de manière la plus simple possible, en étendant le champ d’application de la DFT de Kohn et Sham, à des températures très élevées, où la plupart des électrons sont ionisés, et où les noyaux sont sur le point de se percuter. L’introduction des contributions des électrons de haute énergie, à l’intérieur même du mécanisme interne de la DFT (cycle de champ auto-cohérent), assure une continuité entre les calculs quantiques conventionnels, et la physique des plasmas, justifiant le qualificatif de « *universel* ».

La mise en œuvre, et la validation de la méthode ext. FPMD constituait le premier objectif de cette thèse. Nous avons validé la méthode sur des cas tests simples pour commencer. Nous avons ensuite amélioré la méthode en ré-exprimant toutes les contributions aux quantités physiques d’une manière plus optimisée, en proposant une nouvelle manière de calculer le potentiel résiduel et en proposant une forme explicite des fonctions d’onde de haute énergie. Après avoir amélioré les fondements du modèle, nous l’avons poussé dans ses retranchements en calculant trois équations d’état sur des gammes étendues de densités et de températures. Nous avons par la suite proposé une méthodologie de l’utilisation de la méthode, ainsi qu’une analyse sur l’effet du choix des données atomiques PAW. Enfin, nous mettons à disposition la méthode au sein du programme de DFT en ondes planes ABINIT. Cette implémentation, disponible de manière ouverte dans la version 9.6 d’ABINIT, depuis

le 3 octobre 2021, est la première implémentation de la méthode ext. FPMD disponible au public. De plus, le code source associé est ouvert, peut être modifié et amélioré librement, et la documentation associée est également en libre accès.

7.2 Intérêts du modèle

Nous avons commencé par développer la proposition de Shen Zhang *et al.* [50], telle quelle. Nous avons ensuite proposé plusieurs améliorations, permettant d’augmenter la précision et d’accélérer le calcul des contributions aux grandeurs d’intérêt. La première amélioration consiste à développer les contributions du modèle à l’aide des intégrales incomplètes de Fermi-Dirac, permettant l’utilisation d’approximations analytiques, accélérant considérablement le calcul à haute température par rapport à une intégration numérique. De plus, nous développons la contribution à l’entropie à partir d’une relation thermodynamique faisant intervenir la dérivée partielle de la pression du gaz de Fermi, ce qui nous permet de rapporter également la contribution entropique à une intégrale de Fermi-Dirac. Contrairement à la proposition de Shen Zhang *et al.*, nous proposons une forme analytique des fonctions d’onde de haute énergie (5.13). Enfin, nous développons une nouvelle manière de calculer le potentiel résiduel U_0 , directement à partir du potentiel local de Kohn-Sham, nous permettant de supprimer définitivement le paramètre d’entrée ΔN introduit par la moyenne périphérique de Shen Zhang *et al.* Toutes ces améliorations rendent le calcul des équations d’état à haute température beaucoup plus rapide que l’implémentation de Shen Zhang *et al.* grâce aux intégrales de FD, et diminuent le nombre de bandes nécessaires à la convergence, tout en améliorant la précision des résultats.

La simplicité du modèle de la dynamique moléculaire *ab initio* étendue, son faible coût en temps de calcul ainsi que sa faible dépendance en température constituent à la fois ses spécificités, et ses principaux points forts. Les propriétés électroniques et thermodynamiques y sont estimées à des précisions comparables à la méthode mixte DFT + PIMC à haute température, pour un coût en temps de calcul bien plus faible. La haute température nous impose d’utiliser des données atomiques nécessitant des bases d’ondes planes à grand nombre d’éléments (haute énergie de coupure), mais cette difficulté est compensée par l’utilisation d’un très faible nombre d’orbitales dans ce régime.

Les électrons de cœur étant toujours considérés, pour une température nulle, comme pour des températures avoisinant celles du cœur des étoiles, les effets de l’ionisation des électrons très profonds sont alors accessibles, contrairement aux méthodes *sans orbitales*, et qui plus est, sans aucune difficulté. De plus, du fait que cette méthode soit basée sur une extension de la QMD, nous gardons toutes les propriétés liées à la dynamique moléculaire (positions et vitesse des noyaux), contrairement aux méthodes d’atome moyen.

Il est donc possible, grâce à cette méthode, de calculer des équations d’état de 0 K à plusieurs milliers d’électronvolts, tout en gardant les effets quantiques déterminants pour le calcul des quantités d’intérêt. Néanmoins, certaines difficultés et limitations persistent, et ne peuvent être ignorées.

7.3 Difficultés et limites

Tout d'abord, la méthode ext. FPMD étant une simple extension de la DFT de KS, les études de convergence en énergie de coupure des ondes planes, en points k , en nombre d'atomes et en nombre de bandes sont toujours nécessaires, et ne doivent pas être négligées. Bien que pouvant paraître pesantes, ces difficultés, intrinsèquement liées à la QMD, permettent toutefois de maîtriser la précision des grandeurs d'intérêt.

Une seconde difficulté est le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation à température finie, qui, dans certains contextes, peut influencer le calcul de l'état de référence, et déplacer les courbes d'Hugoniot [122]. Cette problématique, déjà présente pour le calcul d'équations d'état en DFT, s'applique également à la méthode ext. FPMD. Nous avons développé ce manuscrit en nous basant sur l'approximation à haute température, où les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation se rejoignent [123]. Nous avons donc négligé la dépendance de la température sur ces fonctionnelles. Cependant, l'accès à des matériaux plus lourds et plus complexes, permis par cette méthode ne doit pas éclipser les études préalables sur l'influence de la température dans la fonctionnelle d'échange-corrélation, et dont les différentes approximations constituent une incertitude supplémentaire sur les résultats physiques.

Enfin, la limitation principale est que la méthode ext. FPMD nécessite des pseudopotentiels adaptés au calcul à haute température et haute densité. L'environnement offert par ABINIT, et en particulier le programme ATOMPAW pour la génération de données atomiques PAW, est particulièrement adapté à l'utilisation de cette méthode. La réduction du rayon r_c , pour la construction de ces pseudopotentiels a un impact très important sur les performances. Par exemple, la dynamique moléculaire *ab initio* du carbone à $T = 100$ eV et à la densité de $\rho = 200$ g/cc nécessite un rayon de coupure d'environ 0.3 Bohr pour éviter un recouvrement des sphères PAW. Un rayon si faible induit une énergie de coupure de 500 Ha au minimum, pour une précision estimée à 10^{-5} Ha sur l'énergie totale. Bien que cette forte énergie de coupure n'impacte pas autant le temps de calcul que le grand nombre de bandes nécessaires à la convergence en KSDFT, elle a tout de même pour effet d'augmenter le coût en temps de calcul, de manière non négligeable par rapport à un calcul à faible r_c et faible E_{cut} . Lors du calcul d'équations d'état d'éléments plus lourds que l'aluminium, nous encourageons donc l'utilisation de plusieurs données atomiques, afin de réduire l'impact du pseudopotentiel sur le temps de calcul.

Durant le développement de la méthode, nous avons cherché à introduire un régime intermédiaire, où les fonctions d'onde ne sont plus décrites exactement comme dans le régime de KS, et où elles ne sont pas non plus déjà décrites par des ondes planes pures. L'idée était d'introduire un paquet d'ondes planes gaussien, dont la largeur est artificiellement rétrécie, dans la limite des hautes températures. C'est précisément dans cet intérêt que nous avons développé une forme analytique des fonctions d'ondes (5.13). Bien qu'intéressante de prime abord, cette idée nous amène à étudier plus en détails les conditions d'orthogonalité des ondes planes, ainsi que de la variation de la largeur du paquet en fonction de l'énergie, loin d'être donné à l'avance (nécessitant donc potentiellement un paramètre supplémentaire).

Cependant, cette expression des fonctions d'onde nous encourage à développer des contributions additionnelles, dont l'expression dépend directement des fonctions d'onde, comme le développement de la conductivité électronique dans le contexte des calculs *ab initio* par la formulation de Kubo et Greenwood.

7.4 Recherches ultérieures

Afin de tendre vers une transition plus lisse entre les deux régimes, nous pourrions introduire deux fonctions d'erreur, de signes opposés, au voisinage de la bande de coupure, de façon à introduire progressivement les contributions des orbitales de haute énergie, tout en réduisant progressivement les contributions de KS. Cette idée ne constitue qu'une ébauche, et il faut encore prouver qu'elle pourrait être bénéfique pour la correction des quantités électroniques et thermodynamiques. De plus, elle nécessiterait également l'ajout d'un paramètre de *smearing* supplémentaire, allant contre la philosophie du calcul *ab initio*.

Le développement d'un régime supplémentaire, où la fonction d'onde serait composée d'un paquet d'ondes planes pourrait nous permettre de réduire davantage le nombre de bandes requises. Ce type de régime serait intéressant pour les matériaux nécessitant un grand nombre de bandes pour obtenir des grandeurs convergées, même dans le cas d'un calcul ext. FPMD. La fonction d'onde de forme gaussienne, caractérisée par un écart-type σ , dont nous avons développé l'expression dans ce manuscrit, peut constituer une première approche vers ce type de régime.

Dans ce manuscrit, nous nous sommes restreints à la limite à haute température, où les spins électroniques sont dégénérés. Un développement supplémentaire de la méthode, pour la rendre compatible avec la polarisation du spin, nous permettrait d'élargir davantage son champ d'application, en couvrant des systèmes présentant un ordre magnétique dans le domaine de la WDM.

L'étude des propriétés optiques (réflectivité, absorption, indice optique), ainsi que des propriétés de conductivité (ionique, et électronique), représentent également un intérêt particulier pour la méthode ext. FPMD, car certaines d'entre elles sont très difficilement accessibles à haute température, nécessitant les fonctions d'onde de haute énergie. La méthode devra cependant être adaptée pour prendre en compte des contributions supplémentaires, spécifiques à ces propriétés de transport.

Accélérant les calculs à haute température, la méthode ext. FPMD permettrait d'initier une étude approfondie sur la fonctionnelle d'échange-corrélation, et de sa dépendance en température. Cette étude aurait un intérêt particulier dans le domaine de la WDM, où la dépendance en température peut encore avoir un léger impact sur l'estimation de l'énergie interne [119-123].

La méthode ext. FPMD a prouvé son efficacité pour des matériaux de masse relativement faible, hydrogène ($A = 1$), bore ($A \sim 11$) et aluminium ($A \sim 27$). Il serait maintenant souhaitable de tester le comportement de la méthode pour des matériaux plus lourds, comme le fer, le cobalt, le cuivre, ou l'or, par exemple. Afin d'optimiser le calcul pour ces éléments,

7.4. Recherches ultérieures

l'utilisation de plusieurs données atomiques, pour des gammes plus restreintes de densité et température que celles utilisées dans ce manuscrit, pourrait être avantageuse. Le décalage de référence énergétique lié à la différence de construction de ces données atomiques (nombre d'électrons de cœur, rayon de coupure etc.) nécessiterait une étude sur la continuité des grandeurs physiques induites. L'étude de mélanges permettrait de valider cette approche pour tous les types de plasmas. Les mélanges très dissymétriques, pourront alors être comparés aux récents résultats obtenus à l'aide des méthodes *sans orbitales* [41-43]. Pour le moment, la plupart des équations d'état *ab initio* sont construites uniquement pour des éléments légers [45], et la méthode ext. FPMD peut prétendre donner une première réponse au calcul d'équations d'état *ab initio* d'éléments plus lourds. Le choix et la construction des données atomiques PAW adaptés à ces calculs représentera une part importante du calcul d'équations d'état par la méthode ext. FPMD.

Enfin, pour ce qui concerne la description des intérieurs planétaires et stellaires, cette méthode présente un intérêt particulier. En effet, ces astres rassemblent en un seul objet des gammes de pressions et de températures très étendues, dont le champ d'application ne peut être couvert en totalité par les méthodes de calcul conventionnelles. Le modèle de la dynamique moléculaire *ab initio* étendue permet l'accès aux propriétés thermodynamiques et électroniques dans ces conditions, et ouvre également l'accès à l'étude d'éléments lourds et aux mélanges de matériaux, intervenant dans la composition des étoiles. Ce modèle nous ouvre la possibilité de décrire précisément, et pour un temps de calcul raisonnable, ces monstres astrophysiques, de leur surface à leur cœur ; de la matière condensée aux plasmas.

Bibliographie

- [1] Jack J. LISSAUER et al. « Validation of *Kepler's* multiple planet candidates. II. Refined statistical framework and descriptions of systems of special interest ». Dans : *The Astrophysical Journal* 784.1 (4 mars 2014), p. 44.
- [2] Natasha E. BATALHA et al. « Exoplanet Reflected-light Spectroscopy with PICO ». Dans : *The Astrophysical Journal* 878.1 (14 juin 2019), p. 70.
- [3] Stephane MAZEVET. *Les exoplanètes et la vie dans l'Univers: à la recherche de nos origines*. Paris : Odile Jacob, 2021.
- [4] W. L. SLATTERY et al. « Improved equation of state for the classical one-component plasma ». Dans : *Physical Review A* 21.6 (1^{er} juin 1980), p. 2087-2095.
- [5] J. -P. HANSEN et al. « Statistical mechanics of dense ionized matter. III. Dynamical properties of the classical one-component plasma ». Dans : *Physical Review A* 11.3 (1^{er} mars 1975), p. 1025-1039.
- [6] Jérôme DALIGAULT. « Diffusion in Ionic Mixtures across Coupling Regimes ». Dans : *Physical Review Letters* 108.22 (31 mai 2012), p. 225004.
- [7] Jean-Pierre HANSEN et Ian R. MCDONALD. *Theory of simple liquids*. 3rd ed. OCLC: ocm62290613. Amsterdam ; Boston : Elsevier / Academic Press, 2007. 416 p.
- [8] D. LEVESQUE et J. P. HANSEN. « The origin of computational statistical mechanics in France ». Dans : *The European Physical Journal H* 44.1 (fév. 2019), p. 37-46.
- [9] Werner KRAUTH. « Introduction To Monte Carlo Algorithms ». Dans : *arXiv* (14 nov. 2006).
- [10] Nicholas METROPOLIS et al. « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 21.6 (juin 1953), p. 1087-1092.
- [11] Leonhard EULER. *Institutiones calculi integralis*. T. 4. 1794.
- [12] J.C. BUTCHER. « A history of Runge-Kutta methods ». Dans : *Applied Numerical Mathematics* 20.3 (mars 1996), p. 247-260.
- [13] Loup VERLET. « Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules ». Dans : *Physical Review* 159.1 (5 juill. 1967), p. 98-103.
- [14] Shuichi NOSÉ. « A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 81.1 (juill. 1984), p. 511-519.

- [15] Fei ZHANG. « Operator-splitting integrators for constant-temperature molecular dynamics ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 106.14 (8 avr. 1997), p. 6102-6106.
- [16] Peter MINARY et al. « Algorithms and novel applications based on the isokinetic ensemble. I. Biophysical and path integral molecular dynamics ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 118.6 (2003), p. 2510.
- [17] M. BORN et R. OPPENHEIMER. « Zur Quantentheorie der Molekeln ». Dans : *Annalen der Physik* 389.20 (1927), p. 457-484.
- [18] Eric CANCÈS et Claude LE BRIS. « On the convergence of SCF algorithms for the Hartree-Fock equations ». Dans : *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis* 34.4 (juill. 2000), p. 749-774.
- [19] Marcel GRIESEMER et Fabian HANTSCH. « Unique Solutions to Hartree–Fock Equations for Closed Shell Atoms ». Dans : *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 203.3 (mars 2012), p. 883-900.
- [20] Antoine LEVITT. « Convergence of gradient-based algorithms for the Hartree-Fock equations ». Dans : *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis* 46.6 (nov. 2012), p. 1321-1336.
- [21] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». Dans : *Physical Review* 136.3 (9 nov. 1964), B864-B871.
- [22] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». Dans : *Physical Review* 140.4 (15 nov. 1965), A1133-A1138.
- [23] A. BLANCHET et al. « Requirements for very high temperature Kohn–Sham DFT simulations and how to bypass them ». Dans : *Physics of Plasmas* 27.12 (déc. 2020), p. 122706.
- [24] F. LAMBERT et al. « Properties of Hot Dense Plasmas by Orbital-Free Molecular Dynamics ». Dans : *Contributions to Plasma Physics* 47.4 (juill. 2007), p. 272-280.
- [25] G. ZÉRAH et al. « Thomas-Fermi molecular-dynamics, linear screening, and mean-field theories of plasmas ». Dans : *Physical Review Letters* 69.3 (20 juill. 1992), p. 446-449.
- [26] J.-F. DANIEL et al. « Equation of state of dense plasmas: Orbital-free molecular dynamics as the limit of quantum molecular dynamics for high- Z elements ». Dans : *Physics of Plasmas* 21.10 (oct. 2014), p. 102701.
- [27] C. F. v. WEIZSÄCKER. « Zur Theorie der Kernmassen ». Dans : *Zeitschrift für Physik* 96.7 (juill. 1935), p. 431-458.
- [28] P. K. ACHARYA et al. « An atomic kinetic energy functional with full Weizsacker correction ». Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 77.12 (1^{er} déc. 1980), p. 6978-6982.

- [29] T. WESOŁOWSKI et A. WARSHEL. « Ab Initio Free Energy Perturbation Calculations of Solvation Free Energy Using the Frozen Density Functional Approach ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 98.20 (mai 1994), p. 5183-5187.
- [30] P. GARCÍA-GONZÁLEZ et al. « Kinetic-energy density functional: Atoms and shell structure ». Dans : *Physical Review A* 54.3 (1^{er} sept. 1996), p. 1897-1905.
- [31] Nicholas CHOLY et Efthimios KAXIRAS. « Kinetic energy density functionals for non-periodic systems ». Dans : *Solid State Communications* 121.5 (fév. 2002), p. 281-286.
- [32] Vincent L. LIGNÈRES et Emily A. CARTER. « An Introduction to Orbital-Free Density Functional Theory ». Dans : *Handbook of Materials Modeling*. Sous la dir. de Sidney YIP. Dordrecht : Springer Netherlands, 2005, p. 137-148.
- [33] S WATSON et al. « Ab initio pseudopotentials for orbital-free density functionals ». Dans : *Europhysics Letters (EPL)* 41.1 (1^{er} jan. 1998), p. 37-42.
- [34] John C. SNYDER et al. « Finding Density Functionals with Machine Learning ». Dans : *Physical Review Letters* 108.25 (19 juin 2012), p. 253002.
- [35] Ralf MEYER et al. « Machine Learning Approaches toward Orbital-free Density Functional Theory: Simultaneous Training on the Kinetic Energy Density Functional and Its Functional Derivative ». Dans : *Journal of Chemical Theory and Computation* 16.9 (8 sept. 2020), p. 5685-5694.
- [36] Yi ZHOU et al. « Toward the Exact Exchange–Correlation Potential: A Three-Dimensional Convolutional Neural Network Construct ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.22 (21 nov. 2019), p. 7264-7269.
- [37] N. David MERMIN. « Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas ». Dans : *Physical Review* 137.5 (1^{er} mars 1965), A1441-A1443.
- [38] Jürgen HAFNER. « Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond ». Dans : *Journal of Computational Chemistry* 29.13 (oct. 2008), p. 2044-2078.
- [39] G. KRESSE et J. HAFNER. « Ab initio molecular dynamics for liquid metals ». Dans : *Physical Review B* 47.1 (1^{er} jan. 1993), p. 558-561.
- [40] Jean CLÉROUIN et al. « The advent of ab initio simulations of dense plasmas ». Dans : *Contributions to Plasma Physics* 61.10 (nov. 2021).
- [41] Christopher TICKNOR et al. « Transport properties of an asymmetric mixture in the dense plasma regime ». Dans : *Physical Review E* 93.6 (23 juin 2016), p. 063208.
- [42] Alexander J. WHITE et al. « Correlation and transport properties for mixtures at constant pressure and temperature ». Dans : *Physical Review E* 95.6 (2 juin 2017), p. 063202.
- [43] Jean CLÉROUIN et al. « Static and dynamic properties of multi-ionic plasma mixtures ». Dans : *Physical Review E* 101.3 (18 mars 2020), p. 033207.

- [44] E. PRODAN et W. KOHN. « Nearsightedness of electronic matter ». Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102.33 (16 août 2005), p. 11635-11638.
- [45] Burkhard MILITZER et al. « First-principles equation of state database for warm dense matter computation ». Dans : *Physical Review E* 103.1 (7 jan. 2021), p. 013203.
- [46] Xavier GONZE et al. « The ABINIT project: Impact, environment and recent developments ». Dans : *Computer Physics Communications* 248 (mars 2020), p. 107042.
- [47] Paolo GIANNOZZI et al. « QUANTUM ESPRESSO toward the exascale ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 152.15 (21 avr. 2020), p. 154105.
- [48] Burkhard MILITZER et Kevin P. DRIVER. « Development of Path Integral Monte Carlo Simulations with Localized Nodal Surfaces for Second-Row Elements ». Dans : *Physical Review Letters* 115.17 (22 oct. 2015), p. 176403.
- [49] Tomasz A. WESOŁOWSKI et Yan Alexander WANG, éd. *Recent progress in orbital-free density functional theory*. Recent advances in computational chemistry 6. New Jersey : World Scientific, 2013. 451 p.
- [50] Shen ZHANG et al. « Extended application of Kohn-Sham first-principles molecular dynamics method with plane wave approximation at high energy—From cold materials to hot dense plasmas ». Dans : *Physics of Plasmas* 23.4 (avr. 2016), p. 042707.
- [51] A. BLANCHET et al. « Extended first-principles molecular dynamics model for high temperature simulations in the Abinit code: Application to warm dense aluminum ». Dans : *Computer Physics Communications* (nov. 2021), p. 108215.
- [52] Phanish SURYANARAYANA et al. « SQDFT: Spectral Quadrature method for large-scale parallel $O(N)$ Kohn–Sham calculations at high temperature ». Dans : *Computer Physics Communications* 224 (mars 2018), p. 288-298.
- [53] A. J. WHITE et L. A. COLLINS. « Fast and Universal Kohn-Sham Density Functional Theory Algorithm for Warm Dense Matter to Hot Dense Plasma ». Dans : *Physical Review Letters* 125.5 (31 juill. 2020), p. 055002.
- [54] B.G. WILSON et al. « Multi-center electronic structure calculations for plasma equation of state ». Dans : *High Energy Density Physics* 7.2 (juin 2011), p. 61-70.
- [55] C. E. STARRETT et N. SHAFFER. « Multiple scattering theory for dense plasmas ». Dans : *Physical Review E* 102.4 (19 oct. 2020), p. 043211.
- [56] C. E. STARRETT et D. SAUMON. « Equation of state of dense plasmas with pseudoatom molecular dynamics ». Dans : *Physical Review E* 93.6 (14 juin 2016), p. 063206.
- [57] A. A. OVECHKIN et al. « Equation of state modeling with pseudoatom molecular dynamics ». Dans : *Physical Review E* 103.5 (14 mai 2021), p. 053206.
- [58] Yuzhi ZHANG et al. « Warm dense matter simulation via electron temperature dependent deep potential molecular dynamics ». Dans : *Physics of Plasmas* 27.12 (déc. 2020), p. 122704.

- [59] J.A. GAFFNEY et al. « A Review of Equation-of-State Models for Inertial Confinement Fusion Materials ». Dans : *High Energy Density Physics* 28 (sept. 2018), p. 7-24.
- [60] Benjamin ROTENBERG. « Use the force! Reduced variance estimators for densities, radial distribution functions, and local mobilities in molecular simulations ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 153.15 (21 oct. 2020), p. 150902.
- [61] R. BRIGGS et al. « Observation of the shock-induced beta-Sn to b.c.t.-Sn transition using time-resolved X-ray diffraction ». Dans : *Journal of Synchrotron Radiation* 26.1 (1^{er} jan. 2019), p. 96-101.
- [62] Jean CLÉROUIN et al. « Behavior of the coupling parameter under isochoric heating in a high- Z plasma ». Dans : *Physical Review E* 87.6 (14 juin 2013), p. 061101.
- [63] Zhao-Qi WANG et al. « Benchmarking the effective one-component plasma model for warm dense neon and krypton within quantum molecular dynamics simulation ». Dans : *Physical Review E* 101.2 (4 fév. 2020), p. 023302.
- [64] Augustin BLANCHET et al. « Extended first-principles molecular dynamics simulations of hot dense boron: equation of state and ionization ». Dans : *Contributions to Plasma Physics* (2022).
- [65] Augustin BLANCHET et Jean CLÉROUIN. « On the ionization of hot dense matter ». Dans : *Physical Review E* (2022).
- [66] G. MASSACRIER et al. « Reconciling ionization energies and band gaps of warm dense matter derived with *ab initio* simulations and average atom models ». Dans : *Physical Review Research* 3.2 (8 avr. 2021), p. 023026.
- [67] B. BERNU et P. VIEILLEFOSSE. « Transport coefficients of the classical one-component plasma ». Dans : *Physical Review A* 18.5 (1^{er} nov. 1978), p. 2345-2355.
- [68] L. BURAKOVSKY et al. « Transport properties of lithium hydride at extreme conditions from orbital-free molecular dynamics ». Dans : *Physical Review E* 87.2 (13 fév. 2013), p. 023104.
- [69] Philippe ARNAULT. « Modeling viscosity and diffusion of plasma for pure elements and multicomponent mixtures from weakly to strongly coupled regimes ». Dans : *High Energy Density Physics* 9.4 (déc. 2013), p. 711-721.
- [70] Vanina RECOULES et al. « *Ab Initio* Determination of Thermal Conductivity of Dense Hydrogen Plasmas ». Dans : *Physical Review Letters* 102.7 (20 fév. 2009), p. 075002.
- [71] Ryogo KUBO. « Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems ». Dans : *Journal of the Physical Society of Japan* 12.6 (juin 1957), p. 570-586.

- [72] D A GREENWOOD. « The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals ». Dans : *Proceedings of the Physical Society* 71.4 (1^{er} avr. 1958), p. 585-596.
- [73] Vanina RECOULES et Jean-Paul CROCOMBETTE. « *Ab initio* determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum ». Dans : *Physical Review B* 72.10 (8 sept. 2005), p. 104202.
- [74] L. CALDERÍN et al. « Kubo–Greenwood electrical conductivity formulation and implementation for projector augmented wave datasets ». Dans : *Computer Physics Communications* 221 (déc. 2017), p. 118-142.
- [75] M. P. DESJARLAIS et al. « Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids ». Dans : *Physical Review E* 66.2 (26 août 2002), p. 025401.
- [76] W.R. JOHNSON et al. « Optical properties of plasmas based on an average-atom model ». Dans : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 99.1 (mai 2006), p. 327-340.
- [77] C.E. STARRETT. « Kubo–Greenwood approach to conductivity in dense plasmas with average atom models ». Dans : *High Energy Density Physics* 19 (juin 2016), p. 58-64.
- [78] E M APFELBAUM. « The calculation of electronic transport coefficients of metals in the process of transition from liquid to plasma ». Dans : *Journal of Physics A: Mathematical and General* 39.17 (28 avr. 2006), p. 4407-4410.
- [79] J. CLÉROUIN et al. « A database for equations of state and resistivities measurements in the warm dense matter regime ». Dans : *Physics of Plasmas* 19.8 (août 2012), p. 082702.
- [80] S. MAZEVET et al. « Calculations of the transport properties within the PAW formalism ». Dans : *High Energy Density Physics* 6.1 (jan. 2010), p. 84-88.
- [81] Flavien LAMBERT et al. « On the transport coefficients of hydrogen in the inertial confinement fusion regime ». Dans : *Physics of Plasmas* 18.5 (mai 2011), p. 056306.
- [82] Boris Yakovlevich ZEL’DOVICH et Yuri P. RAIZER. *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. Reprod. Mineola, N.Y : Dover Publications, 2002.
- [83] P. M. CELLIERS et al. « Insulator-to-Conducting Transition in Dense Fluid Helium ». Dans : *Physical Review Letters* 104.18 (5 mai 2010), p. 184503.
- [84] J. E. MILLER et al. « Streaked optical pyrometer system for laser-driven shock-wave experiments on OMEGA ». Dans : *Review of Scientific Instruments* 78.3 (mars 2007), p. 034903.
- [85] Stephanie BRYGOO et al. « Analysis of laser shock experiments on precompressed samples using a quartz reference and application to warm dense hydrogen and helium ». Dans : *Journal of Applied Physics* 118.19 (21 nov. 2015), p. 195901.

- [86] Daniel SHEPPARD et al. « Combining Kohn-Sham and orbital-free density-functional theory for Hugoniot calculations to extreme pressures ». Dans : *Physical Review E* 90.6 (22 déc. 2014), p. 063314.
- [87] S. A. BLUDMAN et K. A. van RIPER. « Equation of state of an ideal Fermi gas ». Dans : *The Astrophysical Journal* 212 (mars 1977), p. 859.
- [88] Gilles CHABRIER et Alexander Y. POTEKHIN. « Equation of state of fully ionized electron-ion plasmas ». Dans : *Physical Review E* 58.4 (1^{er} oct. 1998), p. 4941-4949.
- [89] C. EBNER et Hui-Hsing FU. « Thermodynamic functions of ideal two- and three-dimensional Fermi gases ». Dans : *Journal of Low Temperature Physics* 16.1 (juill. 1974), p. 43-50.
- [90] J LINDHARD. « On the properties of a gas of charged particles ». Dans : *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-fys. Medd.* 28.8 (jan. 1954).
- [91] Neil W. ASHCROFT et N. David MERMIN. *Solid state physics*. New York : Holt, Rinehart et Winston, 1976. 826 p.
- [92] M. J. FRISCH et al. *Gaussian 16 Revision C.01*. 2016.
- [93] Alberto GARCÍA et al. « SIESTA : Recent developments and applications ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 152.20 (29 mai 2020), p. 204108.
- [94] Andris GULANS et al. « exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory ». Dans : *Journal of Physics: Condensed Matter* 26.36 (10 sept. 2014), p. 363202.
- [95] ALAA AKKOUSH et al. *FHI-aims*.
- [96] Volker BLUM et al. « Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals ». Dans : *Computer Physics Communications* 180.11 (nov. 2009), p. 2175-2196.
- [97] KAY DEWHURST et al. *The Elk Code*.
- [98] Peter BLAHA et al. « WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 152.7 (21 fév. 2020), p. 074101.
- [99] G. HUSER et al. « Experimental and *ab initio* investigations of microscopic properties of laser-shocked Ge-doped ablator ». Dans : *Physical Review E* 92.6 (14 déc. 2015), p. 063108.
- [100] Z. CHEN et al. « Electron Kinetics Induced by Ultrafast Photoexcitation of Warm Dense Matter in a 30-nm-Thick Foil ». Dans : *Physical Review Letters* 127.9 (27 août 2021), p. 097403.
- [101] F. DORCHIES et V. RECOULES. « Non-equilibrium solid-to-plasma transition dynamics using XANES diagnostic ». Dans : *Physics Reports* 657 (oct. 2016), p. 1-26.

- [102] Dominik MARX et Michele PARRINELLO. « *Ab initio* path integral molecular dynamics: Basic ideas ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 104.11 (15 mars 1996), p. 4077-4082.
- [103] Lars HEDIN. « New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem ». Dans : *Physical Review* 139.3 (2 août 1965), A796-A823.
- [104] Péter PULAY. « Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration ». Dans : *Chemical Physics Letters* 73.2 (juill. 1980), p. 393-398.
- [105] Felix BLOCH. « Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern ». Dans : *Zeitschrift für Physik* 52.7 (juill. 1929), p. 555-600.
- [106] H. HELLMANN. « Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte ». Dans : *Zeitschrift für Physik* 85.3 (mars 1933), p. 180-190.
- [107] R. P. FEYNMAN. « Forces in Molecules ». Dans : *Physical Review* 56.4 (15 août 1939), p. 340-343.
- [108] O. H. NIELSEN et Richard M. MARTIN. « Quantum-mechanical theory of stress and force ». Dans : *Physical Review B* 32.6 (15 sept. 1985), p. 3780-3791.
- [109] Xavier GONZE. « Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order ». Dans : *Physical Review A* 52.2 (1^{er} août 1995), p. 1086-1095.
- [110] Xavier GONZE. « Adiabatic density-functional perturbation theory ». Dans : *Physical Review A* 52.2 (1^{er} août 1995), p. 1096-1114.
- [111] P. DIRAC. « On the theory of quantum mechanics ». Dans : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 112.762 (oct. 1926), p. 661-677.
- [112] W. HEISENBERG. « Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik ». Dans : *Zeitschrift für Physik* 38.6 (juin 1926), p. 411-426.
- [113] B.H. BRANDOW. « Electronic structure of Mott insulators ». Dans : *Advances in Physics* 26.5 (sept. 1977), p. 651-808.
- [114] P. A. M. DIRAC. « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom ». Dans : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26.3 (juill. 1930), p. 376-385.
- [115] D. CEPERLEY. « Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions ». Dans : *Physical Review B* 18.7 (1^{er} oct. 1978), p. 3126-3138.
- [116] D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER. « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method ». Dans : *Physical Review Letters* 45.7 (18 août 1980), p. 566-569.
- [117] J. P. PERDEW et Alex ZUNGER. « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems ». Dans : *Physical Review B* 23.10 (15 mai 1981), p. 5048-5079.

- [118] John P. PERDEW et al. « Generalized Gradient Approximation Made Simple ». Dans : *Physical Review Letters* 77.18 (28 oct. 1996), p. 3865-3868.
- [119] François PERROT et M. W. C. DHARMA-WARDANA. « Exchange and correlation potentials for electron-ion systems at finite temperatures ». Dans : *Physical Review A* 30.5 (1^{er} nov. 1984), p. 2619-2626.
- [120] Travis SJOSTROM et Jérôme DALIGAULT. « Gradient corrections to the exchange-correlation free energy ». Dans : *Physical Review B* 90.15 (7 oct. 2014), p. 155109.
- [121] Valentin V. KARASIEV et al. « Accurate Homogeneous Electron Gas Exchange-Correlation Free Energy for Local Spin-Density Calculations ». Dans : *Physical Review Letters* 112.7 (20 fév. 2014), p. 076403.
- [122] Valentin V. KARASIEV et al. « Importance of finite-temperature exchange correlation for warm dense matter calculations ». Dans : *Physical Review E* 93.6 (23 juin 2016), p. 063207.
- [123] Valentin V. KARASIEV et al. « Nonempirical Semilocal Free-Energy Density Functional for Matter under Extreme Conditions ». Dans : *Physical Review Letters* 120.7 (14 fév. 2018), p. 076401.
- [124] D. R. HAMANN et al. « Norm-Conserving Pseudopotentials ». Dans : *Physical Review Letters* 43.20 (12 nov. 1979), p. 1494-1497.
- [125] Leonard KLEINMAN et D. M. BYLANDER. « Efficacious Form for Model Pseudopotentials ». Dans : *Physical Review Letters* 48.20 (17 mai 1982), p. 1425-1428.
- [126] N. TROULLIER et José Luriaas MARTINS. « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations ». Dans : *Physical Review B* 43.3 (15 jan. 1991), p. 1993-2006.
- [127] Kari LAASONEN et al. « Implementation of ultrasoft pseudopotentials in *ab initio* molecular dynamics ». Dans : *Physical Review B* 43.8 (15 mars 1991), p. 6796-6799.
- [128] David VANDERBILT. « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism ». Dans : *Physical Review B* 41.11 (15 avr. 1990), p. 7892-7895.
- [129] G. KRESSE et D. JOUBERT. « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method ». Dans : *Physical Review B* 59.3 (15 jan. 1999), p. 1758-1775.
- [130] Marc TORRENT et al. « Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure ». Dans : *Computational Materials Science* 42.2 (avr. 2008), p. 337-351.
- [131] N.A.W. HOLZWARH et al. « A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atompaw for generating atom-centered functions ». Dans : *Computer Physics Communications* 135.3 (avr. 2001), p. 329-347.
- [132] Valentin V. KARASIEV et al. « Comparison of density functional approximations and the finite-temperature Hartree-Fock approximation in warm dense lithium ». Dans : *Physical Review E* 86.5 (6 nov. 2012), p. 056704.

- [133] K. LUO et al. « Towards accurate orbital-free simulations: A generalized gradient approximation for the noninteracting free energy density functional ». Dans : *Physical Review B* 101.7 (13 fév. 2020), p. 075116.
- [134] François SOUBIRAN et al. « Magnesium oxide at extreme temperatures and pressures studied with first-principles simulations ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 151.21 (7 déc. 2019), p. 214104.
- [135] Bastian HOLST et al. « Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations ». Dans : *Physical Review B* 77.18 (9 mai 2008), p. 184201.
- [136] Bastian HOLST et al. « Electronic transport coefficients from *ab initio* simulations and application to dense liquid hydrogen ». Dans : *Physical Review B* 83.23 (10 juin 2011), p. 235120.
- [137] Thomas J. LENOSKY et al. « Density-functional calculation of the Hugoniot of shocked liquid deuterium ». Dans : *Physical Review B* 61.1 (1^{er} jan. 2000), p. 1-4.
- [138] Cong WANG et Ping ZHANG. « Wide range equation of state for fluid hydrogen from density functional theory ». Dans : *Physics of Plasmas* 20.9 (sept. 2013), p. 092703.
- [139] Hendrik J. MONKHORST et James D. PACK. « Special points for Brillouin-zone integrations ». Dans : *Physical Review B* 13.12 (15 juin 1976), p. 5188-5192.
- [140] WOLFRAM RESEARCH, INC. *Mathematica, Version 12.3.1*. Champaign, IL, 2021.
- [141] Michele GOANO. « Algorithm 745: computation of the complete and incomplete Fermi-Dirac integral ». Dans : *ACM Transactions on Mathematical Software* 21.3 (sept. 1995), p. 221-232.
- [142] Valentin V. KARASIEV et al. « Improved analytical representation of combinations of Fermi-Dirac integrals for finite-temperature density functional calculations ». Dans : *Computer Physics Communications* 192 (juill. 2015), p. 114-123.
- [143] Matthieu VERSTRAETE et Xavier GONZE. « Smearing scheme for finite-temperature electronic-structure calculations ». Dans : *Physical Review B* 65.3 (26 déc. 2001), p. 035111.
- [144] K. LEJAEGHERE et al. « Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals ». Dans : *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 39.1 (jan. 2014), p. 1-24.
- [145] François JOLLET et al. « Generation of Projector Augmented-Wave atomic data: A 71 element validated table in the XML format ». Dans : *Computer Physics Communications* 185.4 (avr. 2014), p. 1246-1254.
- [146] B. SIBERCHICOT. « *Ab initio* equation of state of alpha and beta boron: Possible amorphization of beta boron under high pressure ». Dans : *Physical Review B* 79.22 (1^{er} juin 2009), p. 224101.

- [147] Simon DUANE et al. « Hybrid Monte Carlo ». Dans : *Physics Letters B* 195.2 (sept. 1987), p. 216-222.
- [148] John D. HUNTER. « Matplotlib: A 2D Graphics Environment ». Dans : *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), p. 90-95.
- [149] K. P. DRIVER et al. « Path integral Monte Carlo simulations of warm dense aluminum ». Dans : *Physical Review E* 97.6 (25 juin 2018), p. 063207.
- [150] LYON, S. P. et JOHNSON, J. D. « SESAME: The Los Alamos National Laboratory Equation of State Database ». Dans : *Los Alamos National Laboratory report LA-UR-92-3407* (1992).
- [151] A. S. VLADIMIROV et al. « Shock compressibility of aluminum at pressure 1 Gbar ». Dans : *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 39 (jan. 1984), p. 82.
- [152] E. I. AVRORIN et al. « Experimental study of the shell effects on the shock adiabats of condensed substances ». Dans : *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki* 93 (août 1987), p. 613-626.
- [153] R.F. TRUNIN et al. « Impact compressibility of iron, aluminium and tantalum under terapascal pressures in laboratory ». Dans : *Teplofizika Vysokikh Temperatur. Udar-naya szhimaemost' zheleza, alyuminiya i tantala pri terapaskal'nykh davleniyakh, poluchennykh v laboratornykh usloviyakh* 33.2 (1995). Place: Russian Federation, p. 329-331.
- [154] R.F. TRUNIN et al. « Compressibility of iron, aluminium, molybdenum, titanium and tantalum under pressures of shock waves of 1-25 TPA ». Dans : *Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noj i Teoreticheskoi Fiziki. Szhimaemost' zheleza, alyuminiya, molibdena, titana i tantala pri davleniyakh h udarnykh voln 1-25 TPa* 62.7 (oct. 1995). Place: Russian Federation, p. 572-575.
- [155] J.C. PAIN. « Shell-structure effects on high-pressure Rankine–Hugoniot shock adiabats ». Dans : *High Energy Density Physics* 3.1 (mai 2007), p. 204-210.
- [156] Shuai ZHANG et al. « Theoretical and experimental investigation of the equation of state of boron plasmas ». Dans : *Physical Review E* 98.2 (23 août 2018), p. 023205.
- [157] S. X. HU et al. « First-principles equation-of-state table of deuterium for inertial confinement fusion applications ». Dans : *Physical Review B* 84.22 (16 déc. 2011), p. 224109.
- [158] R. M. MORE et al. « A new quotidian equation of state (QEOS) for hot dense matter ». Dans : *Physics of Fluids* 31.10 (1988), p. 3059.
- [159] David A. YOUNG et Ellen M. COREY. « A new global equation of state model for hot, dense matter ». Dans : *Journal of Applied Physics* 78.6 (15 sept. 1995), p. 3748-3755.

- [160] L. CAILLABET et al. « Multiphase equation of state of hydrogen from *ab initio* calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV ». Dans : *Physical Review B* 83.9 (2 mars 2011), p. 094101.
- [161] Michael P. DESJARLAIS. « Density-functional calculations of the liquid deuterium Hugoniot, reshock, and reverberation timing ». Dans : *Physical Review B* 68.6 (21 août 2003), p. 064204.
- [162] M. D. KNUDSON et al. « Principal Hugoniot, reverberating wave, and mechanical reshock measurements of liquid deuterium to 400 GPa using plate impact techniques ». Dans : *Physical Review B* 69.14 (29 avr. 2004), p. 144209.
- [163] G. V. BORISKOVA et al. « Shock compression of liquid deuterium up to 109 GPa ». Dans : *Physical Review B* 71.9 (23 mars 2005), p. 092104.
- [164] Mandy BETHKENHAGEN et al. « Carbon ionization at gigabar pressures: An *ab initio* perspective on astrophysical high-density plasmas ». Dans : *Physical Review Research* 2.2 (1^{er} juin 2020), p. 023260.
- [165] N. DESBIENS et al. « Parametrization of pair correlation function and static structure factor of the one component plasma across coupling regimes ». Dans : *Physics of Plasmas* 23.9 (sept. 2016), p. 092120.
- [166] T. OTT et al. « Coupling strength in Coulomb and Yukawa one-component plasmas ». Dans : *Physics of Plasmas* 21.11 (nov. 2014), p. 113704.
- [167] Jean CLÉROUIN et al. « Unified Concept of Effective One Component Plasma for Hot Dense Plasmas ». Dans : *Physical Review Letters* 116.11 (17 mars 2016), p. 115003.
- [168] L. B. FLETCHER et al. « Ultrabright X-ray laser scattering for dynamic warm dense matter physics ». Dans : *Nature Photonics* 9.4 (avr. 2015), p. 274-279.
- [169] T. MA et al. « Observations of strong ion-ion correlations in dense plasmas ». Dans : *Physics of Plasmas* 21.5 (mai 2014), p. 056302.
- [170] Brian COWAN. « On the Chemical Potential of Ideal Fermi and Bose Gases ». Dans : *Journal of Low Temperature Physics* 197.5 (déc. 2019), p. 412-444.

Liste des tableaux

2.1 Tableau récapitulatif des modèles 3D pour l'étude de la matière dense et chaude	21
---	----

4.1	Convergence de la pression électronique en fonction du nombre de bandes .	72
5.1	Évolution du temps CPU en fonction de la température	105
6.1	États de référence pour l'aluminium, le bore, et l'hydrogène	112
B.1	Composition de l'énergie en fonction de la température	159

Liste des figures

2.1	Diagramme des phases de la WDM	11
2.2	Efficacité des différentes approches en fonction de la température	20
2.3	Comportement de la PDF du modèle OCP en fonction du paramètre de cou- plage	22
2.4	Niveaux ou bandes d'énergie accessibles aux électrons en fonction de la distance interatomique	23
3.1	Forme de la fonction de distribution de FD pour différentes températures . .	37
3.2	Densité d'états du gaz de Fermi	39
3.3	Densité d'états occupés d'un gaz de Fermi	41
3.4	Fonctions de distribution pour les statistiques de Fermi-Dirac, Maxwell- Boltzmann et Bose-Einstein	43
3.5	Potentiel chimique réduit en fonction de la température réduite	44
3.6	Pression réduite en fonction de la température réduite	45
3.7	Courbe universelle donnant le nombre d'orbitales doublement occupables par électron du gaz de Fermi en fonction de la température réduite pour une occupation α	47
4.1	Cycle de champ auto-cohérent pour la résolution numérique du système de Kohn-Sham	56
4.2	Coefficients des ondes planes d'une fonction d'onde	58
4.3	Comparaison de la fonction d'onde de KS dans un potentiel extérieur cou- lombien	65
4.4	Représentation graphique de l'équation (4.53) de la méthode PAW	67
4.5	Convergence de la pression électronique en fonction du nombre de bandes .	69
4.6	LLO en fonction du nombre d'orbitales par atome	70
4.7	Comparaison du nombre de bandes par atome en fonction de la température	71
5.1	Composition de l'énergie interne en fonction de la température	78

5.2	Densité d'états d'un crystal FCC d'aluminium à 20 eV	80
5.3	Énergie en fonction de l'index des bandes	81
5.4	Coefficients des ondes planes des orbitales	82
5.5	Différence entre l'énergie propre ϵ_n et l'énergie cinétique ϵ_n^K , et entre ϵ_n et l'énergie du gaz de Fermi ϵ_n^{FG}	87
5.6	Densité d'états de l'aluminium FCC et gaz de Fermi	88
5.7	Convergence du potentiel résiduel en fonction du nombre de bandes par atome	101
5.8	Convergence du potentiel chimique, de la pression, de l'énergie libre et de l'entropie en fonction du nombre de bandes par atome	102
5.9	Convergence de l'énergie d'échange-corrélation en fonction du nombre de bandes par atome	103
5.10	Erreur relative sur la densité électronique	104
5.11	Gain de temps et économie de bandes en fonction de la température	106
5.12	Composition de l'énergie interne en fonction de la température pour un calcul ext. FPMD	107
6.1	Ondes partielles, et projecteurs des orbitales atomiques 1s et 2s en fonction du rayon	111
6.2	Dérivées logarithmiques de la fonction d'onde du calcul atomique et de la fonction d'onde du calcul PAW de l'aluminium en fonction de l'énergie	112
6.3	Convergence de l'énergie et de la pression en fonction de l'énergie de coupure pour l'aluminium	113
6.4	Traitement des données de dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	116
6.5	Grille de points, isochores, isobares, et Hugoniot de l'aluminium	117
6.6	Courbe d'Hugoniot de l'aluminium et comparaison	118
6.7	Capacité thermique isochoire réduite de l'aluminium	119
6.8	Grille de points, isochores, isobares, et Hugoniot du bore	120
6.9	Grille de points, isochores, isobares, et Hugoniot de l'hydrogène	121
6.10	Courbes d'Hugoniot du bore et de l'hydrogène et comparaison	122
6.11	Fonctions de distribution de paires du bore des modèles ext. FPMD et OCP.	123
B.1	Erreur relative sur la densité électronique du carbone diamant	156
B.2	Erreur relative sur la densité électronique du fer BCC	157
B.3	Erreur relative sur la densité électronique du bore FCC	158
D.1	Ondes partielles, et projecteurs des orbitales atomiques 2p, 3s et 3p de l'aluminium en fonction du rayon	167
D.2	Ondes partielles, et projecteurs des orbitales atomiques 1s, 2s et 2p du bore en fonction du rayon	168
D.3	Projecteur p additionnel et dérivées logarithmiques du bore	169
D.4	Convergence de l'énergie et de la pression en fonction de l'énergie de coupure pour le bore	169

Liste des figures

D.5 Ondes partielles, et projecteurs des orbitales atomiques de type s de l'hydrogène	170
D.6 Dérivées logarithmiques et convergence de l'hydrogène	170

— Annexe A —

Gaz de Fermi

A.1 Nombre d'états à haute température

Dans le régime des hautes températures, $T/T_F \gg 1$, nous évaluons le nombre d'états à partir de la relation (3.14), en négligeant le 1 au dénominateur pour toute valeur positive de ϵ

$$N \approx \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}}. \quad (\text{A.1})$$

Après un changement de variable $t \equiv \beta\epsilon$, l'intégrale se réduit à un facteur $\sqrt{\pi}/2$, et nous obtenons l'équation (3.36)

$$N \approx \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V \beta^{-3/2} e^{\beta\mu} \int_0^\infty dt t^{1/2} e^{-t} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V \frac{e^{\beta\mu}}{(\pi\beta)^{3/2}}. \quad (\text{A.2})$$

A.2 Potentiel chimique à haute température

L'approximation du potentiel chimique du gaz de Fermi à haute température se déduit de l'approximation du nombre d'états de l'équation (3.36). Nous obtenons directement

$$\mu \approx \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{2(\pi\beta)^{3/2}}{\sqrt{2}V} N \right). \quad (\text{A.3})$$

En remplaçant N par l'expression de l'énergie de Fermi à partir de la relation (3.18), nous obtenons l'approximation haute température du potentiel chimique (3.37)

$$\mu \approx \frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\beta\epsilon_F)^{3/2} \right\}, \quad (\text{A.4})$$

qui peut se réécrire en utilisant les quantités sans dimension

$$\mu^* \approx \theta \ln \left\{ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \theta^{-3/2} \right\}. \quad (\text{A.5})$$

A.3 Potentiel chimique exact

Nous pouvons obtenir une expression exacte du potentiel chimique d'un gaz de Fermi, en partant du nombre d'états exprimé à l'aide de l'intégrale de Fermi-Dirac d'ordre 1/2 (3.14), que nous injectons dans l'expression de l'énergie de Fermi (3.18), et que nous réécrivons

$$\epsilon_F^{3/2} = \frac{3}{2}\beta^{-3/2}\mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\beta\mu). \quad (\text{A.6})$$

Nous réécrivons ensuite la température réduite en fonction de l'énergie de Fermi

$$\theta^{-3/2} = \frac{1}{\beta\epsilon_F} = \frac{3}{2}\mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\beta\mu). \quad (\text{A.7})$$

En utilisant la propriété des fonctions réciproques $\mathcal{F}_{\frac{1}{2}}^{-1}(\mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\beta\mu)) = \beta\mu$, nous obtenons

$$\mu = \frac{1}{\beta}\mathcal{F}_{\frac{1}{2}}^{-1}\left(\frac{2}{3}\theta^{-3/2}\right), \quad (\text{A.8})$$

qui se réécrit en utilisant des quantités sans dimensions, et qui nous amène à l'équation (3.44)

$$\mu^* = \theta\mathcal{F}_{\frac{1}{2}}^{-1}\left(\frac{2}{3}\theta^{-3/2}\right). \quad (\text{A.9})$$

Une expression analogue peut être obtenue en utilisant la relation entre les intégrales de Fermi-Dirac et les polylogarithmes, et la propriété de récurrence des fonctions gamma

$$\mathcal{F}_j(x) = -\Gamma(j+1)\text{Li}_{j+1}(-e^x), \quad z\Gamma(z) = \Gamma(z+1), \quad (\text{A.10})$$

où les polylogarithmes d'ordre s peuvent être définis par la série

$$\text{Li}_s(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^s}. \quad (\text{A.11})$$

Nous pouvons réécrire l'énergie de Fermi et la température réduite en fonction des polylogarithmes d'ordre 3/2, à partir de l'équation (A.6)

$$\epsilon_F^{3/2} = -\Gamma(5/2)\beta^{-3/2}\text{Li}_{\frac{3}{2}}(-e^{\beta\mu}), \quad \theta^{-3/2} = -\Gamma(5/2)\text{Li}_{\frac{3}{2}}(-e^{\beta\mu}). \quad (\text{A.12})$$

En faisant apparaître la fonction réciproque des polylogarithmes, nous obtenons l'expression du potentiel chimique réduit

$$\mu^* = \theta \ln \left(-\text{Li}_{\frac{3}{2}}^{-1} \left(-\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\theta^{-3/2} \right) \right). \quad (\text{A.13})$$

Nous pouvons résoudre cette équation à l'aide de Mathematica [140]. Nous empruntons la formule utilisée par Cowan dans un article sur le potentiel chimique pour les gaz de particules quantiques [170], pour tracer le potentiel chimique en fonction de la température de la figure 3.5.

```
1 muF3d[tau_] := tau*InverseFunction[
  ↪  Function[zz, -(3*(Sqrt[Pi]/4)*PolyLog[3/2, -Exp[zz]])] ] [tau^(-3/2)]
```

A.4 Approximation du nombre d'orbitales à occupation fixe

L'approximation haute température du nombre d'orbitales nécessaires pour une occupation fixée α de l'équation (3.43) est valide uniquement pour $\alpha \ll 1$. Nous proposons une approximation à haute température quelque soit la valeur de α à partir de l'énergie ϵ_α^* de l'équation (3.43), de la relation (3.45), et de l'approximation haute température du potentiel chimique (3.37)

$$N_o^{\text{HT}} \approx \frac{1}{2} \theta^{3/2} \left\{ \ln \left[\left(\frac{2}{\alpha} - 1 \right) \left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \theta^{-3/2} \right) \right] \right\}^{3/2}, \quad (\text{A.14})$$

et la température du maximum, obtenu en dérivant N_o^{HT} par rapport à θ , ainsi que le nombre d'orbitales au maximum deviennent

$$\theta_{\text{max}} = \frac{2 \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{2-\alpha}{\alpha} \right)^{2/3}}{3^{2/3} e}, \quad N_o^{\text{HT}}(\theta_{\text{max}}) \approx \frac{2(2-\alpha) \left\{ \ln \left(\frac{e^{3/2}(-1+2/\alpha)\alpha}{2-\alpha} \right) \right\}^{3/2}}{3e^{3/2}\sqrt{\pi}\alpha}. \quad (\text{A.15})$$

A.5 Échange de Hartree-Fock pour un HEG

L'opérateur de Fock contient l'opérateur cinétique, l'interaction avec le potentiel extérieur, le terme de Hartree de l'interaction électron-électron, ainsi que le terme d'échange. Les équations de HF (2.20) prennent la forme générale

$$\hat{F}_i \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} \hat{F}_i \psi_i(\mathbf{r}) = & -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}} \psi_i(\mathbf{r}) + v_{\text{H}} \psi_i(\mathbf{r}) \\ & - \sum_j \int d^3 \mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Dans l'approximation du gaz d'électrons uniforme, par hypothèse de neutralité de charge, les densités ioniques et électroniques sont strictement égales. Nous avons par conséquent $v_{\text{ext}} + v_{\text{H}} = 0$. Il reste donc seulement le terme cinétique, et le terme d'échange v_{x} , qui peut se réécrire pour faire apparaître $\psi_i(\mathbf{r})$. En choisissant $\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} / \sqrt{V}$, nous obtenons

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} e^{-i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}} \frac{e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{A.18})$$

En posant $\mathbf{u} \equiv \mathbf{r}' - \mathbf{r}$, nous obtenons

$$-\frac{1}{2V} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) - \frac{1}{V} \sum_j \int d^3 \mathbf{u} \frac{1}{|\mathbf{u}|} e^{i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{u}} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{A.19})$$

Puis nous isolons ϵ_i

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_i}{V} \int d^3\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})\nabla^\dagger\nabla\psi_i(\mathbf{r}) \\ &\quad - \frac{1}{V} \sum_j \int d^3\mathbf{u} \frac{1}{|\mathbf{u}|} e^{i(\mathbf{k}_j-\mathbf{k}_i)\cdot\mathbf{u}} \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

qui se simplifie en

$$\epsilon_i = \frac{\mathbf{k}_i^2}{2} - \frac{1}{V} \sum_j \int d^3\mathbf{u} \frac{1}{|\mathbf{u}|} e^{-i(\mathbf{k}_j-\mathbf{k}_i)\cdot\mathbf{u}}. \quad (\text{A.21})$$

L'intégrale de droite est connue, et vaut $4\pi/|\mathbf{k}_j-\mathbf{k}_i|$. Nous obtenons une nouvelle expression de ϵ_i

$$\epsilon_i = \frac{\mathbf{k}_i^2}{2} - \frac{1}{V} \sum_j \frac{4\pi}{|\mathbf{k}_j-\mathbf{k}_i|}, \quad (\text{A.22})$$

avec $|\mathbf{k}_j| < k_F$ où k_F est relié à l'énergie de Fermi (3.18) par la relation $\mathbf{k}_F^2 = 2\epsilon_F$. La somme de droite n'est pas du tout triviale. Il s'agit d'une fonction de Lindhard [90, 91]. Les énergies propres prennent la forme

$$\epsilon_i = \frac{\mathbf{k}_i^2}{2} + \frac{k_F}{\pi} f(x), \quad (\text{A.23})$$

avec $x = |\mathbf{k}_i|/k_F$, et

$$f(x) = - \left(1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right). \quad (\text{A.24})$$

— Annexe B —

Dynamique moléculaire *ab initio* étendue

B.1 Pseudopotentiels PAW pour l’Aluminium

Fichiers d’entrée du programme ATOMPAW [131], pour générer deux pseudopotentiels d’aluminium. À gauche, le pseudopotentiel faible cœur (couche $1s$ gelée) avec $r_c = 1.6$ Bohr, avec une fonctionnelle d’échange-corrélation LDA. À droite, le pseudopotentiel tous électrons avec $r_c = 1.0$ Bohr, avec une fonctionnelle d’échange-corrélation GGA-PBE. Nous remercions chaleureusement Natalie Holzwarth et Vanina Recoules pour la génération et les tests de ces pseudopotentiels PAW.

```
1 Al 13                                1 Al 13
2 LDA-PW loggrid 2001                 2 GGA-PBE loggrid 2001 80. 1.5
3 3 3 0 0 0 0                         3 3 3 0 0 0 0
4 3 1 1                                 4 3 1 1
5 0 0 0                                 5 0 0 0
6 c                                     6 v
7 v                                     7 v
8 v                                     8 v
9 v                                     9 v
10 v                                    10 v
11 1                                    11 1
12 1.6 1.4 1.6 1.6                    12 1.0
13 n                                    13 n
14 n                                    14 n
15 MODRRKJ VANDERBILTORTHO            15 vanderbilt
16 2 0 MTROULLIER                      16 2 0. ultrasoft
17 1.2                                  17 0.5
18 1.6                                  18 0.7
19 1.5                                  19 0.7
20 1.6                                  20 0.7
21 4                                    21 0.7
22 XMLOUT                               22 XMLOUT
23 0                                    23 0
```

B.2 Études de convergence en nombre de bandes

B.2.1 Carbone diamant à 20 eV

Calculs réalisés avec une fonctionnelle d'échange-corrélation LDA, un pseudopotentiel PAW à 2 électrons de cœur, avec $r_c = 1.3$ Bohr, une énergie de coupure de 80 Ha, et une grille de Monkhorst-Pack de 6^3 points k.

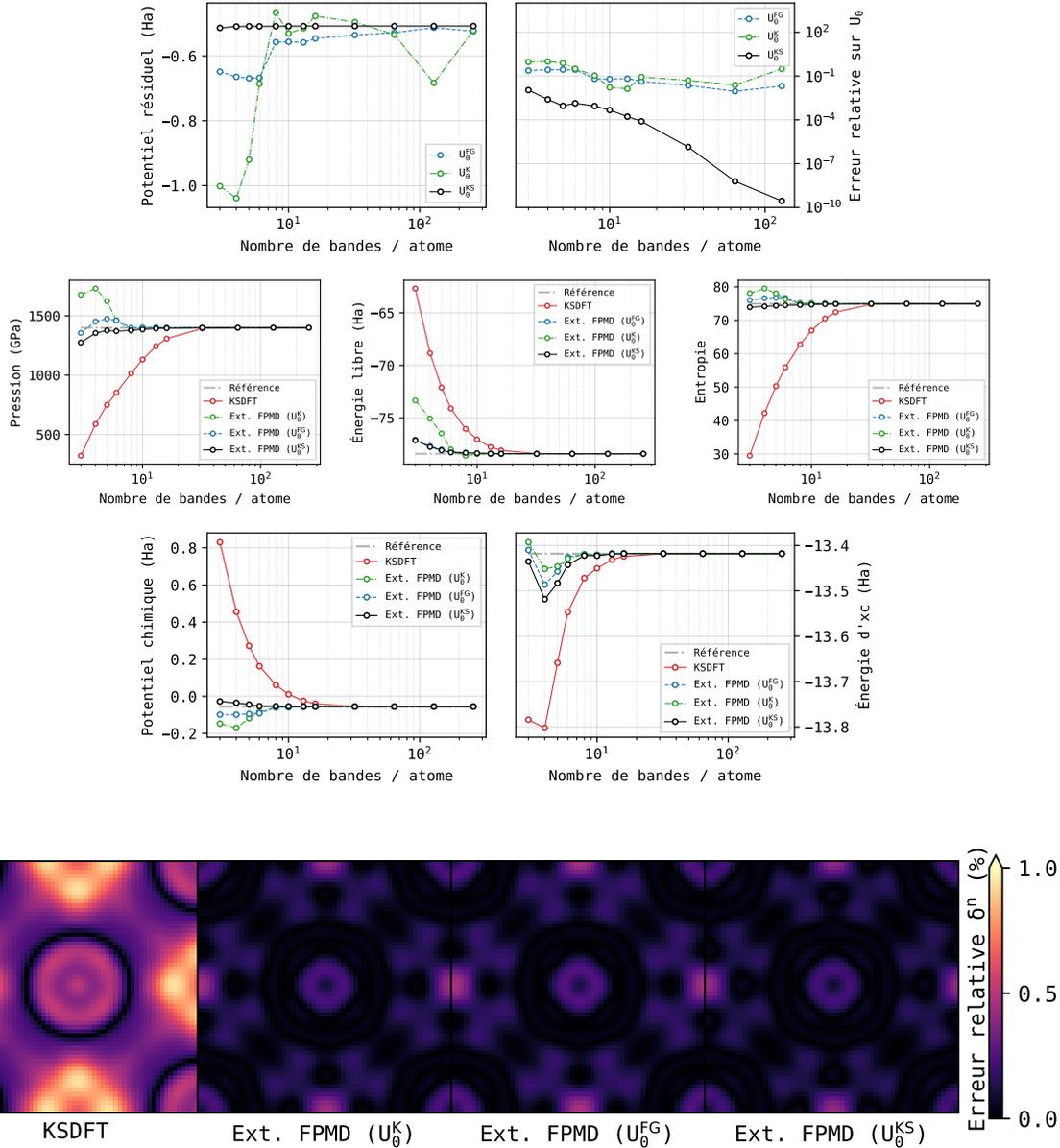


FIGURE B.1 – Erreur relative sur la densité électronique δ^n (5.59) du carbone diamant, pour un calcul à seulement 16 bandes par atome, représentée sur le plan $z = 0$ de l'espace réel. La densité de référence $n^{\text{ref}}(\mathbf{r})$ est calculée avec 256 bandes par atome.

B.2. Études de convergence en nombre de bandes

B.2.2 Fer BCC à 50 eV

Calculs réalisés avec une fonctionnelle d'échange-corrélation LDA, un pseudopotentiel PAW à 10 électrons de cœur, avec $r_c = 2$ Bohr, une énergie de coupure de 80 Ha, et une grille de Monkhorst-Pack de 6^3 points k.

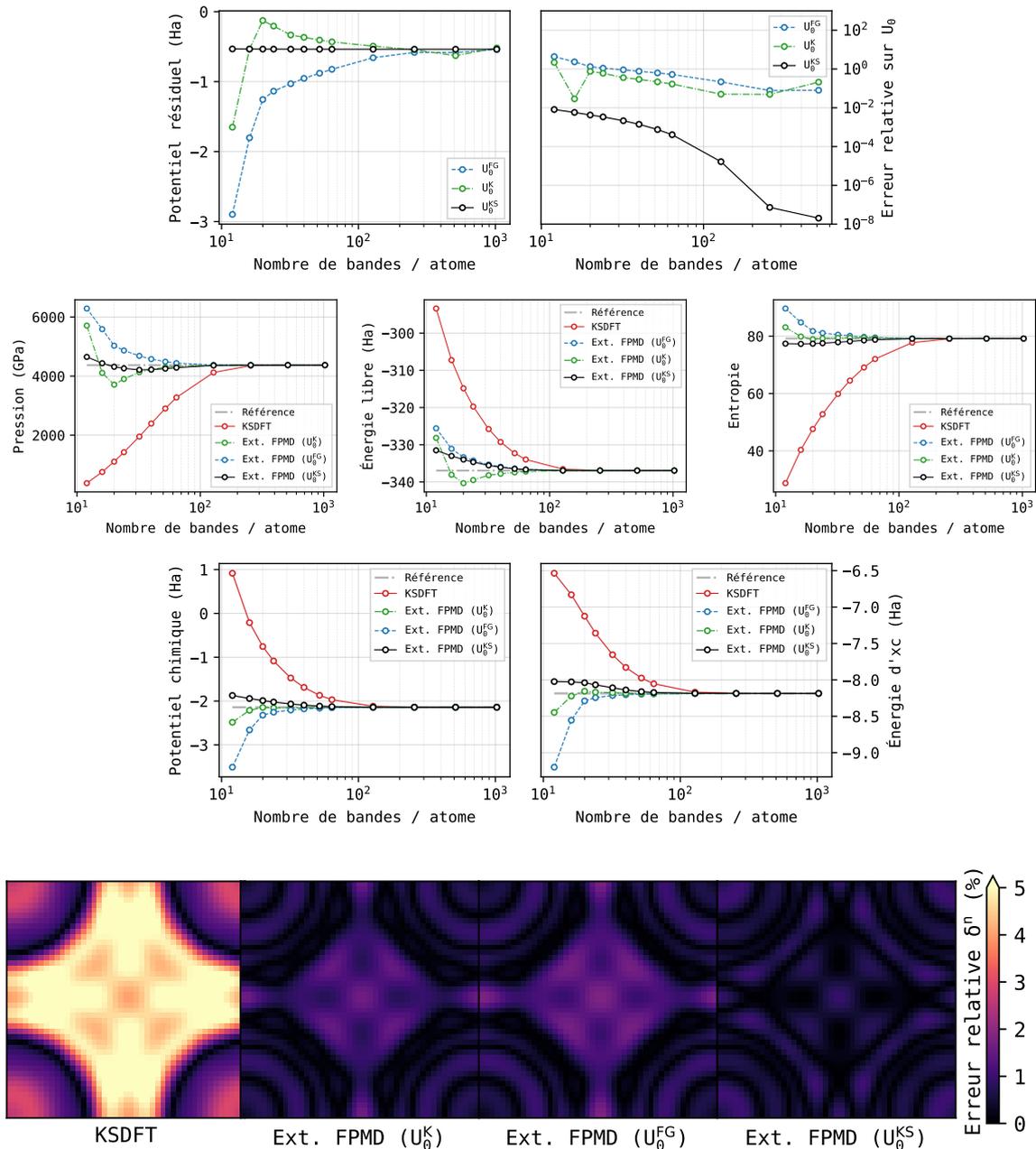


FIGURE B.2 – Erreur relative sur la densité électronique δ^n (5.59) du fer BCC, pour un calcul à seulement 52 bandes par atome, représentée sur le plan $z = 0$ de l'espace réel. La densité de référence $n^{\text{ref}}(\mathbf{r})$ est calculée avec 1024 bandes par atome.

B.2.3 Bore FCC à 100 eV

Calculs réalisés avec une fonctionnelle d'échange-corrélation LDA, un pseudopotentiel PAW tous électrons, avec $r_c = 0.7$ Bohr, une énergie de coupure de 120 Ha, et une grille de Monkhorst-Pack de 6^3 points k.

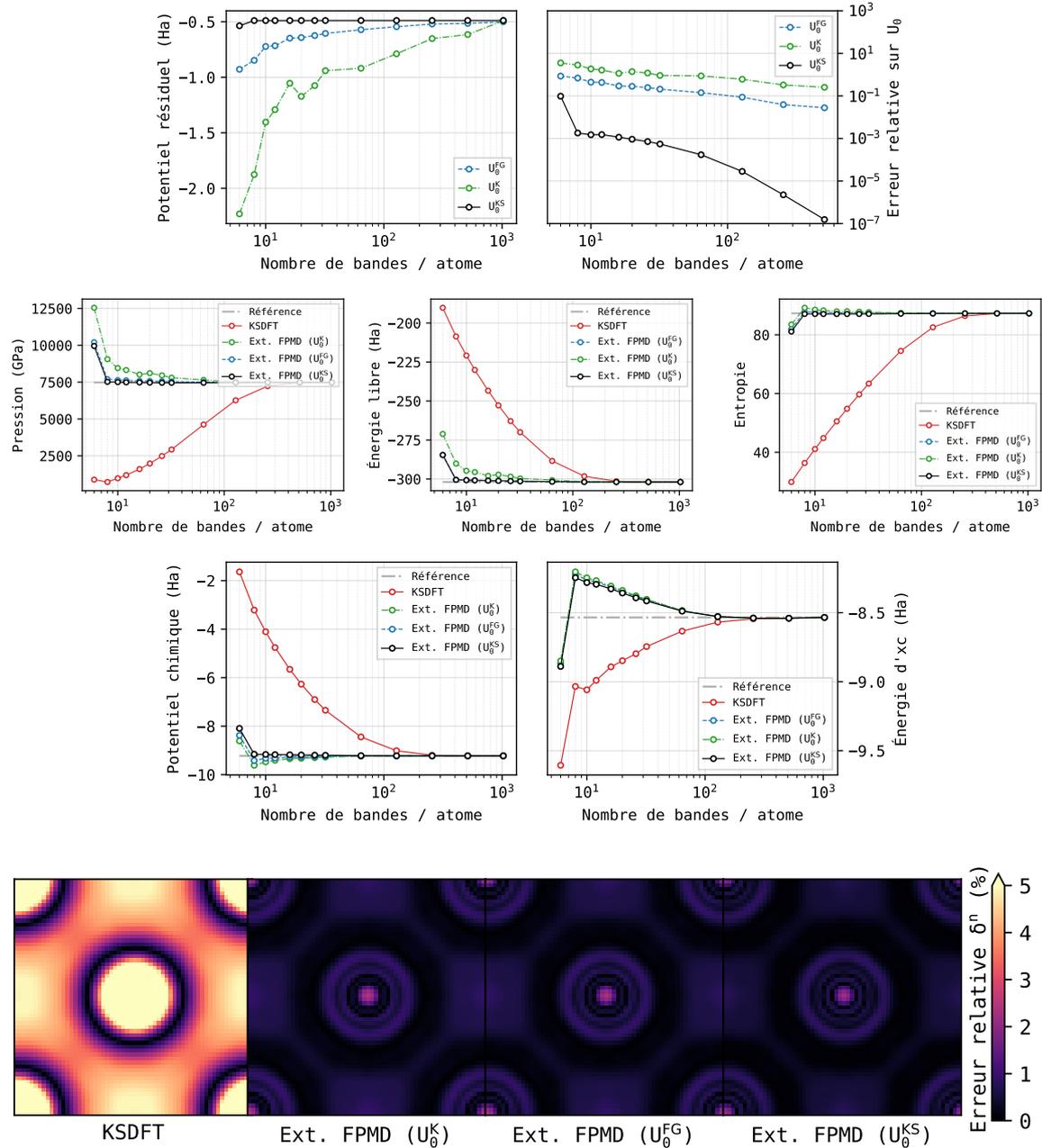


FIGURE B.3 – Erreur relative sur la densité électronique δ^n (5.59) du bore FCC, pour un calcul à seulement 64 bandes par atome, représentée sur le plan $z = 0$ de l'espace réel. La densité de référence $n^{\text{ref}}(\mathbf{r})$ est calculée avec 1024 bandes par atome.

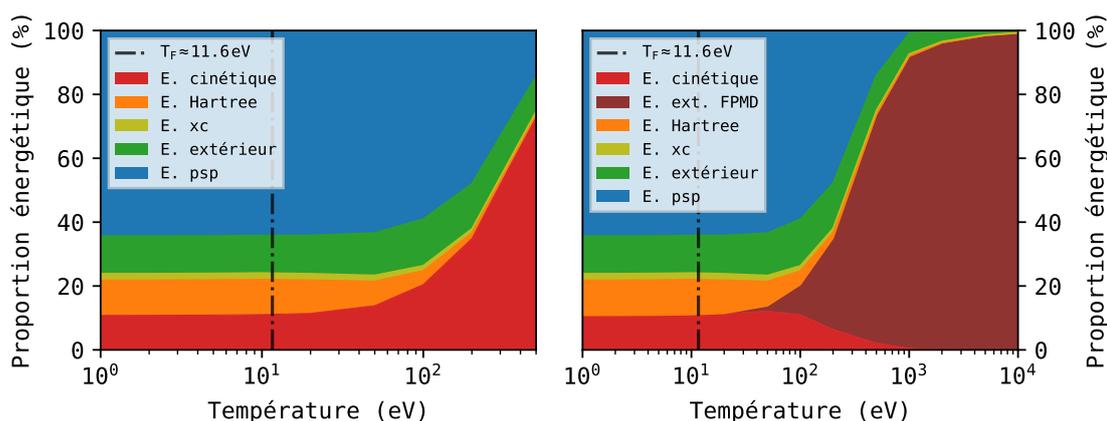
B.3 Composition de l'énergie en fonction de la température

Le tableau B.1 récapitule la composition de l'énergie de KS pour un calcul conventionnel ainsi que pour un calcul ext. FPMD pour le système d'aluminium FCC de la partie 5.7.2. Les résultats obtenus par la méthode ext. FPMD sont en accord avec la KSDFT conventionnelle, avec un coût en temps de calcul nettement inférieur (voir tableau 5.1).

TABLEAU B.1 – Composition de l'énergie en fonction de la température pour le système d'aluminium FCC décrit dans la partie 5.7.2 et figures de la composition de l'énergie interne en fonction de la température pour un calcul KSDFT conventionnel à gauche et pour le modèle ext. FPMD à droite.

Calcul KSDFT conventionnel								
T (eV)	E_K	X	E_H	$E_{\text{échange-corrélation}}$	E_{ext}	E_{psp}	U	E_{entropy}
1.	46.48	X	47.11	-8.91	-50.63	-276.37	-242.31	-0.05
2.	46.55	X	47.14	-8.91	-50.63	-276.40	-242.24	-0.19
5.	46.94	X	47.24	-8.90	-50.63	-276.53	-241.88	-1.01
10.	47.64	X	47.24	-8.89	-50.63	-276.46	-241.10	-3.09
20.	48.25	X	43.84	-8.58	-50.63	-270.46	-237.57	-10.83
50.	52.73	X	29.05	-7.12	-50.63	-241.34	-217.30	-56.99
100.	71.01	X	14.81	-5.60	-50.63	-204.67	-175.08	-172.27
200.	124.86	X	6.18	-4.73	-50.63	-171.70	-96.01	-455.35
500.	336.78	X	0.80	-5.05	-50.63	-65.52	216.39	-1596.97

Calcul ext. FPMD								
T (eV)	E_K	(E^{FG})	E_H	$E_{\text{échange-corrélation}}$	E_{ext}	E_{psp}	U	E_{entropy}
1.	46.48	0.0	47.11	-8.91	-50.63	-276.37	-242.31	-0.05
2.	46.55	0.0	47.14	-8.91	-50.63	-276.4	-242.24	-0.19
5.	46.94	0.0	47.24	-8.9	-50.63	-276.54	-241.88	-1.01
10.	47.64	0.0	47.24	-8.89	-50.63	-276.46	-241.1	-3.09
20.	48.24	0.16	43.85	-8.58	-50.63	-270.46	-237.59	-10.61
50.	52.57	6.31	29.08	-7.12	-50.63	-241.43	-217.53	-46.11
100.	70.81	32.81	14.75	-5.6	-50.63	-204.62	-175.28	-97.81
200.	125.2	102.32	5.99	-4.72	-50.63	-170.97	-95.13	-140.88
500.	338.52	328.91	0.7	-5.04	-50.63	-64.6	218.96	-201.6
1000.	713.41	709.55	0.02	-5.35	-50.63	-6.51	650.94	-187.27
2000.	1432.76	1431.36	0.0	-5.38	-50.63	-0.64	1376.11	-154.33
5000.	3583.12	3582.76	0.0	-5.39	-50.63	0.42	3527.53	-116.59
10000.	7166.23	7166.1	0.0	-5.39	-50.63	0.59	7110.8	-92.49



— Annexe C —

Implémentation

C.1 Calcul du potentiel résiduel

```
1  subroutine compute_shiftfactor(this,eigen,eknk,mband,me,nband,nkpt,nsppol,wtk)
2    ! Arguments -----
3    ! Scalars
4    class(extfpmd_type),intent(inout) :: this
5    integer,intent(in) :: mband,me,nkpt,nsppol
6    ! Arrays
7    integer,intent(in) :: nband(nkpt*nsppol)
8    real(dp),intent(in) :: eigen(mband*nkpt*nsppol)
9    real(dp),intent(in) :: eknk(mband*nkpt*nsppol)
10   real(dp),intent(in) :: wtk(nkpt)
11
12   ! Local variables -----
13   ! Scalars
14   integer :: band_index,ii,ikpt,isppol,nband_k
15   real(dp) :: abs_err,rel_err
16   character(len=500) :: msg
17
18   ! *****
19
20   ! Computes U_0 from the sum of local
21   ! potentials (vtrial), averaging over all space.
22   ! Simplest and most precise way to evaluate U_0.
23   if(this%version==1) then
24     this%shiftfactor=sum(this%vtrial)/(this%nfft*this%nspsden)
25
26     ! Computes the relative error of the model vs last eigenvalues
27     if(me==0) then
28       band_index=0
29       rel_err=zero
30       abs_err=zero
31       do isppol=1,nsppol
32         do ikpt=1,nkpt
33           nband_k=nband(ikpt+(isppol-1)*nkpt)
34           rel_err=rel_err+wtk(ikpt)*abs((eigen(band_index+nband_k)-&
35             & extfpmd_e_fg(dble(nband_k),this%ucvol)-this%shiftfactor)/&
36             & eigen(band_index+nband_k))
```

```

37     abs_err=abs_err+wtk(ikpt)*abs(eigen(band_index+nband_k)-&
38     & extfpmd_e_fg(dble(nband_k),this%ucvol)-this%shiftfactor)
39     band_index=band_index+nband_k
40     end do
41 end do
42 if(rel_err.gt.tol1) then
43     write(msg,'(a,es8.2,2a,es8.2,a,es8.2,5a)')&
44     & 'Relative difference between eigenvalues and Fermi gas energy (' , &
45     & rel_err,')','is over ',tol1,' at band cut. Absolute difference is ',&
46     & abs_err,' Ha.','Execution will continue as the code will still add',&
47     & ' contributions in the right direction, but you should likely ', &
48     & 'increase nband to make sure electrons of last band can be ', &
49     & 'as free fermions in a constant potential.'
50     ABI_WARNING(msg)
51 end if
52 end if
53 end if
54
55 ! Computes  $U_0^{\text{HEG}}$  from the difference between
56 ! eigenvalues and Fermi gas energies, averaged
57 ! over lasts nbcut bands.
58 if(this%version==2) then
59     this%shiftfactor=zero
60     band_index=0
61     do isppol=1,nsppol
62         do ikpt=1,nkpt
63             nband_k=nband(ikpt+(isppol-1)*nkpt)
64             do ii=nband_k-this%nbcut+1,nband_k
65                 this%shiftfactor=this%shiftfactor+&
66                 & wtk(ikpt)*(eigen(band_index+ii)-extfpmd_e_fg(dble(ii),this%ucvol))
67             end do
68             band_index=band_index+nband_k
69         end do
70     end do
71     this%shiftfactor=this%shiftfactor/this%nbcut
72 end if
73
74 ! Computes  $U_0^K$  from the difference between
75 ! eigenvalues and kinetic energies, averaged
76 ! over lasts nbcut bands.
77 if(this%version==3) then
78     this%shiftfactor=zero
79     this%e_bcut=0
80     band_index=0
81     do isppol=1,nsppol
82         do ikpt=1,nkpt
83             nband_k=nband(ikpt+(isppol-1)*nkpt)
84             do ii=nband_k-this%nbcut+1,nband_k
85                 this%shiftfactor=this%shiftfactor+&
86                 & wtk(ikpt)*(eigen(band_index+ii)-eknk(band_index+ii))

```

C.2. Contribution au nombre d'électrons

```
87     end do
88     this%e_bcut=this%e_bcut+wtk(ikpt)*eigen(band_index+nband_k)
89     band_index=band_index+nband_k
90     end do
91   end do
92   this%shiftfactor=this%shiftfactor/this%ncut
93 end if
94 end subroutine compute_shiftfactor
```

C.2 Contribution au nombre d'électrons

```
1  subroutine compute_nelect(this,fermie,nelect,tsmear)
2    ! Arguments -----
3    ! Scalars
4    real(dp),intent(in) :: fermie,tsmear
5    real(dp),intent(inout) :: nelect
6    class(extfpmd_type),intent(inout) :: this
7
8    ! Local variables -----
9    ! Scalars
10   integer :: ifftf,ispden
11   real(dp) :: factor,gamma,xcut
12
13   ! *****
14
15   factor=sqrt(2.)/(PI*PI)*this%ucvol*tsmear**(1.5)
16
17   ! Computes extfpmd contribution to nelect integrating
18   ! over accessible states from bcut to infinity with
19   ! order 1/2 incomplete Fermi-Dirac integral.
20   if(this%version==1.or.this%version==2) then
21     gamma=(fermie-this%shiftfactor)/tsmear
22     xcut=extfpmd_e_fg(dble(this%bcut),this%ucvol)/tsmear
23     nelect=nelect+factor*djp12(xcut,gamma)
24   end if
25
26   ! Computes extfpmd contribution to nelect integrating
27   ! over energy from e_bcut to infinity with order 1/2
28   ! incomplete Fermi-Dirac integral.
29   if(this%version==3) then
30     gamma=(fermie-this%shiftfactor)/tsmear
31     xcut=(this%e_bcut-this%shiftfactor)/tsmear
32     nelect=nelect+factor*djp12(xcut,gamma)
33   end if
34 end subroutine compute_nelect
```

C.3 Contribution énergétique

```

1  subroutine compute_e_kinetic(this,fermie,tsmear)
2    ! Arguments -----
3    ! Scalars
4    class(extfpmd_type),intent(inout) :: this
5    real(dp),intent(in) :: fermie,tsmear
6
7    ! Local variables -----
8    ! Scalars
9    integer :: ifftf,ispden
10   real(dp) :: factor,gamma,xcut
11
12   ! *****
13
14   this%e_kinetic=zero
15   factor=sqrt(2.)/(PI*PI)*this%ucvol*tsmear**(2.5)
16
17   ! Computes extfpmd contribution to kinetic energy integrating
18   ! over accessible states from bcut to infinity with
19   ! order 3/2 incomplete Fermi-Dirac integral.
20   if(this%version==1.or.this%version==2) then
21     gamma=(fermie-this%shiftfactor)/tsmear
22     xcut=extfpmd_e_fg(dble(this%bcut),this%ucvol)/tsmear
23     this%e_kinetic=this%e_kinetic+factor*djp32(xcut,gamma)
24   end if
25   ! Computes extfpmd contribution to kinetic energy integrating
26   ! over energy from e_bcut to infinity with order 3/2
27   ! incomplete Fermi-Dirac integral.
28   if(this%version==3) then
29     gamma=(fermie-this%shiftfactor)/tsmear
30     xcut=(this%e_bcut-this%shiftfactor)/tsmear
31     this%e_kinetic=this%e_kinetic+factor*djp32(xcut,gamma)
32   end if
33
34   ! Computes the double counting term from the shiftfactor, and
35   ! from the contributions to the kinetic energy and
36   ! the number of electrons
37   this%edc_kinetic=this%e_kinetic+this%nelect*this%shiftfactor
38 end subroutine compute_e_kinetic

```

C.4 Contribution entropique

```

1  subroutine compute_entropy(this,fermie,tsmear)
2    ! Arguments -----
3    ! Scalars
4    class(extfpmd_type),intent(inout) :: this
5    real(dp),intent(in) :: fermie,tsmear

```

C.4. Contribution entropique

```
6
7  ! Local variables -----
8  ! Scalars
9  integer :: ii,ifftf,ispden
10 real(dp) :: ix,step,factor,fn,gamma,minocc
11 ! Arrays
12 real(dp),dimension(:),allocatable :: valuesent
13
14 ! *****
15
16 this%entropy=zero
17
18 ! Computes extfpmd contribution to the entropy integrating
19 ! over accessible states with Fermi-Dirac complete integrals and
20 ! subtracting 0 to bcut contribution with numeric integration.
21 if(this%version==1.or.this%version==2) then
22   factor=sqrt(2.)/(PI*PI)*this%ucvol*tsmear**(2.5)
23   gamma=(fermie-this%shiftfactor)/tsmear
24   ABI_MALLOC(valuesent,(this%bcut+1))
25
26   !$OMP PARALLEL DO PRIVATE(fn,ix) SHARED(valuesent)
27   do ii=1,this%bcut+1
28     ix=dblE(ii)-one
29     fn=fermi_dirac(extfpmd_e_fg(ix,this%ucvol)+&
30     & this%shiftfactor,fermie,tsmear)
31     if(fn>tol16.and.(one-fn)>tol16) then
32       valuesent(ii)=-two*(fn*log(fn)+(one-fn)*log(one-fn))
33     else
34       valuesent(ii)=zero
35     end if
36   end do
37   !$OMP END PARALLEL DO
38
39   ! We need at least 6 elements in valuesent to call simpson function.
40   if(size(valuesent)>=6) then
41     this%entropy=5./3.*factor*dip32(gamma)/tsmear-&
42     & gamma*factor*dip12(gamma)/tsmear-&
43     simpson(one,valuesent)
44   end if
45   ABI_FREE(valuesent)
46 end if
47
48 ! Computes extfpmd contribution to the entropy integrating
49 ! over energy with Fermi-Dirac complete integrals and
50 ! subtracting 0 to bcut contribution with numeric integration.
51 if(this%version==3) then
52   factor=sqrt(2.)/(PI*PI)*this%ucvol*tsmear**(2.5)
53   gamma=(fermie-this%shiftfactor)/tsmear
54   ABI_MALLOC(valuesent,(this%bcut+1))
55
```

```
56 step=(this%e_bcut-this%shiftfactor)/(this%bcut)
57 !$OMP PARALLEL DO PRIVATE(fn,ix) SHARED(valuesent)
58 do ii=1,this%bcut+1
59   ix=this%shiftfactor+(dble(ii)-one)*step
60   fn=fermi_dirac(ix,fermie,tsmear)
61   if(fn>tol16.and.(one-fn)>tol16) then
62     valuesent(ii)=- (fn*log(fn)+(one-fn)*log(one-fn))*&
63     & extfpmd_dos(ix,this%shiftfactor,this%ucvol)
64   else
65     valuesent(ii)=zero
66   end if
67 end do
68 !$OMP END PARALLEL DO
69
70 ! We need at least 6 elements in valuesent to call simpson function.
71 if(size(valuesent)>=6) then
72   this%entropy=5./3.*factor*dip32(gamma)/tsmear-&
73   & gamma*factor*dip12(gamma)/tsmear-&
74   simpson(step,valuesent)
75 end if
76 ABI_FREE(valuesent)
77 end if
78 end subroutine compute_entropy
```

— Annexe D —

Application au calcul d'équations d'état

D.1 Construction du pp PAW AE de l'aluminium

D.1.1 Fichier d'entrée ATOMPAW

```

1 Al 13                                13 n
2 GGA-PBE loggrid 2001 80. 1.5        14 n
3 3 3 0 0 0 0                          15 vanderbilt
4 3 1 1                                  16 2 0. ultrasoft
5 0 0 0                                  17 0.5
6 v                                       18 0.7
7 v                                       19 0.7
8 v                                       20 0.7
9 v                                       21 0.7
10 v                                     22 XMLOUT
11 1                                     23 0
12 1.0                                   24 END

```

D.1.2 Sorties ATOMPAW et étude de convergence

Cette annexe constitue la suite des éléments du pseudopotentiel de la partie 6.2.1.

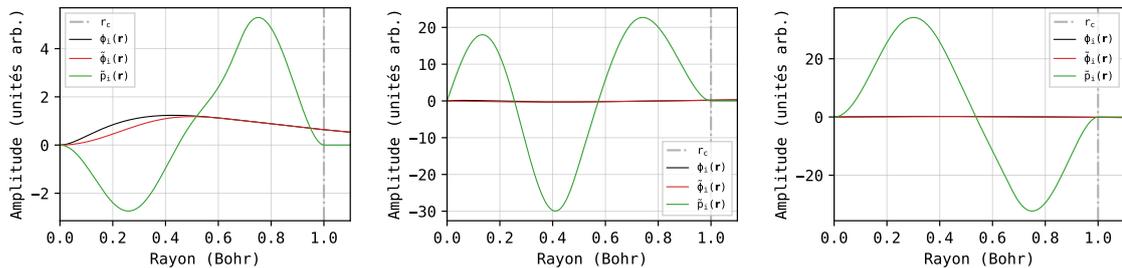


FIGURE D.1 – Ondes partielles $\phi_i(\mathbf{r})$, pseudo-ondes partielles $\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})$, et projecteurs $\tilde{p}_i(\mathbf{r})$ en fonction de la distance au noyau, pour les orbitales atomiques 2p, 3s et 3p de l'aluminium avec un rayon de coupure r_c de 1 Bohr.

D.2 Construction du pp PAW AE du bore

D.2.1 Fichier d'entrée ATOMPAW

```

1 B 5
2 LDA-PW loggrid 1200
3 2 2 0 0 0
4 2 1 1
5 0 0 0
6 v
7 v
8 v
9 1
10 0.7
11 n
12 y
13 3.
14 n
15 custom rrkj
16 2 0.
17 0.7
18 0.7
19 0.7
20 0.7
21 XMLOUT
22 0
23 END

```

D.2.2 Sorties ATOMPAW et étude de convergence

La construction du pseudopotentiel du bore nous a mené à l'introduction d'un projecteur PAW de type p supplémentaire à une énergie de 3 Ha, afin d'obtenir une bonne correspondance des dérivées logarithmiques sur toute la gamme énergétique D.3. L'étude de

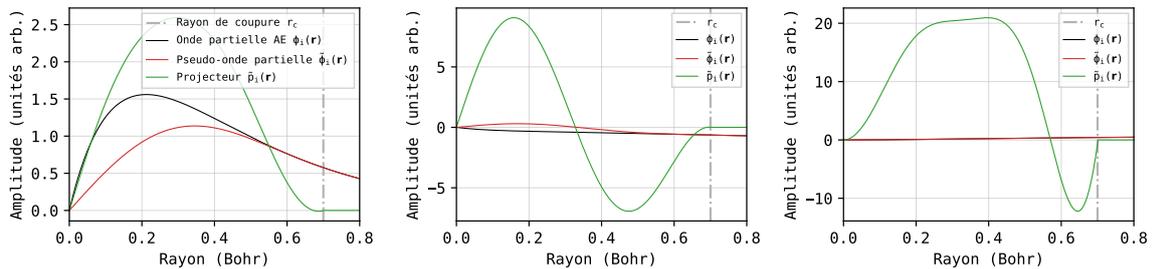


FIGURE D.2 – Ondes partielles $\phi_i(\mathbf{r})$, pseudo-ondes partielles $\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})$, et projecteurs $\tilde{p}_i(\mathbf{r})$ en fonction de la distance au noyau, pour les orbitales atomiques $1s$, $2s$ et $2p$ du bore avec un rayon de coupure r_c de 0.7 Bohr.

convergence nous pousse à considérer une énergie de coupure de 200 Ha pour calculer l'état

D.3. Construction du pp PAW AE de l'hydrogène

de référence.

FIGURE D.3 – Projecteur p additionnel et dérivées logarithmiques du bore.

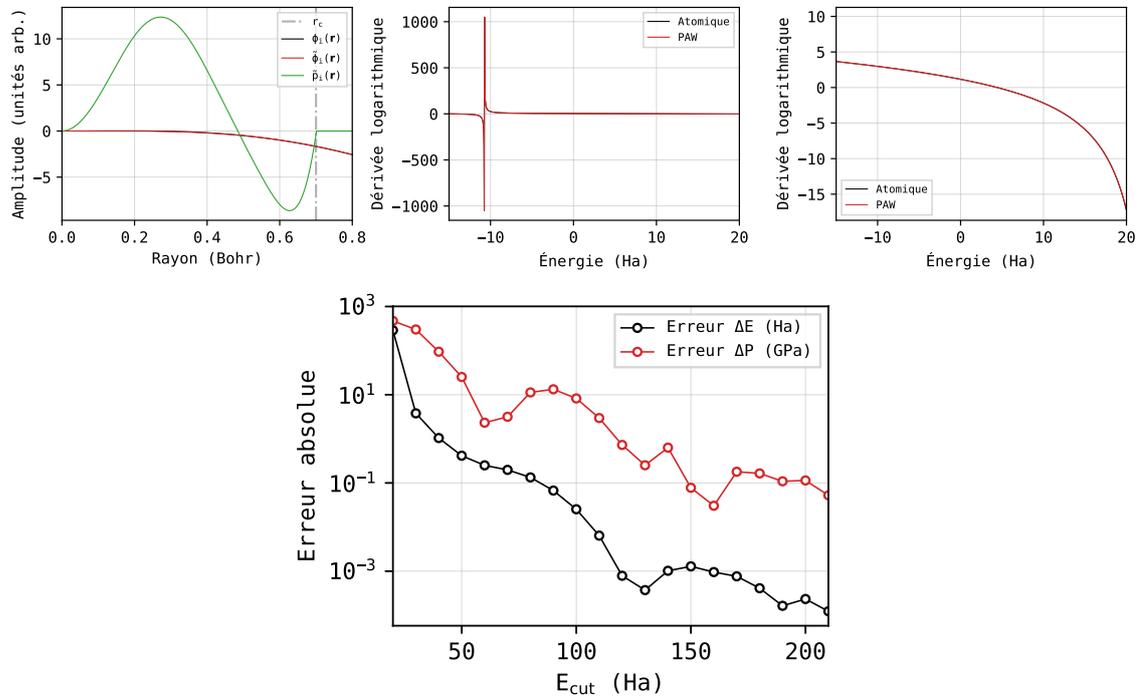


FIGURE D.4 – Convergence de l'énergie et de la pression en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} .

D.3 Construction du pp PAW AE de l'hydrogène

D.3.1 Fichier d'entrée ATOMPAW

```

1 H 1
2 XC_GGA_X_PBE+XC_GGA_C_PBE scalarrelativistic loggrid 1200
3 1 0 0 0 0 0
4 1 0 1
5 0 0 0
6 v
7 1
8 0.6
9 y
10 15
11 n
12 y
13 10

```

```

14 n
15 Vanderbilt
16 2 0.0 ultrasoft
17 0.6
18 0.6
19 0.6
20 XMLOUT
21 0
22 END
    
```

D.3.2 Sorties ATOMPAW et étude de convergence

Nous introduisons un projecteur additionnel de type s à 15 Ha, ainsi qu'un projecteur de type p à 10 Ha dans le cas du pseudopotentiel de l'hydrogène. L'étude de convergence nous

FIGURE D.5 – Ondes partielles, et projecteurs des orbitales atomiques de type s de l'hydrogène avec un rayon de coupure r_c de 0.6 Bohr.

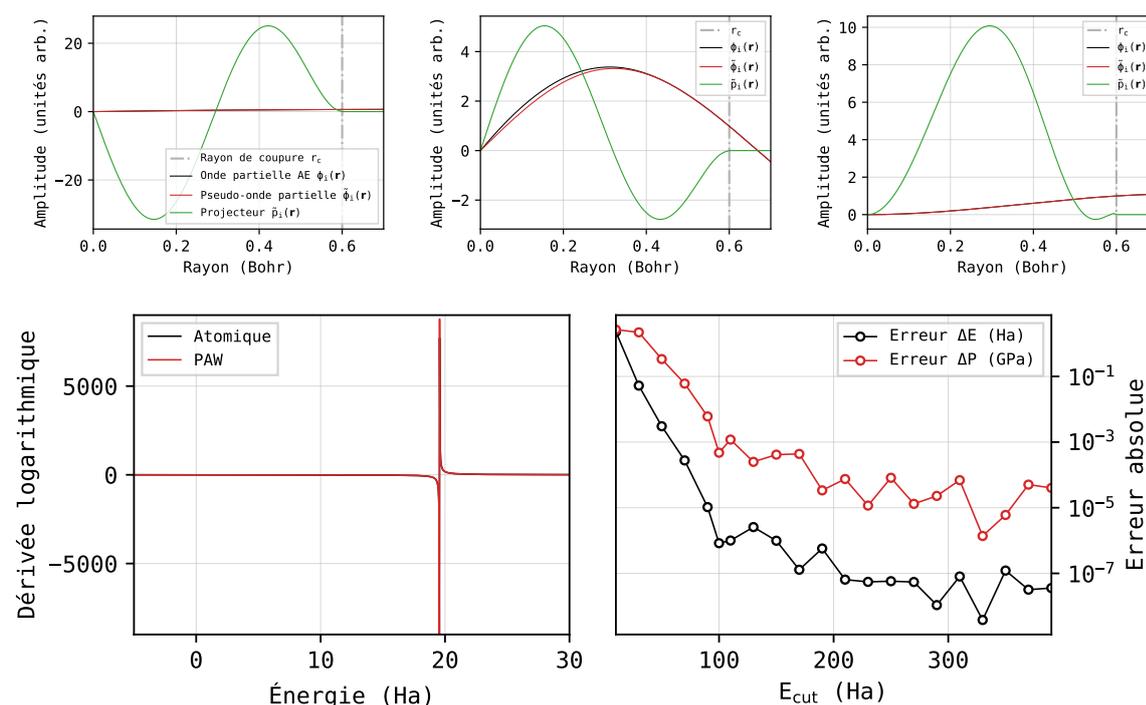


FIGURE D.6 – Dérivées logarithmiques des orbitales de type s de l'hydrogène à gauche et convergence de l'énergie et de la pression en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} .

pousse à considérer une énergie de coupure de 100 Ha pour calculer l'état de référence.

D.4 Fichier d'entrée type

Nous utilisons ce fichier d'entrée ABINIT v 9.6 type pour la construction des isochores. Nous remplaçons chaque symbole « ??? » par les données liées au matériau (pseudopotentiel, fichiers de sortie, znucl), à la densité (acell, natom, typat, xred), à la température (tsmear, dtion, mdtemp), aux études de convergence (ecut, pawecutdg, ngkpt, nband), et à la parallélisation (npband, npkpt, bandpp).

```

1  # Fichiers de sortie et psp
2  indata_prefix = "others/???_i"
3  outdata_prefix = "others/???_o"
4  tmpdata_prefix = "others/???_t"
5  output_file = "out/???_out"
6  pseudos = ".././???_xml"
7
8  # Activation de ext. FPMD
9  useextfpmd 1
10
11 # Parallélisation
12 paral_kgb 1
13 npfft 1
14 npkpt ???
15 npband ???
16 bandpp ???
17
18 # Nombre de bandes et température
19 nband ???
20 occopt 3
21 tsmear ??? K
22
23 # Fichiers de sortie
24 prtdos 0
25 prt_wf 0
26 prtden 0
27 prteig 0
28
29 # Paramètres de la cellule
30 acell 3*???
31 rprim 1.0 0.0 0.0
32      0.0 1.0 0.0
33      0.0 0.0 1.0
34 ntypat 1
35 znucl ???
36 natom ???
37 typat ???*1
38 xred ???
39 ecut ???
40 pawecutdg ???
41 pawovlp -1
42 chkprim 0
43
44 ngkpt 3*???
45
46 # Paramètres de la dynamique
47 # moléculaire isocinétique
48 restartxf -1
49 ionmov 12 ntime 10000
50 dtion ???
51 mdtemp ??? ??? K
52 chksymbreak 0
53 maxnsym 10000
54 nsym 1
55
56 # Paramètres de convergence
57 nstep 200
58 toldfe 1.d-6
59 tolsym 1.d-8

```

D.5 Pas de temps adaptatif

Nous utilisons ce script Python pour générer les pas de temps de chaque isochore. Le facteur `factor_dtion` peut être modifié en fonction des besoins. Nous estimons que la valeur de 1% suffit à une bonne description des grandeurs d'intérêt. Il est cependant possible que cette valeur doive être réduite lors de l'étude de grandeurs demandant un échantillonnage statistique plus important, telles que la fonction de distribution de paires (2.29).

```

1  #!/usr/bin/env python3
2  import sys
3  from math import log10, floor
4  import numpy as np
5  def round_sig(x, sig=2): return str(round(x, sig-int(floor(log10(abs(x))))-1))
6
7  # Paramètres d'entrée (densité, symbole et température)
8  rho = float(sys.argv[1])      # Densité en g/cc
9  symbol = sys.argv[2]         # Symbole de l'atome : Al, B, ou H
10 temperature = float(sys.argv[3]) # Température en Kelvin
11 umat = 1.660538921e-27       # u.a. de masse vers kg
12 factor_dtion=1./100.        # Facteur de pas de temps (1%)
13
14 # Masse atomique en unités atomiques de masse
15 if symbol == 'Al' : mat = 26.9815386
16 if symbol == 'B' : mat = 10.811
17 if symbol == 'H' : mat = 1.00794
18
19 # Conversion des grandeurs en unités de base du Système international
20 mass_iu=mat*umat            # Masse en kg
21 rho_iu=rho*1e3             # Densité en kg.m-3
22 kB=1.381E-23              # Constante de Boltzmann en m2.kg.s-2.K-1
23
24 # Calcul du temps caractéristique
25 tau=(3*mass_iu/(4*np.pi*rho_iu))**(1/3)*np.sqrt(mass_iu/(kB*temperature))
26 tau=tau/2.419e-17         # Temps caractéristique en u.a. de temps
27 dtion=tau*factor_dtion    # Pas de temps
28 print(round_sig(dtion,1))  # Impression du pas de temps

```

— Annexe E —

Articles

1. Requirements for very high temperature Kohn-Sham DFT simulations and how to bypass them

A. Blanchet, M. Torrent, J. Clérouin

Physics of Plasmas (volume 27, 122706), publié le 22 décembre 2020

Nous présentons un modèle, basé sur les propriétés du gaz de Fermi à température finie, permettant de prédire le nombre d'orbitales nécessaires pour atteindre une occupation du dernier niveau fixée. Nous comparons les résultats avec des calculs DFT.

2. Extended first-principles molecular dynamics model for high temperature simulations in the ABINIT code : Application to warm dense aluminum

A. Blanchet, J. Clérouin, M. Torrent, F. Soubiran

Computer Physics Communications (volume 271, 108215), publié le 1^{er} février 2022

Nous développons le modèle de la dynamique moléculaire *ab initio* étendue, ainsi que les améliorations que nous proposons par rapport à la méthode de Shen Zhang *et al.* [50]. Nous détaillons ensuite l'implémentation dans ABINIT v9.6, puis nous utilisons ensuite le modèle pour construire une équation d'état de l'aluminium.

3. Extended first-principles molecular dynamics simulations of hot dense boron : equation of state and ionization

A. Blanchet, F. Soubiran, M. Torrent, J. Clérouin

Contributions to Plasma Physics, en cours de révision, pour publication courant 2022

Nous utilisons la méthode de la dynamique moléculaire *ab initio* étendue pour calculer une équation d'état du bore. Nous calculons l'ionisation à partir de la pression, et de la fonction de distribution de paires, et nous la comparons avec des calculs OCP.

Requirements for very high temperature Kohn-Sham DFT simulations and how to bypass them

A. Blanchet^{a,b}, M. Torrent^{a,b}, J. Clérrouin^{a,b,*}

^aCEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

^bUniversité Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière sous conditions extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France

Abstract

In high temperature density functional theory simulations (from tens of eV to keV) the total number of Kohn-Sham orbitals is a critical quantity to get accurate results. To establish the relationship between the number of orbitals and the level of occupation of the highest energy orbital, we derived a model based on the homogeneous electron gas properties at finite temperature. This model predicts the total number of orbitals required to reach a given level of occupation and thus a stipulated precision. Levels of occupation as low as 10^{-4} , and below, must be considered to get converged results better than 1%, making high temperature simulations very time consuming beyond a few tens of eV. After assessing the predictions of the model against previous results and ABINIT minimizations, we show how the extended FPMD method of Zhang *et al.* [PoP **23** 042707, 2016] allows to bypass these strong constraints on the number of orbitals at high temperature.

Keywords: density functional theory, Extended FPMD, warm dense matter, high temperature, dense plasma, equations of state

1. Introduction

Kohn-Sham density functional theory (KSDF) [21, 28] simulations are now a well-established technique to compute static and dynamical properties of matter at ambient conditions, and are implemented in simulation packages such as VASP [29], QUANTUM ESPRESSO [17] or ABINIT [5, 18, 19]. The extension of this technique towards hot systems was historically introduced in VASP, through the Mermin finite temperature functional [36], where orbitals are populated according to the Fermi-Dirac statistics. This approach, well adapted up to a few eV, which corresponds to the domain of liquid metals [30], becomes more expensive at higher temperatures (tens of eV), entering the warm dense matter regime (WDM). More precisely, the shape of the Fermi-Dirac distribution, strongly depends on the ratio θ of the temperature to the Fermi temperature. The latter scales as $n_e^{2/3}$, where n_e is the electronic density (see Eq. 2). For materials at standard density, θ quickly becomes

higher than one as the temperature rises, flattening the Fermi distribution. This flattening is responsible for the large number of orbitals to be included in the simulations. Conversely, for strongly compressed materials, θ remains lower than one (degenerate matter), even at high temperatures. The Fermi-Dirac distribution stays close to its zero temperature shape, allowing for KSDF simulations of compressed materials at high temperatures [42, 46, 13, 23, 6, 13, 51, 23] with a small number of orbitals.

To avoid this difficulty, techniques taking advantage of the principle of the *nearsightedness* of the one particle density matrix, introduced by Kohn [27, 41], have been developed. Among them, the path-integral Monte-Carlo (PIMC) method in the restricted path approximation, is now able to treat elements of the second row of the periodic table [40, 60, 37]. Other methods based on the density matrix are also explored (spectral quadrature [55], stochastic [11], mixed [57]), and are increasingly faster with increasing temperature, scaling linearly with the size of the system. But these approaches are computationally very demanding, especially at low temperature, with the exception of the mixed method which takes advantage of both representations (orbitals and density matrix). Another alternative, much less time consum-

*Corresponding author.

E-mail address: jean.clerouin@cea.fr

Full postal address: CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

Published version: <https://doi.org/10.1063/5.0016538>

ing, is provided by average atom models, that solve the Schrödinger or the Dirac equations in a box, coupled or not with a structural evaluation through the resolution of integral equations such as hyper-netted-chain (HNC). One can mention Purgatorio [54], the pseudo-atom molecular dynamics model [53, 52], the neutral pseudo-atom model [39] or the SCAALP model [7, 15].

For the dense plasma regime, a simplified approach has been proposed, using an orbital-free (OFDFT) formulation of the electronic kinetic energy based on the finite temperature Thomas-Fermi theory and its extensions [32, 31]. This method, well adapted for dense plasmas simulations and their mixtures [56, 58, 10], is very fast for temperatures beyond tens of eV, but yields poor results below. To ensure accurate results at low temperature with the OFDFT approach, and, in particular, a satisfying description of chemical bonds, more elaborated functionals and a better treatment of exchange-correlation must be included [24, 26, 25, 47, 44]. The transition from the KSDFT formulation at low temperature to the OFDFT, as the temperature rises, is described in [35, 45], and solutions have been proposed using the bootstrap method [43] to compute Hugoniot or by introducing a KSDFT reference points [12] to build a coherent equation of state.

More recently, Zhang *et al.* [59] proposed to extend the KSDFT approach at high temperature by replacing high energy orbitals by plane waves. Introducing the homogeneous electron gas (HEG) properties at high energy, the so-called extended FPMD method makes the connection with OFDFT approaches at high temperature but preserves the KS orbitals at low temperature. By keeping a minimum number of orbitals as the temperature rises, this method allows for a continuous transition from cold materials to hot plasmas.

A systematic comparison of the different approaches mentioned above was the subject of two blind comparison workshops, one on the equations of state [16] and the other on transport coefficients [20].

In this paper we provide quantitative prescriptions for high temperature KSDFT simulations. After discussing an example illustrating the convergence of the pressure with the number of orbitals involved in the calculation, we introduce a simple model based on the homogeneous electron gas to predict the number of orbitals required to reach a stipulated occupancy. We then compare these predictions with `ABINIT` minimizations and with previous molecular dynamics simulations at high temperature [42, 26, 34]. To bypass these convergence constraints, we discuss the recently introduced extended FPMD method. We show, through its implementation in the `ABINIT` software package, how very high

temperature (2 000 eV) simulations are easily performed with the same level of accuracy as PIMC calculations despite a low number of orbitals.

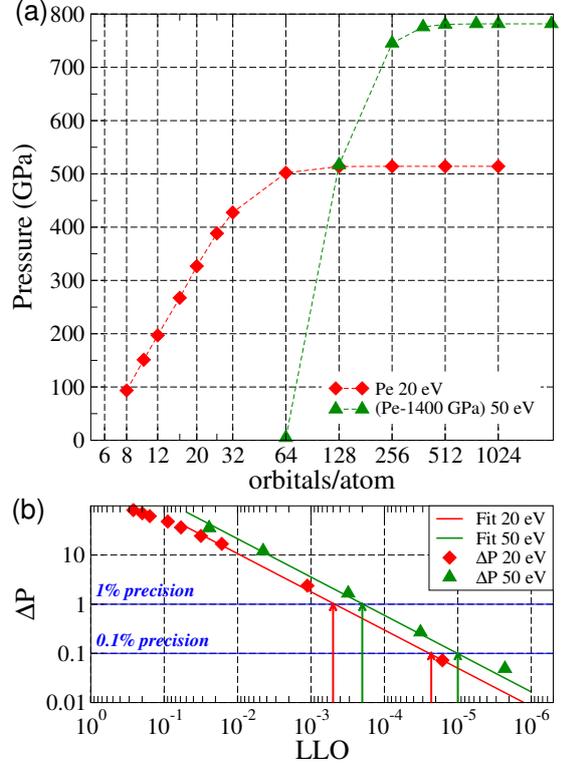


Figure 1: (a) Convergence of the electronic pressure versus the number of orbitals per atom for a 4 aluminum atoms at standard density ρ_0 and at 20 (red diamonds) and 50 eV (green triangles). For 50 eV pressures are shifted down by 1400 GPa. (b) Relative accuracy, in percentage, of the pressure calculation $\Delta P = 100|P - P_0|/P_0$ versus LLO, where P_0 is the pressure given by the highest number of orbitals (see Tables 1 and 2). Red diamonds are for 20 eV data, and green up triangles for 50 eV. Corresponding straight lines are least squares fits and the horizontal blue lines the 1% and 0.1% precision. Red and green arrows indicate the LLO required for 1% (resp. 0.1%) precision at 20 and 50 eV. Note that the abscissa scale is reversed. Data with a LLO smaller than 10^{-6} are not represented.

2. Convergence with the number of orbitals

We show in Fig. 1 (a) the electronic pressure of aluminum at standard density and a temperature of 20 eV and 50 eV (shifted down by 1400 GPa), computed as a function of the number of orbitals. We define the convergence by the relative error, in percentage, of the electronic pressure $\Delta P = 100|P - P_0|/P_0$, where P_0 is the pressure obtained with the largest number of orbitals.

Table 1: Finite temperature evaluation of the electronic pressure of four aluminum atom at standard density and 20 eV for a varying number of orbitals. The PAW pseudo-potential involves 11 electrons. The horizontal line between 64 and 128 orbitals delimits the 1% precision region.

Orbitals /atom	LLO	Pressure GPa	ΔP %
8	2.6×10^{-1}	93.49901	82
10	2.0×10^{-1}	151.10035	71
12	1.6×10^{-1}	196.87071	62
16	8.9×10^{-2}	267.26940	48
20	5.9×10^{-2}	326.88243	36
26	3.2×10^{-2}	388.38812	24
32	1.6×10^{-2}	427.61530	17
64	1.1×10^{-3}	501.95302	2.4
128	1.6×10^{-5}	513.83618	0.07
256	2.0×10^{-8}	514.20696	0.0002
512	3.5×10^{-13}	514.20793	0.
1024	1.0×10^{-15}	514.20793	0.

Table 2: Same as Table 1 at 50 eV. The horizontal line between 256 and 384 orbitals delimits the 1% precision region.

Orbitals /atom	LLO	Pressure GPa	ΔP %
64	2.4×10^{-2}	1404.858	35
128	4.5×10^{-3}	1917.023	12
256	3.1×10^{-4}	2145.269	1.7
384	3.2×10^{-5}	2175.835	0.27
512	2.3×10^{-6}	2180.651	0.04
768	1.3×10^{-7}	2181.678	0.0017
1024	5.4×10^{-9}	2181.722	0.00027
2048	$< 10^{-18}$	2181.716	0.

One can see that 128 orbitals per atom are needed at 20 eV, and 384 at 50 eV to reach a convergence better than 1% (see numbers in Tables 1 and 2). Let us recall that at low temperature, for 11 valence electrons, six doubly occupied orbitals [1], are sufficient. The increase from 6 to 128 orbitals per atom represents a computational effort for KSDFT calculations about 20^3 higher (35^3 at 50 eV). At high temperature we encounter a paradox situation where a large number of quasi-empty orbitals must be included with a computational cost proportional to the cube of this number (orthogonalization constraint). Detailed estimations of the number of orbitals required for a stipulated precision can be found in recent papers [26, 49, 50, 34], upon which we will assess our analysis.

The accuracy of the pressure estimation depends on

the number of orbitals, because, as soon as the electronic temperature is non-zero, the distribution of the electronic orbitals is no longer bounded and goes *stricto sensu* to infinity. In simulations, involving a finite number of orbitals, the last orbital in energy has a certain level of occupancy, that we will call the last level occupancy (LLO). The first condition for doing sound simulations is to ensure that the LLO is low enough to give converged quantities. As shown in a recent study of MgO in the warm dense regime [51], a LLO of 10^{-5} is necessary to obtain a better than 0.1% converged pressure above 100 eV. The convergence ΔP versus LLO is reported in Fig. 1 (b) and in Tables 1 and 2 for 20 and 50 eV. Data with a LLO smaller than 10^{-6} are not represented. The low LLO side of Fig. 1 (b), beyond 10^{-2} clearly exhibits a power law. An empirical relation between the relative error in the pressure ΔP and the LLO α is $\Delta P = a\alpha^b$, with $a = 382$ and $b = 0.78$ for 20 eV (Fig. 1 (b), solid red line), and $a = 769$, $b = 0.78$ for 50 eV (Fig. 1 (b), solid green line). These empirical scalings, that seem weakly dependent on the temperature, give a good order of magnitude of the last level occupation α required for a precision ΔP

$$\alpha = \left(\frac{\Delta P}{a} \right)^{1/b}. \quad (1)$$

In particular, to get a precision of 1% (resp. 0.1%), a LLO of $5 \cdot 10^{-4}$ (resp. $2.3 \cdot 10^{-5}$) is needed at 20 eV (red arrows), and $2 \cdot 10^{-4}$ (resp. $1 \cdot 10^{-5}$) at 50 eV (green arrows). An abrupt application of Eq. (1), with parameters for aluminum at 50 eV ($a = 769$, $b = 0.78$, $\Delta P = 0.1\%$), predicts a LLO $\simeq 10^{-5}$ close to the one mentioned in the MgO paper [51] at 100 eV. We believe that these scalings are very general and can be found for any material and thermodynamic quantities.

The precision of a finite temperature calculation is thus tightly bound to the occupancy level of the highest band in energy involved in the calculation. An estimation of this number is desirable to calibrate the parameters of a simulation (number of bands, number of atoms) for given computer resources.

3. Homogeneous electron gas model

The electronic state occupancy being given by the Fermi-Dirac statistics, the fundamental parameter for high temperature KSDFT simulations is not the temperature itself, but rather the Fermi degeneracy defined by $\theta = k_B T / \epsilon_F$.

For a HEG, the Fermi energy ϵ_F , expressed in atomic

units $e = m = \hbar = 1$ reads

$$\epsilon_F = k_B T_F = \left(\frac{2}{G}\right)^{2/3} \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} n_V^{2/3}, \quad (2)$$

where $n_V = N_V/V_{at}$ is the electronic density. V_{at} is the atomic volume, N_V is the number of valence electrons, and G the degeneracy of the electronic state.

In a KSDFT approach the valence electrons are defined as electrons not belonging to the frozen core of the pseudo-potential. These electrons participate to the global electronic density and can be bound or free. Usually, for aluminum, the outermost three electrons ($3s^2 3p^1$) are counted in the valence states, which is enough up to a few eV. But if we want to go at much higher temperatures, 11 electrons ($2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) must be considered, leaving the very deep $1s^2$ states in the core. To reach extreme conditions, beyond 1 000 eV, an all-electron description is necessary.

The number of orbitals fulfilling a stipulated LLO α can be estimated from the HEG properties. In the following, we use the Fermi-Dirac distribution with a G degeneracy as in the `ABINIT` software package

$$f(\epsilon) = \frac{G}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}, \quad (3)$$

where $\beta = 1/k_B T$, ϵ the energy and μ the chemical potential.

The energy for which the Fermi-Dirac distribution is equal to α is

$$E_\alpha^* = \theta \ln \left[\frac{G}{\alpha} - 1 \right] + \mu^*, \quad (4)$$

where we have introduced the dimensionless quantities $\mu^* = \mu/\epsilon_F$ and $E_\alpha^* = E_\alpha/\epsilon_F$. $\alpha = 10^{-2}, 10^{-3}, \dots, 10^{-6}$ is the requested last orbital occupation. The chemical potential of the HEG, obtained by comparing the number of particles at zero temperature with its expression at finite temperature [9], reads

$$\mu^* = \theta I_{1/2}^{-1}[y], \quad (5)$$

where $y = \frac{2}{3}\theta^{-3/2}$. In this expression, $I_{1/2}^{-1}$ is the inverse of the Fermi integral of order 1/2. The chemical potential is equal to the Fermi energy at zero temperature, is zero for $\theta = 1$ and becomes negative for large θ .

The number of quantum states per atom is

$$\begin{aligned} N^* &= \frac{G}{2} \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} V \epsilon^{3/2} \\ &= \frac{G}{2} \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} V \epsilon_F^{3/2} (\epsilon/\epsilon_F)^{3/2} \\ &= N_V \epsilon^{*3/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

The number of orbitals is thus

$$N_o = N_V/G * \epsilon^{*3/2}. \quad (7)$$

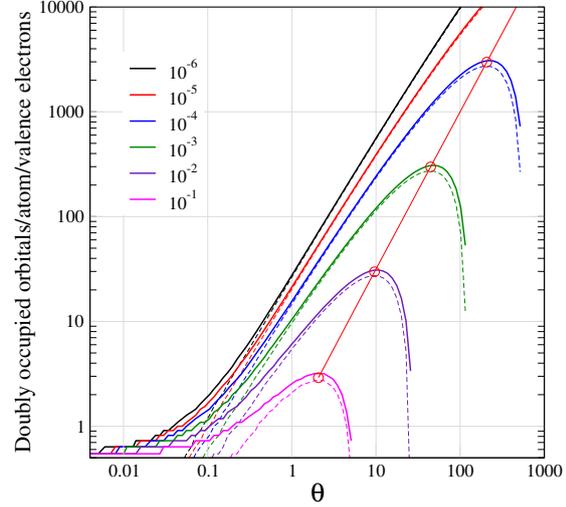


Figure 2: Universal curve giving the number of doubly occupied orbitals per atom and per valence electrons in the HEG model versus degeneracy θ . Colors represent the various stipulated lowest occupations LLO from 10^{-6} (top black) to 10^{-1} (bottom magenta). Solid lines: exact calculation (8) and dashed lines: high temperature approximation (9). The solid red line with red circles locates the corresponding maxima.

Introducing Eq. (4), we obtain the number of doubly occupied states ($G=2$) per atom and per valence electrons

$$N_o = \theta^{3/2} \left(\ln \left[\frac{2}{\alpha} - 1 \right] + I_{1/2}^{-1} \left[\frac{2}{3} \theta^{-3/2} \right] \right)^{3/2} / 2. \quad (8)$$

The total number of doubly occupied orbitals needed for a simulation of N_{at} atoms with N_v valence electrons is thus $N_{tot} = N_o N_{at} N_v$.

Using the high temperature approximation $\beta\mu \approx \ln[y]$ and dropping the 1 in the first logarithm of Eq. (8) yields the simplified expression

$$N_o^{HT} \approx \theta^{3/2} \left(\ln \left[\frac{4}{3\alpha\theta^{3/2}} \right] \right)^{3/2} / 2. \quad (9)$$

The latter expression predicts about 2-3% less orbitals at high temperature ($T \gtrsim T_F$) than the exact one but does not require to compute a Fermi integral. This formulation must not be used below $0.1T_F$.

The universal curve giving the number of doubly occupied orbitals per atom and per valence electrons versus reduced temperature θ is drawn in Fig. 2, for increasing

LLOs from 10^{-6} (top black) to 10^{-1} (bottom magenta). The constant LLO curves are non-monotonic, but exhibit a maximum and then drop to zero. For each LLO, there is a maximum temperature θ_{\max} beyond which a bijection between the number of orbitals and temperature cannot be established. The temperature corresponding to this maximum is well approximated, by taking the temperature derivative of Eq. (9)

$$\theta_{\max} = \frac{1}{\mathbf{e}} \left(\frac{2G}{3\alpha} \right)^{2/3}, \quad (10)$$

where $\mathbf{e} = 2.71838$ is the usual Neper or Euler number. The maxima correspond to the maximum doubly occupied orbitals per atom

$$N_{\alpha} = \frac{1}{\mathbf{e}^{3/2}} \left(\frac{3}{2} \right)^{3/2} \frac{2G}{3\alpha}, \quad (11)$$

that are shown by open circles in Fig. 2. These maxima are connected by the relation $N_{\alpha} = (3/2)^{3/2} \theta^{3/2}$, solid red line in Fig. 2.

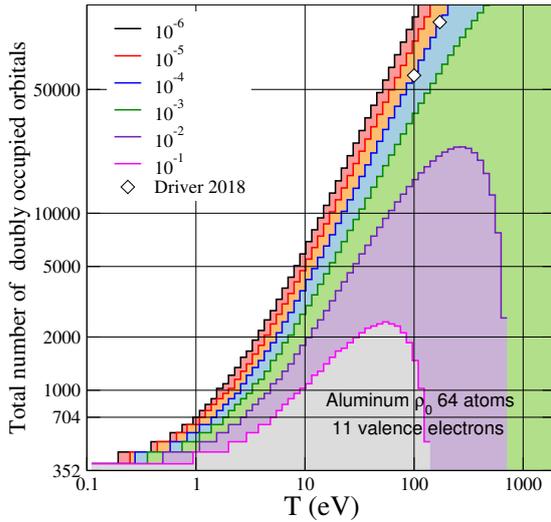


Figure 3: Same as Fig. 2 for a system of 64 aluminum atoms at standard density versus temperature ($N_V = 11$ valence electrons). White diamonds represent the total number of orbitals used by Driver [14] for 8 atoms simulations at 100 and 200 eV, rescaled to 64 atoms.

In Fig. 3 we apply Eq. (8) to a system of 64 aluminum atoms with 11 valence electrons at standard density. At low temperature (0.1 eV), we can see that ($64 \times 11/2 = 352$) doubly occupied orbitals are enough to satisfy any level of accuracy. At 10 eV this number grows to 1 000 orbitals for a LLO of 10^{-1} and 3 700

orbitals for a LLO of 10^{-4} . These numbers are rapidly growing with temperature (as $T^{3/2}$), reaching values of about 50 000 orbitals at 100 eV. Let's recall that for aluminum at standard density the Fermi energy is 26.65 eV for a 11 electrons pseudo-potential. We have reported in Fig. 3 the number of orbitals used

As a test, we have added in Fig. 3 two points taken from KSDFT simulations done by Driver [14], on aluminum at 100 and 200 eV and at standard density. For a LLO of 10^{-4} , up to 76 000 bands are needed for a 64 atoms simulation at 100 eV, in agreement with the predictions of our model [2]. To reduce the computational load, 16 and 8 atoms were used at 100 eV in the above mentioned simulations.

4. Validation

4.1. Comparison with occupations given by ABINIT

Fig. 4 compares the LLO predicted by the HEG model (Eq. (8), solid and dashed lines) with the same quantity obtained from an ABINIT electronic minimization (symbols), with an increasing number of orbitals at a given temperature for a four aluminum atoms system at standard density. For each minimization, the occupations are averaged over the 8^3 k-points. The agreement is good on a wide range of high temperatures. The only difference is observed at low temperature (20 eV) where the HEG formula clearly overestimates the LLO obtained with ABINIT (blue diamonds).

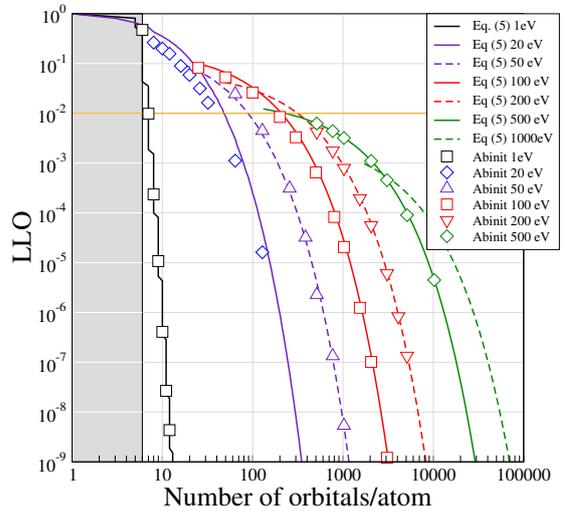


Figure 4: Last level occupation from ABINIT minimizations (symbols) on aluminum compared with Eq. (8) (solid and dashed lines) for different temperatures from 0.001 to 1 000 eV, at standard density.

4.2. Comparison with previous high temperature KS-DFT simulations

The first paper to present a careful estimation of population levels, is a study of warm dense lithium [26] at various densities and at temperatures up to 100 kK (8.6 eV). We reported the corresponding data [3], in Fig. 5 for the various lithium densities (lines). Our prediction is shown by symbols of corresponding colors. We note that at standard density (orange line and circles) the band number is overestimated by about 35% (e.g. 110 bands instead of 80 for a stipulated occupation of 10^{-6}), but reduces to 10% at high density (4 g/cm^3 , 22 predicted bands for 20 measured in the simulation for a stipulated occupation of 10^{-6}). This is consistent with the previous ABINIT minimizations shown in Fig. 4. We interpret the depopulation of high energy states with the density, as the consequence of the modification of the chemical potential.

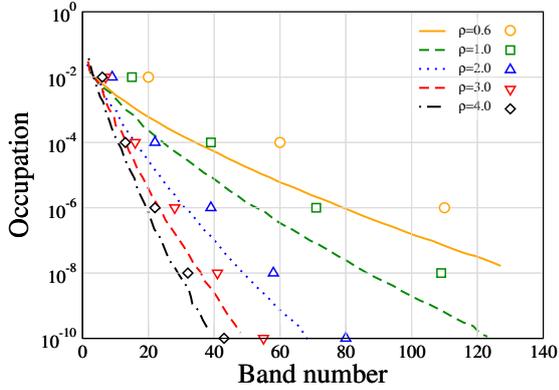


Figure 5: Average occupations versus band number for lithium at 8.6 eV and for various densities listed (in g/cm^3). Lines: data from Karasiev [26]; symbols: our model.

We have also reported in Fig. 6 the number of bands used by Luo et al. [34] (Table I of supplemental) to comply with a stipulated occupation of 10^{-6} for a simulation of 4 aluminium atoms at 2.3 g/cm^3 (blue circles in Fig. 6 (a)) and a eight silicon atoms at 2 g/cm^3 (green circles in Fig. 6 (b)). We observe in both cases a very good agreement with Eq. (8) (blue line).

Finally, we checked that the predictions of our model (Eq. 8) are consistent with the number of orbitals mentioned in various publications [42, 33, 48, 49, 50, 13] with a slight trend to overestimate the number of bands at low temperature. For instance, we obtain 192 bands for a 64 aluminium system with a $\text{LLO} = 10^{-3}$ at standard density and at 1 eV instead of 180, as published by

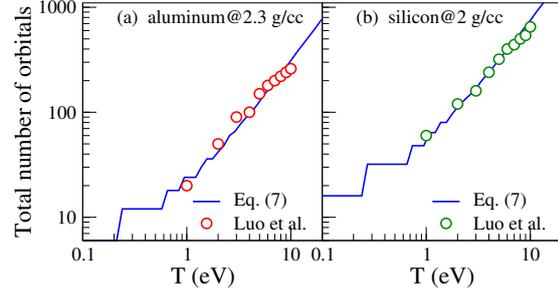


Figure 6: Comparison of the number of orbitals versus temperature predicted by of Eq. (8) (blue curve) with Luo et al. [34] (Table I of supplemental) for: (a) 4 aluminum atoms at 2.3 g/cm^3 (blue circles), and (b) eight silicon atoms at 2 g/cm^3 (green circles). The LLO is 10^{-6} .

Sjostrom [50], and to be compared to a minimum of 96 bands at zero temperature.

In conclusion of this section, the simple HEG model predicts a number of bands satisfying a stipulated precision in agreement with previous high temperature simulations. At low density and low temperature our model overestimates this number but provides a safe estimate, which can be very large, making KSDFT simulations very time consuming in some situations. This calls for models tailored to reduce this number at high temperature as we are going to show with the extended FPMD method.

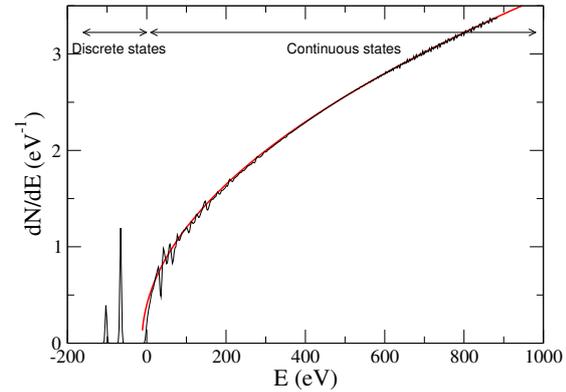


Figure 7: FCC Al DOS at 20 eV and standard density computed with 770 k -points. In red, the HEG density of states.

5. Bypassing the number of orbitals constrain

5.1. The extended FPMD method

In their paper Zhang *et al.* [59] suggested to use the HEG properties to simplify the description of hot dense matter. This connection, between high energy orbitals and HEG is particularly clear when we consider the density of states (DOS) of a hot system shown in Fig. 7. The DOS of aluminum at standard density and at 20 eV, computed with `ABINIT` and averaged over 770 k -points reveals bounded levels, at negative energies, merging with a continuum at high energy which closely follows the HEG result

$$D(\epsilon) = \frac{\sqrt{2}\Omega}{\pi^2} \sqrt{\epsilon - U_0}, \quad (12)$$

where Ω is the volume and U_0 a shift in the energy, to be determined.

At finite temperature, the evaluation of thermodynamic quantities (density, energy, entropy) can be broken into two parts: a discrete part accounting for N_c discrete levels and a quasi-continuous part, corresponding to densely distributed atomic states, through the DOS $g(\epsilon)$. The energy, for example, can be written as

$$E = - \sum_{i=1}^{N_c} f(\epsilon_i) \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \int_{E_c}^{\infty} f(\epsilon) g(\epsilon) \epsilon d\epsilon, \quad (13)$$

where N_c is the number of considered eigenstates ψ_i with occupation f . The occupation $f(\epsilon_c)$ is nothing else than our previously introduced LLO. Fig. 7 suggests, to use the HEG density of states, beyond some cutoff energy. For the electronic density, by example, we end up with the following formulation

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{i=1}^{N_c} f(\epsilon_i) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{\Omega} \int_{E_c}^{\infty} f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \\ &= n(\mathbf{r})_{KS} + n_0, \end{aligned} \quad (15)$$

where the constant density n_0 is given by

$$n_0 = -\frac{2\sqrt{2}}{\pi^2 \beta^{3/2}} I_{1/2}^{\text{inc}}(\eta, x_c). \quad (16)$$

$I_{1/2}^c(\eta, x_c)$ is the incomplete Fermi integral of index 1/2 of argument $\eta = \beta\mu$ and lower bound $b = \epsilon_c$, whose general definition is

$$I_{1/2}^{\text{inc}}(\eta, b) = \int_b^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x-\eta} + 1} dx. \quad (17)$$

This integral, that can be very precisely computed, is equivalent to an infinitely small LLO. Zhang *et al.* [59]

Table 3: Comparison with Zhang's paper for hot electrons at 408 eV in a cold FCC lattice of aluminum at $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$. For each quantity the first line is Zhang's results and the second line, our result.

	Reference	extended FPMD
	FT-DFT	Calc. 2
μ	-64.419	-64.512
(Ha)	-65.410	-64.520
E	-1 097.33	-1 098.41
(Ha)	-1 097.09	-1 097.74
-TS	-1 202.777	-1 209.604
(Ha)	-1 201.236	-1 208.122
P	4.11×10^4	4.21×10^4
(GPa)	4.12×10^4	4.22×10^4

have shown that a non negligible part of the precision lies between 10^{-4} and 10^{-6} LLO. It must be emphasized that N_c is now fully decoupled from the stipulated precision since the *missing* density, pressure or energy can be exactly computed.

5.2. Validation of implementation

We implemented the extended FPMD method into the `ABINIT` software package, with the projector augmented wave (PAW) method. Depending on the temperature, different atomic datas relatively to the electronic temperature were considered. From $T=0 \text{ eV}$ to $T=50 \text{ eV}$, we used a PAW-LDA small core (11 valence electrons) pseudo-potential generated by N. A. W. Holzwarth with `ATOMPAW` software [22]. From $T=50 \text{ eV}$ to $T=500 \text{ eV}$, we used a PAW-GGA pseudo-potential with a smaller core, also used by K. P. Driver [14] on his aluminum KS-DFT/PIMC computations. For temperatures higher than $T=500 \text{ eV}$, an ultrasoft all-electrons pseudo-potential generated by V. Recoules with `ATOMPAW`, was necessary.

For all pseudo-potentials we used a cutoff between 50 and 100 Ha, after checking, for each temperature, the convergence of the pressure. The core radius was varied from 1.6 Bohr, at low temperature, to 0.6 Bohr, at high temperature, to prevent any significant PAW spheres overlapping during molecular dynamics. For the exchange-correlation functional, we used the local density approximation[8] up to 200 eV, and the generalized gradient approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[38] beyond. All simulations, from 64 to 8 atoms were performed at the Γ point.

To check our implementation, we compare in Table 3 the thermodynamic quantities (chemical potential μ ,

Table 4: Total pressures obtained by the extended FPMD method, along the aluminum isochore ρ_0 . N_o is the prescription given by Eq. (8) for an LLO of 10^{-4} and N_o^{Ext} the number of orbitals used in the calculation. P_{Driver} values are interpolation of pressures of Driver *et al.* [14] to the temperatures shown. The last column indicates the precision $100|P_{\text{Ext}} - P_{\text{Driver}}|/P_{\text{Driver}}$.

T eV	N_o/at Eq. (8)	$N_o^{\text{Ext}}/\text{at}$ extended FPMD	N_{at}	P_{Ext} GPa	P_{Driver} GPa	error %
0.1	6	6	64	6.0	-	-
1	11	11	64	39.1	39.7	1.4
2	11	11	64	70.5	71.2	1.0
10	49	16	64	334.7	337.2	0.7
20	115	32	32	744.3	753.3	1.2
100	814	64	16	7681	7693	0.2
200	1837	128	16	19298	19400	0.5
500	5126	256	8	59907	59952	0.1
1000	10428	256	8	129170	130042	0.6
2000	19332	256	8	264018	266235	0.8

energy E , entropy $-TS$ and pressure P) for hot electrons at 408 eV in a cold FCC lattice of aluminum at $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$ given by Zhang *et al.* [4] with our evaluation. For this particular case, we used the settings given in Zhang's paper: a cutoff of 250 Ha, the GGA-PBE exchange correlation, a cutoff radius of 0.6 Bohr, and an all-electrons PAW pseudo-potential. Our calculation is using the analytical expression (16) which is equivalent to `calc. 2` evaluation. We note an excellent agreement with all quantities, better than 0.1%. The same calculation with 11 electrons in the pseudo-potential and frozen 1s core electrons would have given 5% less pressure, signaling the onset of the ionization of the core electrons in this regime.

To test the efficiency of the method on a wide range of temperatures, we computed the pressure along the aluminum standard density isochore, from 0.1 to 2000 eV. Results are gathered in Table 4, in which the first column indicates the temperature in eV and the second one, the number of orbitals per atom stipulated by Eq. (8) satisfying a LLO of 10^{-4} . The next column (4) gives the number of orbitals per atom we used in our implementation of the extended FPMD method which is well below the previous one, and corresponds to a LLO in the vicinity of 10^{-2} . The comparison of our estimation (column 6) with Drivers's results [14] (column 5) demonstrates an excellent agreement, with an accuracy of about 1%, for a much lower computational effort, particularly beyond 200 eV, where classical KSDFT simulations are extremely time-consuming and are replaced by PIMC simulations. The maximum deviation occurs at 1 eV, reaching 1.5% and is related to the interpolation of Driver's data, computed at rounded values in K (10 000, 20 000, 50 000 and 100 000 K).

We stress, that even well below 100 eV, the extended FPMD method is roughly one order of magnitude faster than the corresponding KSDFT calculation.

6. Conclusion

We have provided a quantitative estimation of the number of orbitals needed to reach a given level of precision at any temperature for a KSDFT calculation. We have shown that, for a fixed precision, this number increases dramatically with the temperature, making extremely time-consuming KSDFT simulations of matter at standard density and below, beyond a few tens of eVs. We have then implemented the extended FPMD method in the ABINIT software package and shown how the introduction of the homogeneous electron gas density properties allows to correct poorly converged Kohn-Sham calculations with small number of orbitals, allowing to reach keVs temperatures straightforwardly.

Acknowledgments

Vanina Recoules, Francois Soubiran and Burkhard Militzer are warmly acknowledged for stimulating discussions and for providing data and pseudo-potentials. The data on aluminum isochore that support the findings of this study are available in the Supplemental of Driver's paper [14], and other data are given in the Tables.

References

- [1] We count two electrons for one electronic state ($G=2$), also referred as orbital.
- [2] Private communication, May 2020.

- [3] Data are reported from Fig. 8 of paper [26].
- [4] Data are reported in Table I of the paper [59].
- [5] The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, CEA and other contributors, (URL <http://www.abinit.org>).
- [6] Mandy Bethkenhagen, Bastian B. L. Witte, Maximilian Schörner, Gerd Röpke, Tilo Döppner, Dominik Kraus, Siegfried H. Glenzer, Philip A. Sterne, and Ronald Redmer. Carbon ionization at gigabar pressures: An ab initio perspective on astrophysical high-density plasmas. *Phys. Rev. Research*, 2:023260, 2020.
- [7] C. Blancard and G. Faussurier. Equation of state and transport coefficients for dense plasmas. *Phys. Rev. E*, 69:016409, 2004.
- [8] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7):566–569, 1980.
- [9] Gilles Chabrier and Alexander Y. Potekhin. Equation of state of fully ionized electron-ion plasmas. *Phys. Rev. E*, 58:4941–4949, 1998.
- [10] Jean Clérouin, Philippe Arnault, Benoit-Joseph Gréa, Sébastien Guisset, Marc Vandenboomgaerde, Alexander J. White, Lee A. Collins, Joel D. Kress, and Christopher Ticknor. Static and dynamic properties of multi-ionic plasma mixtures. *Phys. Rev. E*, 101:033207, 2020.
- [11] Yael Cytter, Eran Rabani, Daniel Neuhauser, and Roi Baer. Stochastic density functional theory at finite temperatures. *Phys. Rev. B*, 97:115207, 2018.
- [12] J. F. Danel, L. Kazandjian, and G. Zérah. Equation of state of dense plasmas by ab initio simulations: Bridging the gap between quantum molecular dynamics and orbital-free molecular dynamics at high temperature. *Physics of Plasmas*, 19(12):122712, 2012.
- [13] S. X. Ding, Y. H. and Hu. First-principles equation-of-state table of beryllium based on density-functional theory calculations. *Physics of Plasmas*, 24(6):062702, 2017.
- [14] K. P. Driver, F. Soubiran, and B. Militzer. Path integral Monte Carlo simulations of warm dense aluminum. *Phys. Rev. E*, 97:063207, 2018.
- [15] Gérald Faussurier, Christophe Blancard, Philippe Cossé, and Patrick Renaudin. Equation of state, transport coefficients, and stopping power of dense plasmas from the average-atom model self-consistent approach for astrophysical and laboratory plasmas. *Physics of Plasmas*, 17(5):052707, 2010.
- [16] J.A. Gaffney, S.X. Hu, P. Arnault, A. Becker, L.X. Benedict, T.R. Boehly, P.M. Celliers, D.M. Ceperley, O. Čertík, J. Clérouin, G.W. Collins, L.A. Collins, J.-F. Danel, N. Desbiens, M.W.C. Dharma-wardana, Y.H. Ding, A. Fernandez-Pañella, M.C. Gregor, P.E. Grabowski, S. Hamel, S.B. Hansen, L. Harbour, X.T. He, D.D. Johnson, W. Kang, V.V. Karasiev, L. Kazandjian, M.D. Knudson, T. Ogitsu, C. Pierleoni, R. Piron, R. Redmer, G. Robert, D. Saumon, A. Shamp, T. Sjostrom, A.V. Smirnov, C.E. Starrett, P.A. Sterne, A. Wardlow, H.D. Whitley, B. Wilson, P. Zhang, and E. Zurek. A review of Equation-of-State Models for Inertial Confinement Fusion Materials. *High Energy Density Physics*, 28:7 – 24, 2018.
- [17] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009.
- [18] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, and J.W. Zwanziger. Abinit: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12):2582 – 2615, 2009. 40 YEARS OF CPC: A celebratory issue focused on quality software for high performance, grid and novel computing architectures.
- [19] Xavier Gonze, Bernard Amadon, Gabriel Antonius, Frédéric Arnardi, Lucas Baguet, Jean-Michel Beuken, Jordan Bieder, François Bottin, Johann Bouchet, Eric Bousquet, Nils Brouwer, Fabien Bruneval, Guillaume Brunin, Théo Cavignac, Jean-Baptiste Charraud, Wei Chen, Michel Côté, Stefaan Cottenier, Jules Denier, Grégory Geneste, Philippe Ghosez, Matteo Giantomassi, Yannick Gillet, Olivier Gingras, Donald R. Hamann, Geoffroy Hautier, Xu He, Nicole Helbig, Natalie Holzwarth, Yongchao Jia, François Jollet, William Lafargue-Dit-Hauret, Kurt Lejaeghere, Miguel A.L. Marques, Alexandre Martin, Cyril Martins, Henrique P.C. Miranda, Francesco Naccarato, Kristin Persson, Guido Petretto, Valentin Planes, Yann Pouillon, Sergei Prokhorenko, Fabio Ricci, Gian-Marco Rignanese, Aldo H. Romero, Michael Marcus Schmitt, Marc Torrent, Michiel J. [van Setten], Benoit [Van Troeye], Matthieu J. Verstraete, Gilles Zérah, and Josef W. Zwanziger. The abinitproject: Impact, environment and recent developments. *Computer Physics Communications*, 248:107042, 2020.
- [20] P.E. Grabowski, S.B. Hansen, M.S. Murillo, L.G. Stanton, F.R. Graziani, A.B. Zylstra, S.D. Baalrud, P. Arnault, A.D. Baczewski, L.X. Benedict, C. Blancard, O. Čertík, J. Clérouin, L.A. Collins, S. Copeland, A.A. Correa, J. Dai, J. Daligault, M.P. Desjarlais, M.W.C. Dharma-wardana, G. Faussurier, J. Haack, T. Haxhimali, A. Hayes-Sterbenz, Y. Hou, S.X. Hu, D. Jensen, G. Jungman, G. Kagan, D. Kang, J.D. Kress, Q. Ma, M. Marciantie, E. Meyer, R.E. Rudd, D. Saumon, L. Shulenburger, R.L. Singleton, T. Sjostrom, L.J. Stanek, C.E. Starrett, C. Ticknor, S. Valaitis, J. Venzke, and A. White. Review of the first charged-particle transport coefficient comparison workshop. *High Energy Density Physics*, 37:100905, 2020.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [22] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, and G.E. Matthews. A projector augmented wave (paw) code for electronic structure calculations, part i: atompaw for generating atom-centered functions. *Computer Physics Communications*, 135(3):329 – 347, 2001.
- [23] S. X. Hu, V. V. Karasiev, V. Recoules, P. M. Nilson, N. Brouwer, and M. Torrent. Interspecies radiative transition in warm and superdense plasma mixtures. *Nature Communications*, 11:1989, 2020.
- [24] V. V. Karasiev and S. B. Trickey. Issues and challenges in orbital-free density functional calculations. *Computer Physics Communications Physics Communications*, 183:2519–2527, 2012.
- [25] Valentin V. Karasiev, Debajit Chakraborty, Olga A. Shukruto, and S. B. Trickey. Nonempirical generalized gradient approximation free-energy functional for orbital-free simulations. *Phys. Rev. B*, 88:161108, 2013.
- [26] Valentin V. Karasiev, Travis Sjostrom, and S. B. Trickey. Comparison of density functional approximations and the finite-temperature hartree-fock approximation in warm dense lithium. *Phys. Rev. E*, 86:056704, 2012.
- [27] W. Kohn. Density functional and density matrix method scaling

- linearly with the number of atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 76:3168–3171, 1996.
- [28] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation. *Phys. Rev. A*, 140:1133, 1965.
- [29] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15 – 50, 1996.
- [30] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558–561, 1993.
- [31] F. Lambert, J. Clérouin, J.-F. Danel, L. Kazandjian, and S. Mazevet. *Properties of Hot and Dense Matter by Orbital-Free Molecular Dynamics*, volume 6 of *Recent Advances in Computational Chemistry*, pages 165–201. World Scientific, Singapore, 2013.
- [32] F. Lambert, J. Clérouin, S. Mazevet, and D. Gilles. Properties of Hot Dense Plasmas by Orbital-Free Molecular Dynamics. *Contributions to Plasma Physics*, 47:272–280, 2007.
- [33] F. Lambert, V. Recoules, A. Decoster, J. Clérouin, and M. Desjarlais. On the transport coefficients of hydrogen in the inertial confinement fusion regime. *Physics of Plasmas*, 18:056306, 2011.
- [34] K. Luo, V. V. Karasiev, and S. B. Trickey. Towards accurate orbital-free simulations: A generalized gradient approximation for the noninteracting free energy density functional. *Phys. Rev. B*, 101:075116, 2020.
- [35] S. Mazevet, F. Lambert, F. Bottin, G. Zérah, and J. Clérouin. Ab initio molecular dynamics simulations of dense boron plasmas up to the semiclassical thomas-fermi regime. *Phys. Rev. E*, 75:056404, 2007.
- [36] N. David Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 137:A1441–A1443, 1965.
- [37] Burkhard Militzer and Kevin P. Driver. Development of Path Integral Monte Carlo Simulations with Localized Nodal Surfaces for Second-Row Elements. *Phys. Rev. Lett.*, 115:176403, Oct 2015.
- [38] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [39] F. Perrot and M. W. C. Dharma-Wardana. Equation of state and transport properties of an interacting multispecies plasma: Application to a multiply ionized al plasma. *Phys. Rev. E*, 62:5352, 1995.
- [40] E. L. Pollock and D. M. Ceperley. Simulation of quantum many-body systems by path-integral methods. *Phys. Rev. B*, 30:2555–2568, 1984.
- [41] E. Prodan and W. Kohn. Nearsightedness of electronic matter. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(33):11635–11638, 2005.
- [42] V. Recoules, F. Lambert, A. Decoster, B. Canaud, and J. Clérouin. Ab initio determination of thermal conductivity of dense hydrogen plasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 102:075002, 2009.
- [43] Daniel Sheppard, Joel D. Kress, Scott Crockett, Lee A. Collins, and Michael P. Desjarlais. Combining Kohn-Sham and orbital-free density-functional theory for hugoniot calculations to extreme pressures. *Phys. Rev. E*, 90:063314, 2014.
- [44] Travis Sjoström and Scott Crockett. Orbital-free extension to kohn-sham density functional theory equation of state calculations: Application to silicon dioxide. *Phys. Rev. B*, 92:115104, Sep 2015.
- [45] Travis Sjoström and Scott Crockett. Orbital-free extension to kohn-sham density functional theory equation of state calculations: Application to silicon dioxide. *Phys. Rev. B*, 92:115104, 2015.
- [46] Travis Sjoström, Scott Crockett, and Sven Rudin. Multiphase aluminum equations of state via density functional theory. *Phys. Rev. B*, 94:144101, 2016.
- [47] Travis Sjoström and Jérôme Daligault. Nonlocal orbital-free noninteracting free-energy functional for warm dense matter. *Phys. Rev. B*, 88:195103, Nov 2013.
- [48] Travis Sjoström and Jérôme Daligault. Nonlocal orbital-free noninteracting free-energy functional for warm dense matter. *Phys. Rev. B*, 88:195103, 2013.
- [49] Travis Sjoström and Jérôme Daligault. Fast and accurate quantum molecular dynamics of dense plasmas across temperature regimes. *Phys. Rev. Lett.*, 113:155006, 2014.
- [50] Travis Sjoström and Jérôme Daligault. Ionic and electronic transport properties in dense plasmas by orbital-free density functional theory. *Phys. Rev. E*, 92:063304, 2015.
- [51] François Soubiran, Felipe González-Cataldo, Kevin P. Driver, Shuai Zhang, and Burkhard Militzer. Magnesium oxide at extreme temperatures and pressures studied with first-principles simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 151(21):214104, 2019.
- [52] C. E. Starrett. Thomas-fermi simulations of dense plasmas without pseudo-potentials. *Phys. Rev. E*, 96:013206, 2017.
- [53] C. E. Starrett and D. Saumon. Equation of state of dense plasmas with pseudoatom molecular dynamics. *Phys. Rev. E*, 93:063206, Jun 2016.
- [54] P. A. Sterne, S. B. Hansen, B. G. Wilson, and W. A. Isaacs. Equation of state, occupation probabilities and conductivities in the average atom Purgatorio code. *High Energy Density Physics*, 3:278–282, 2007.
- [55] Phanish Suryanarayana, Phanisri P. Pratapa, Abhiraj Sharma, and John E. Pask. SQDFT: Spectral Quadrature method for large-scale parallel O(N) Kohn-Sham calculations at high temperature. *Computer Physics Communications*, 224:288 – 298, 2018.
- [56] Christopher Ticknor, Joel D. Kress, Lee A. Collins, Jean Clérouin, Philippe Arnault, and Alain Decoster. Transport properties of an asymmetric mixture in the dense plasma regime. *Phys. Rev. E*, 93:063208, 2016.
- [57] A. J. White and L. A. Collins. Fast and Universal Kohn-Sham Density Functional Theory Algorithm for Warm Dense Matter to Hot Dense Plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 125:055002, 2020.
- [58] Alexander J. White, Lee A. Collins, Joel D. Kress, Christopher Ticknor, Jean Clérouin, Philippe Arnault, and Nicolas Desbiens. Correlation and transport properties for mixtures at constant pressure and temperature. *Phys. Rev. E*, 95:063202, 2017.
- [59] Shen Zhang, Hongwei Wang, Wei Kang, Ping Zhang, and X. T. He. Extended application of Kohn-Sham first-principles molecular dynamics method with plane wave approximation at high energy—from cold materials to hot dense plasmas. *Physics of Plasmas*, 23(4):042707, 2016.
- [60] Shuai Zhang, Kevin P. Driver, F. Soubiran, and Burkhard Militzer. First-principles equation of state and shock compression predictions of warm dense hydrocarbons. *Phys. Rev. E*, 96:013204, 2017.

Extended first-principles molecular dynamics model for high temperature simulations in the ABINIT code: application to warm dense aluminum

A. Blanchet^{a,b,*}, J. Clérouin^{a,b}, M. Torrent^{a,b}, F. Soubiran^a

^aCEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

^bUniversité Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière sous conditions extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France

Abstract

The extended first-principles molecular dynamics (Extended FPMD) model introduced by Zhang et al. [Physics of Plasmas, 23, 042707 (2016)], based on an analytical single plane wave description of electronic orbitals for high energy electrons, has been implemented within the *ab initio* DFT software package ABINIT and is now available. This model allows quantum simulations to be done smoothly on the full range of temperatures from cold condensed matter to hot dense plasmas passing through the warm dense matter regime which was currently not possible within the same *ab initio* model due to numerical limitations. In addition to presenting a brief theoretical background of the Zhang et al. method, we propose some improvements to the model. We then present the details of the implementation, and finally offer an application to the aluminum simulations for multiple densities, from room temperature to hot (thousands of eVs) temperature ranges, with a resulting Hugoniot equation of state that we compare with other methods.

Keywords: density functional theory, Extended FPMD, warm dense matter, high temperature, dense plasma, equations of state

1. Introduction

Simulations of materials, from standard to plasma conditions are now routinely accomplished by software packages such as ABINIT [9] that solve the density functional theory through the Kohn-Sham *ansatz* (KSDFT)[18]. This approach introduces mono electronic orbitals that are solutions of the Schrödinger equation in an effective potential. At finite temperature, orbitals are populated according to the Fermi-Dirac (FD) distribution, whose shape is determined by the degeneracy parameter θ , ratio of the temperature to the Fermi temperature given by (4). Let us recall that the Fermi temperature increases with compression, scaling as $n_e^{2/3}$, where n_e is the electronic density. Usually, for dense systems where $\theta \approx 0$ (high degeneracy), the Fermi distribution reduces to a step function at the Fermi energy. For example, aluminum under standard conditions is highly degenerated, with a Fermi energy of the order of 10 eV (11.7 eV, see e.g. [2]). In most situations the zero temperature approximation is good enough, requiring a minimum number of

orbitals per atom ($N_o = N_v/2$, where N_v is the number of valence electrons as defined in the atomic data set including the pseudopotential). Things are very different when we consider temperatures equal or higher than the Fermi temperature ($\theta \gtrsim 1$). The Fermi-Dirac distribution flattens and goes to infinity with very low occupation levels. Dealing with a finite number of orbitals, the FD distribution must be cut at a finite energy corresponding to some occupation level. This last level occupancy (LLO) is related to the total number of orbitals and is directly affecting the precision. In a previous paper [3], we found that a LLO of 10^{-4} is required to get a precision better than 1% for thermodynamic quantities. This leads to very large numbers of orbitals as the temperature rises. For example, in the case of aluminum, taking into account 11 valence electrons per atom, a LLO of 10^{-4} corresponds to 6, 9, 52 and 813 orbitals per aluminum atom at standard density (2.7 g/cm^3) for respectively 0.1, 1, 10 and 100 eV. As computer time for KSDFT codes approximately scales as the cube of the number of orbitals, one is faced with an *orbital wall* at high temperature, making KSDFT simulations simply intractable beyond tens or hundred of eVs, depending on the compression. Despite these difficulties, calculations in the warm dense matter (WDM) regime (at a few eV) are multiplying in

*Corresponding author.

E-mail address: augustin.blanchet@cea.fr

Full postal address: CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

Published version: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108215>

the Rostock group [12, 11], in the US National laboratories [19] and more recently in China [26]. Among the highest temperatures achieved in a conventional KSDFD calculation, we can mention those reached in the context of the evaluation of the thermal conductivity of hydrogen performed by V. Recoules et al. with temperatures of a few hundred of eVs [24]. In this case the *orbital wall* problem is circumvented by the extremely high densities considered (40-160 g/cm³).

Among the various ways to go around this *orbital wall* (see references in [3]), the Extended FPMD introduced by Zhang et al. [27], is well adapted to software environments such as ABINIT. In this approach, high energy orbitals are replaced by an analytical treatment, allowing for very high temperature simulations, while keeping enough orbitals to capture electronic features.

In this paper, we describe the implementation of the Extended FPMD method in the ABINIT software package which is available with the release of ABINIT v9.6. We first show how, in the plane wave expansion, high energy components are dominated by the free electron gas kinetic energy with a shift in energy. In the second part we describe our strategy to evaluate this shift in energy, and we detail our improvements to the evaluation of the induced contributions to the physical quantities compared to the Zhang et al. model. The next section describes the necessary input variables to activate the method. We end up with a test calculation on a single high temperature state and a more extensive calculation of the equation of state of aluminum, validated through a Hugoniot comparison with recent results [5].

In the following, atomic units are used ($\hbar = m_e = a_B = 1$). $\beta = (k_B T)^{-1}$ with T the electronic temperature, μ the chemical potential, N_c the band cutoff and Ω the volume of the primitive cell. The entropy is dimensionless, which means we call S the Boltzmann entropy divided by k_B .

All ABINIT calculations for aluminum are performed within the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional [23]. This choice can be further improved by using temperature dependent xc functionals [15] [17]. We used the projector augmented-wave (PAW) method with the pseudo-potentials provided by the `atompaw` program [13] to design specific pseudo-potentials either with a frozen 1s core for the lower temperatures or with all electrons in the valence for the higher temperatures. For each temperature, a convergence calculation was made to optimize the cutoff energy, which was varied from 20 Ha at low temperature to 100 Ha for all electrons calculations. Similarly, the cutoff radius was set to 1.6 Bohr, but lowered up to 1 Bohr at high temperature, to avoid PAW spheres overlapping.

2. Theoretical aspects

The Extended FPMD model is based on the observation that, beyond some energy, the density of states (DOS) of a hot system is close to that of a Fermi gas (FG), with an energy shift U_0 to be determined

$$D(\epsilon) = \frac{\sqrt{2}\Omega}{\pi^2} \sqrt{\epsilon - U_0}. \quad (1)$$

In other words, discrete states at low energy are combined to a continuum at high energy. This suggests to split the computation of quantities of interest into two contributions: a discrete summation and an integral on the DOS. This is the path followed by Zhang et al.. In this paper we propose a slightly different presentation, in which we introduce explicitly kinetic contributions through the plane wave expansion. This description is not meant to be better than Zhang et al. description, but provides a more consistent presentation and allows for further developments more easily. We first introduce the plane wave decomposition used in plane wave codes such as ABINIT.

2.1. Plane wave expansion of orbitals

Codes solving the DFT Euler equations through the Kohn-Sham *ansatz* introduce a set of independent elec-

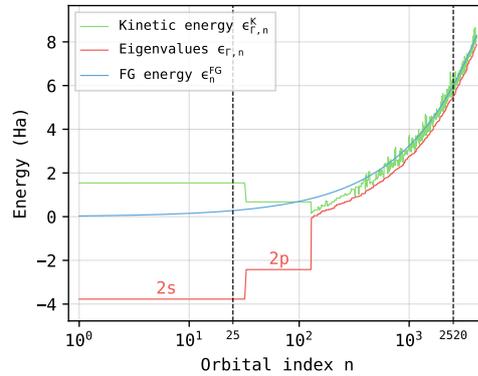


Figure 1: Energy versus index of orbitals for a 32 aluminum atoms system at standard solid density (2.7 g/cm³) arranged on a face centered crystal (FCC) and with electrons at a temperature of 20 eV. Eigenvalues $\epsilon_{\Gamma,n}$ are shown in red, kinetic energies $\epsilon_{\Gamma,n}^K$ of the KS orbitals in green, and Fermi gas energies ϵ_n^{FG} in blue. Vertical dashed black lines signals the location of the two orbitals considered in the next section

tronic orbitals of increasing energy in an effective potential [22]. In plane wave based codes, these orbitals are Bloch states and decomposed as

$$\Psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}, n \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2)$$

where $C_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G})$ are the plane wave coefficients and \mathbf{k} the reciprocal vectors sampling the Brillouin zone. These plane waves are distributed on the reciprocal space grid according to the band index. The eigenvalues of the Schrödinger equation give the energy of each orbital and the kinetic energy $\epsilon_{\mathbf{k},n}^K$ is straightforwardly obtained

$$\epsilon_{\mathbf{k},n}^K = \frac{1}{2} \langle \mathbf{k}, n | \nabla^\dagger \nabla | \mathbf{k}, n \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}} |C_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G})|^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2. \quad (3)$$

2.2. High energy orbitals

To illustrate the behavior of high energy orbitals in the plane wave expansion, we performed a static calculation of a 32 aluminum atoms system at standard solid density (2.7 g/cm^3) arranged on a face centered cubic (FCC) lattice and with electrons at a temperature of 20 eV. Fig. 1 displays the energy of each band at the Γ point. To get a minimum electronic occupation of 10^{-5} we used up to 4096 orbitals, while 176 are enough at zero temperature ($32/2 \times 11$, with 11 valence electrons per atom). For each orbital, indexed from 1 to 4096, we report the eigenvalues in red, the kinetic energy in green, and the Fermi gas energy in blue, given by

$$\epsilon_n^{\text{FG}} = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi^2 n_e}{\Omega} \right)^{2/3} = \frac{1}{2} \left(\frac{6\pi^2 n}{\Omega} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

where n is the index of accessible orbitals by the n_e electrons involved in the system ($n = n_e/2$) in a volume Ω .

The first 32 (doubly occupied) orbitals correspond to the fully occupied (electronic occupation 1.967) $2s$ states since the $1s$ states are frozen around the nucleus in our atomic dataset. The energy -3.77 Ha corresponds to the $2s$ state in a periodic system. The next 96 orbitals, up to orbital 138, are the $2p$ orbitals, with an energy of -2.56 Ha, and are also almost fully occupied. The next $3s$ and $3p$ orbitals are partially occupied (from 0.5 to 0.3) as well as the next $3d$, $4s$ etc. Higher orbitals are less and less populated according to the Fermi-Dirac distribution. After index 200, the kinetic energy of the Kohn-Sham orbitals follows the Fermi gas energy.

Fig. 1 thus appears divided in two regions. On the left, we observe discrete atomic and almost fully populated states and on the right a continuous variation of the energy of states with a vanishing occupation. To illustrate this behavior we chose two orbitals marked with vertical black dashed lines: orbital #25, for a fully localized and fully occupied $2s$ state, and orbital #2520 for a fully delocalized and nearly empty state (electronic occupation 10^{-5}).

Fig. 2 shows the corresponding plane wave decomposition for orbitals #25 on the left side, and #2520 on the right side. Plane wave coefficients are represented in the reciprocal lattice by dots inside the cutoff radius in the reciprocal space plane $z = 0$, with darkness proportional to the intensity. Orbital #25 involves a large number of coefficients of various intensities. At contrast, for orbital #2520, the only significant coefficients are those whose modulus is close to the kinetic energy, corresponding to the green dotted circle (sphere in the whole reciprocal space), close to the Fermi gas energy. In other words, plane waves with an energy close to the Fermi gas energy are selected for high energy orbitals in the plane wave decomposition. Even if the electronic occupation of these orbitals is very low (10^{-2} to 10^{-5} in our case), they are crucial to get converged results.

For high-index orbitals, the eigenvalues can be expressed independently of the material as

$$\epsilon_{\mathbf{k},n} = \langle \mathbf{k}, n | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{eff}} \right) | \mathbf{k}, n \rangle = \epsilon_{\mathbf{k},n}^K + U_0, \quad (5)$$

where U_0 is a constant to be determined, which is clearly negative in the case of Fig. 1.

High energy orbitals are therefore highly predictable as they are almost described by a unique plane wave with nearly the same energy. The next section will treat the connection between high energy orbitals and the non-interacting electrons analytical model also known as the Fermi gas [6].

2.3. Evaluation of the energy shift factor

The energy shift U_0 comes from the fact that an effective potential is still acting on electrons even for high energy orbitals. More precisely, in the pseudopotential formalism, the Kohn-Sham eigenvalues are practically written as

$$\epsilon_{\mathbf{k},n} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k},n}^*(\mathbf{r}) \nabla^\dagger \nabla \Psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) + \iint d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \Psi_{\mathbf{k},n}^*(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | \hat{V}_{\text{eff}} | \mathbf{r}' \rangle \Psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}'), \quad (6)$$

where $\hat{V}_{\text{eff}} = \hat{V}_{\text{H}} + \hat{V}_{\text{xc}} + \hat{V}_{\text{local}} + \hat{V}_{\text{nonlocal}}$ is an effective potential acting on the independent Kohn-Sham orbitals. \hat{V}_{H} and \hat{V}_{xc} are the usual Hartree and exchange-correlation contributions. The electron-ion interaction is described by a pseudo-potential with a local and a non-local part.

Evaluating the energy shift for high energy orbitals comes down to evaluating the last term in Eq. (6). A way to evaluate U_0 , introduced by Zhang et al. [27], is to average the difference between eigenvalues and kinetic

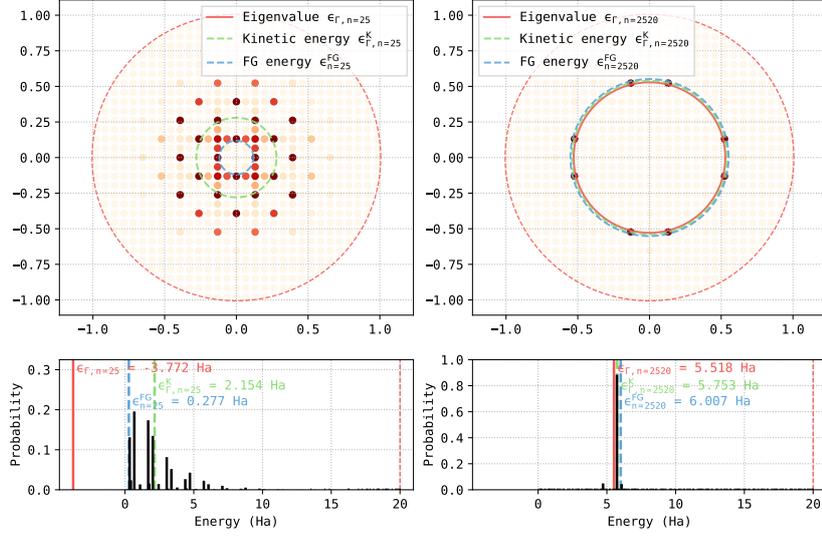


Figure 2: Plane wave coefficients of orbitals on the reciprocal space plane $z = 0$, for the same calculation of 32 aluminum atoms shown in Fig. 1. Dominant coefficients are represented with dark red opaque color. The left plot shows the coefficients corresponding to a low energy wave function, namely the band #25 of our 32 aluminum atom system. The right plot corresponds to a higher energy band, namely the band #2520. Bottom plots represent the square of these coefficients vs plane wave energies where data is integrated through all reciprocal space. Red dashed line represents the cutoff energy.

energy over the last states considered as free states. An average value is computed in order to increase the stability of the estimation, as the kinetic energy fluctuates over bands. This is due to the discrete nature of the plane wave basis set. As the band and kinetic energies still depend on \mathbf{k} -points at this stage, the mean energy shift factor takes the following form

$$U_0^K = \frac{1}{\Delta N} \sum_{n=(N_c-\Delta N)}^{N_c} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},n}^K), \quad (7)$$

where ΔN is the number of states we are using to make the average, N_c is the last explicit band, which is generally an input value of DFT softwares, and $\omega_{\mathbf{k}}$ is the \mathbf{k} -point weight.

An alternative prescription is obtained by replacing the kinetic energy $\epsilon_{\mathbf{k},n}^K$ by the Fermi energy ϵ_n^{FG}

$$U_0^{FG} = \frac{1}{\Delta N} \sum_{n=(N_c-\Delta N)}^{N_c} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_n^{FG}). \quad (8)$$

In the two previous definitions, we need the additional input variable ΔN , which is a material dependent quantity; systems with heavier atoms will need more bands to properly evaluate the energy shift factor than lightweight systems like the aluminum ($Z=13$) in the present case.

To further improve the description we suggest a more fundamental way to evaluate the energy shift factor U_0 .

Starting from Eq. (6), we neglect the non-local part of the potential compared to the kinetic part at high energy, and we evaluate U_0 by integrating the Kohn-Sham effective potential $V_{\text{eff}}^{\text{KS}}$ over the whole volume self-consistently

$$U_0 = \frac{1}{\Omega} \int d^3\mathbf{r} V_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Note that definitions (7) and (8) involve an average over ΔN bands when definition (9) provides a *one shot* definition, averaged over the whole space. In our code we use this method as the default one. We detail the implementation of the shift factor evaluation in Appendix E. The differences between these three definitions are discussed in the next subsection.

2.4. Error estimation

Figure 3 shows the evolution of the differences $\Delta\epsilon^K = \epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_{\mathbf{k},n}^K$ (green solid line) and $\Delta\epsilon^{FG} = \epsilon_{\mathbf{k},n} - \epsilon_n^{FG}$ (blue solid line) versus the index of the orbital. We observe that, beyond an index of 138 (see Fig. 1), $\Delta\epsilon^K$ and $\Delta\epsilon^{FG}$ oscillate around a constant value with more amplitude for the former. Averaging over the ΔN orbitals yields the shift factors U_0^K and U_0^{FG} . A third estimation corresponding to Eq. (9), which does not depend on the orbitals, is represented by an horizontal solid line. Its value, $U_0 = -0.392$ is close to the kinetic estimation $U_0^K = -0.379$ (dot dashed line) but slightly different

from the Fermi gas estimation $U_0^{\text{FG}} = -0.456$ (dashed line). In the implementation, all definitions of the shift factor are considered, leaving the choice to the user, even if we strongly suggest the last way to evaluate U_0 with the equation (9).

To estimate the error of the model we compute the relative difference between the shifted Fermi gas energy and eigenvalues at highest computed band N_c (U_0 is evaluated with equation (9)):

$$\delta^{\text{FG}} = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \left| \frac{\epsilon_{\mathbf{k}, N_c} - \epsilon_{N_c}^{\text{FG}} - U_0}{\epsilon_{\mathbf{k}, N_c}} \right|. \quad (10)$$

A large error means that the band cutoff N_c is too low and that we are not in the Fermi gas regime yet. In that case, the number of bands to be explicitly computed must be increased.

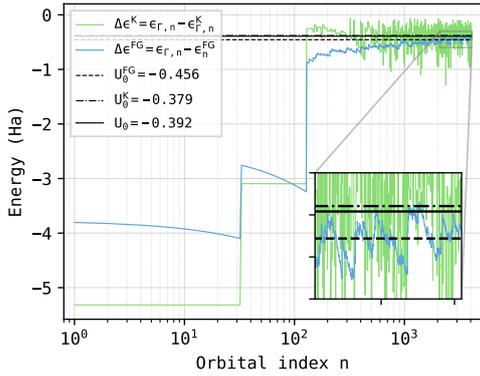


Figure 3: Difference between the eigenvalues $\epsilon_{r,n}^{\text{K}}$ and the kinetic energy $\epsilon_{r,n}^{\text{K}}$ (solid green line), and between the eigenvalues $\epsilon_{r,n}^{\text{K}}$ and the Fermi gas energy $\epsilon_{r,n}^{\text{FG}}$ (solid blue line). The horizontal black lines are the evaluation of U_0 with $V_{\text{eff}}^{\text{KS}}$ space averaged (solid line), U_0^{FG} (dashed line), and U_0^{K} (dash-dotted line).

By testing different systems at different temperatures, we found that an error below 10% ensures an error on all other physical quantities (pressure, kinetic and free energy, chemical potential) of the order of 1% compared to a fully converged computation. Note that the last level occupancy (LLO) is not a relevant indicator of the band cutoff quality because it depends directly on the temperature. A band cutoff involving a LLO of 10^{-2} can be relevant for a system with $T=2$ keV but is inadequate for a system at $T=300$ K.

3. Plane wave contributions

In this section we detail high energy contributions that must be added to the usual KS contributions. Compared to the original paper, we introduce two modifications:

- Instead of using the density of states in the definition of thermodynamic quantities, we directly select single plane waves by their index in the plane wave expansion. We thus define a cutoff index N_c that counts the number of KS orbitals beyond which plane waves are used. This number is expected to be much smaller than the number of orbitals for a conventional KS calculation, particularly at high temperature.
- To allow to keep an analytical treatment of single plane-waves in the KS formalism, and also to pave the way for future developments, we introduce a gaussian wavepacket of width σ centered on the corresponding Fermi energy. This formulation allows to retrieve the usual formulations of the Fermi gas at vanishing σ . It is detailed in Appendix A.

3.1. Kinetic energy

At the limit of vanishing σ , the usual formulations are recovered for the Fermi gas. We recall that summations are made on index, not on the energies. For the kinetic energy we have (see Appendix B for more details)

$$E_K^{\text{FG}} = 2 \int_{N_c}^{\infty} dn f_n \epsilon_n^{\text{FG}}, \quad (11)$$

where $f_n = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_n^{\text{FG}} + U_0 - \mu)} + 1}$ is the shifted Fermi-Dirac distribution, μ the chemical potential, and ϵ_n^{FG} is given by Eq. (4). Replacing in Eq. (11) we get

$$E_K^{\text{FG}} = 2 \int_{N_c}^{\infty} dn \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{6\pi^2}{\Omega} n \right)^{2/3}}{e^{\beta \left(\frac{1}{2} \left(\frac{6\pi^2}{\Omega} n \right)^{2/3} + U_0 - \mu \right)} + 1}$$

We define

$$\begin{aligned} \tilde{n} &\equiv \frac{\beta}{2} \left(\frac{6\pi^2}{\Omega} n \right)^{2/3} & n &= \frac{\Omega}{6\pi^2} \left(\frac{2\tilde{n}}{\beta} \right)^{3/2} \\ dn &= \frac{\Omega}{6\pi^2} \left(\frac{2}{\beta} \right)^{3/2} \frac{3}{2} \tilde{n}^{1/2} d\tilde{n} & \tilde{N}_c &= \frac{\beta}{2} \left(\frac{6\pi^2}{\Omega} N_c \right)^{2/3} \\ \gamma &:= \beta(\mu - U_0). \end{aligned}$$

The kinetic contribution becomes

$$E_K^{\text{FG}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\Omega}{\beta^{5/2}} \int_{\tilde{N}_c}^{\infty} d\tilde{n} \frac{\tilde{n}^{3/2}}{e^{\tilde{n} - \gamma} + 1}, \quad (12)$$

where we recognize an incomplete Fermi-Dirac integral of order 3/2. Using $\mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma, \tilde{N}_c) = \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma, \beta\epsilon_{N_c}^{\text{FG}})$, we get

$$E_K^{\text{FG}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\Omega}{\beta^{5/2}} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma, \beta\epsilon_{N_c}^{\text{FG}}). \quad (13)$$

Useful analytic approximations of the incomplete Fermi-Dirac integrals are given in [8] and [16].

3.2. Number of electrons

Similarly to the energy calculation, the number of electrons reads

$$N_e^{\text{FG}} = 2 \int_{N_c}^{\infty} dn f_n = 2 \int_{N_c}^{\infty} \frac{dn}{e^{\beta(\epsilon_n^{\text{FG}} + U_0 - \mu)} + 1}. \quad (14)$$

With the same variable changes as in 3.1, we get the expression of the contribution of the Fermi gas to the number of electrons

$$N_e^{\text{FG}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\Omega}{\beta^{3/2}} \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\gamma, \beta\epsilon_{N_c}^{\text{FG}}). \quad (15)$$

This formulation involves now the 1/2 incomplete Fermi-Dirac integral with a pre-factor $\beta^{-3/2}$. This expression is much more precise and efficient than the numerical integration used in Ref. [27].

3.3. Pressure

The expression of the stress tensor is also modified due to the kinetic energy contribution from band index above N_c ,

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{K}} = \frac{1}{\Omega} \left. \frac{\partial E^{\text{K}}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\epsilon=0}. \quad (16)$$

The contribution of the Fermi gas $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}}$ is deduced from (A.1):

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}} = \frac{2}{\Omega} \sum_{n=N_c}^{\infty} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \partial_{\alpha} \partial_{\beta} | \tilde{\Psi}_n \rangle = -\frac{2}{3\Omega} \delta_{\alpha\beta} E_K^{\text{FG}} \quad (17)$$

The details of the demonstration are shown in Appendix C. The correction on the electronic pressure will automatically follow as it is proportional to the trace of the stress tensor $P = -\sigma_{ii}/3$, and is obviously computed after we have added the Fermi gas contributions to the stresses.

3.4. Entropy

The Fermi gas contribution to the entropy can be deduced straightforwardly from the general formulation of the electronic entropy, integrating from N_c to infinity

$$S^{\text{FG}} = -2 \int_{N_c}^{\infty} dn \{f_n \ln(f_n) + (1 - f_n) \ln(1 - f_n)\}. \quad (18)$$

In practice, a numerical Simpson integration is made until the Fermi distribution is less than a defined threshold above which the remaining contributions are negligible as Zhang et al. did in their implementation. There is however a setback on this way to evaluate it. The higher the temperature, the more difficult is a numerical evaluation of the entropy improper integral. We measured an estimation time of more than 45 seconds for a system with $T=50$ keV at each electronic step on an Intel Broadwell architecture core, asking for a threshold of 10^{-13} with a band step of 1. We propose a faster way to evaluate the Fermi gas contribution to the entropy based on the work of Bludman and Van Riper [4]. They propose to write the entropy of the full Fermi gas from the electronic pressure

$$S = \frac{\Omega}{k_B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mu}. \quad (19)$$

We rewrite the entropy using an analytical form of the full Fermi gas entropy from which we remove the part between band 0 to N_c where electrons are not following Fermi gas (see Appendix D for details)

$$S^{\text{FG}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \Omega \beta^{-3/2} \left\{ \frac{5}{3} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma) - \gamma \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\gamma) \right\} + 2 \int_0^{N_c} dn \{f_n \ln(f_n) + (1 - f_n) \ln(1 - f_n)\}. \quad (20)$$

The integral is still computed numerically with Simpson's rule, but this time the interval is bounded, and does not depend on the temperature, but only on the band cut N_c (typically, $N_c \lesssim 5000$). The time spent to evaluate the entropy contribution with (20) is about 10^{-5} seconds by electronic step for the test system detailed previously, which is a drastic improvement. Details on the implementation are presented in Appendix H.

3.5. Density

The contribution to the pseudo electron density $\tilde{n}(\mathbf{r})$ is also straightforwardly deduced from the fact that we impose the orbitals' shape (see A.1). For each wave function, electrons are propagating equally in all directions

of space. The probability density $|\Psi_n(\mathbf{r})|^2$ in the Fermi gas regime reduces to a factor of $1/\Omega$

$$\tilde{n}(\mathbf{r})^{\text{FG}} = 2 \int_{N_c}^{\infty} dn f_n |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 = \frac{2}{\Omega} \int_{N_c}^{\infty} dn f_n. \quad (21)$$

Using (15), this leads to (15)

$$\tilde{n}(\mathbf{r})^{\text{FG}} = \frac{1}{\Omega} N_e^{\text{FG}}. \quad (22)$$

As Zhang et al. justified in their paper, the Hellman-Feynman forces [10, 7] are computed taking the limit of finite differences of energy for infinitesimally small atomic displacements at converged orbitals. As we are correcting the total energy before their evaluation, there is no additional contribution to forces from the Fermi gas. Zhang et al. also justified that PAW contributions were not needed in the Extended FPMD model.

All contributions directly or implicitly impacting energy and stress tensor have been derived in this section. We now turn to the implementation details.

4. Implementation and usage

4.1. *extfpmd_type* object

In the code structure, the implementation of the Extended FPMD method in `ABINIT` requires modifications at the same level as the occupation module `m_occ` which mainly computes the chemical potential. We introduce an object of type `extfpmd_type` which contains all quantities needed to take into account the Ext. FPMD model:

- `version`: If present in the input file, the input variable `useextfpmd` sets the `version`. It can take 3 values:
 - 1 (Default), the code will go through the default way to evaluate the contributions, evaluating U_0 with (9), and computing the contributions with integrals directly over band number n .
 - 2, the code will evaluate U_0 with (8), and will also compute the contributions with integrals directly over band number.
 - 3, the code will emulate Zhang et al. implementation except that it will compute contributions to the number of electrons, energy, entropy and stresses with Fermi-Dirac integrals instead of making numerical integrals. Furthermore, the code will evaluate U_0 with (7).

- `nband`: Number of bands effectively computed with the full plane wave basis set, noted N_c in equations.
- `nbcut`: Number of bands at cut. This variable is used only when `version` is 2 or 3. Referenced as ΔN in (7) and (8): Number of states used to make the average to determine U_0^K and U_0^{FG} . Default value is 25. Definable with the optional input variable `nbcut`. This is not needed when U_0 is evaluated with (9).
- `e_kin`: Kinetic energy contribution (13).
- `edc_kin`: Double counting term of kinetic energy contribution.
- `entropy`: Entropy contribution (20).
- `nelect`: Contribution to the number of electrons (15).
- `shiftfactor`: U_0 energy shift factor (9), (8), (7).

Procedures computing the different contributions are clearly defined in the module: `compute_e_kinetic`, `compute_entropy`, `compute_nelect`, `compute_shiftfactor`. It also contains utility functions to compute the complete and incomplete Fermi-Dirac integrals approximations (`dip12`, `djp12`, `dip32`, `djp32`), the value of each ϵ_n^{FG} (`extfpmd_e_fg`) or the free electron density of states, using `version 3` (`extfpmd_dos`).

4.2. Initialization

The initialization of the `extfpmd_type` object is triggered by the input variable `useextfpmd` detailed in the previous section. The initialization of the object is done in the main driver (`gstate` routine), before the SCF cycle. This allows us to restart a calculation from previous orbitals.

4.3. Computing Fermi gas contributions

The evaluation of the contributions is done at each iteration of the SCF cycle as the value of U_0 changes at each iteration. The computation of the energy shift factor is done in the `m_vtorho` module as soon as the eigenvalues and the potential are known. The details of the implementation of (9) are given in Appendix E.

The way the chemical potential is estimated in `ABINIT` implies that we need to make a change when the last orbital is not empty. Indeed the code will formally get the chemical potential with the bisection method, considering that all electrons are located in the bands from $n = 0$ to $n = N_c$. In order for this estimation to be true in our formulation, we correct the total number of electrons by adding the contribution to the number of electrons in the Fermi gas (15) (details in Appendix F).

Table 1: Free energy, entropy and electronic pressure for aluminum in a cold FCC lattice at standard density with hot electrons at 408 eV (see Table 2 of Zhang’s paper [27]).

	N_c	Cutoff E. (Ha)	μ (Ha)	E (Ha)	-TS (Ha)	P (Mbar)	CPU time (hours)
KSDFT [27]	5000	150.00	-64.38	-1,096.55	-1,201.13	412.31	347.55
Ext. FPMD	500	100.00	-64.48	-1,097.72	-1,207.50	420.87	6.19

4.4. Usage

An Ext. FPMD calculation is the same as a conventional KSDFT calculation, but with a much smaller number of orbitals than would be required for an accurate calculation. The choice of the number of orbitals depends on the variable $\theta = T/T_F$. For $\theta \rightarrow 0$ one must keep the same number of orbitals as a conventional KSDFT calculation, close to $N_{at}N_v/2$. In our previous work [3], we introduced a simple formula (given in Appendix I) giving an estimation of the needed number of orbitals N_0 to ensure a LLO of 10^{-5} . A good way to find the ideal band cut value of the Ext. FPMD model is to take one fifth to one tenth of N_0 and to be careful not to exceed the 10% model error (10) by watching the standard output file.

- New input parameters:
There is essentially one variable to be set in the input file `useextfpmd 1`.
- Parameters:
The number of bands `nband` can be reduced, as well as the plane wave cut-offs `ecut` and `pawecutdg`.
- Pseudopotentials:
To explore very high temperatures, it is mandatory to use small core PAW datasets. At lower temperatures, it is possible to use pseudopotentials with less active electrons, but shifts in the total energy and pressure must be accounted for in the Hugoniot construction.
- NetCDF output variables:
Variables of the Ext. FPMD method are printed in the `_GSR.nc` NetCDF output file. The contributions to the entropy, to the number of electrons and to the energy, the double counting term of the energy, and the energy shift factor are shown respectively as `entropy_extfpmd`, `nelect_extfpmd`, `e_extfpmd`, `edc_extfpmd` and `shiftfactor_extfpmd`.

As it is still a plane wave DFT calculation, **k**-points and plane wave cutoff energy convergence studies are

still mandatory. The user must take care to use pseudopotentials with less and less core electrons as the temperature is raised, until possibly using *all electrons* pseudopotentials with small core radius in the plasma regime. If the band cut N_c (`nband`) is too low, a warning is sent to the standard output as described in part 2.4 with equation (10).

5. Tests

5.1. Reference computation

The provided files `refcase.abi` and `Al.GGA-PBE-paw.AE.xml` contain the input file and the all-electron pseudopotential needed to reproduce the original calculation of Ref. [27] of a cold FCC lattice at standard density with hot electrons at 408 eV. For this electronic temperature, 5000 orbitals are necessary for the full KSDFT calculation to ensure a precision of 1%. Table 1 provides a comparison of the thermodynamic quantities obtained by the two methods: the chemical potential μ , the energy E , the entropy $-TS$ and the pressure P . The first row gives the KSDFT calculations and the second row the same quantities with our implementation of the Extended FPMD. We only need 500 orbitals with the Extended FPMD method to reach the same precision. Note that the Ext. FPMD calculation leads to an infinitesimally small LLO when the KSDFT calculation LLO is around 10^{-5} .

5.2. Aluminum Hugoniot

As a global check of our implementation, we investigated the aluminum Hugoniot up to pressures of order of 10^7 GPa (corresponding to temperatures of 10^8 K) to demonstrate that inner shell effects are preserved by the Extended FPMD method. To reach such high temperatures, it is usually necessary to combine different methods, introducing different reference energies. In the study of Driver [5], KSDFT simulations were used up to temperatures of 200 eV, and Path Integral Monte-Carlo (PIMC) simulations beyond. This approach, which is supposed to be the most accurate for a wide thermodynamic domain, is nevertheless very expensive.

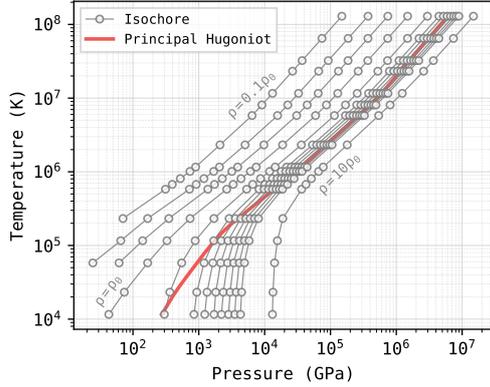


Figure 4: Ext. FPMD Isochores of aluminum for, from top to bottom 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, and 10 times the standard density. Each point represents a single molecular dynamics computation for a certain density and temperature. The principal Hugoniot curve is shown in red.

The computations were performed with 64 to 8 atoms in a cubic box. To avoid discontinuities, we used the same full electrons PBE pseudopotential (13 valence electrons) with a plane wave cutoff of 100 Ha in the whole temperature range. The pseudopotential cutoff radius was set to 1.0 Bohr to avoid overlaps of PAW spheres. Each simulation was equilibrated for 1000 time steps and averaged for the next 1000 time steps. The ionic temperature (T_i) was imposed through an isokinetic algorithm and set equal to the electronic temperature (T_e) ensuring a succession of equilibrium states along the Hugoniot. Following Driver, we computed a grid of N_r isochores (from 0.1 to $10 \rho_0$ aluminum density) and N_T temperatures, shown in Fig. 4. The table containing $N_r * N_T$ data was then transformed into the SESAME format, allowing for all standard interpolation tools to be used.

The Hugoniot relation is deduced from conservation laws (mass, impulse and energy) during a shock and relates the thermodynamic quantities after a shock (energy E , pressure P and volume V) to their counterparts before the shock, the pole (E_0, P_0, V_0)

$$(E - E_0) + \frac{1}{2}(P + P_0)(V - V_0) = 0. \quad (23)$$

A full-electrons calculation of FCC aluminum at 300 K and at standard density gives for the pole of the Hugoniot an energy of $E_0 = -242.3631$ Ha/atom and a pressure of $P_0 = -0.490$ GPa. The comparison of our Hugoniot with the data of Driver [5] (solid blue line) and Zhang et al. (red line with squares) is shown in Fig. 5. In pressure versus compression representation, we observe

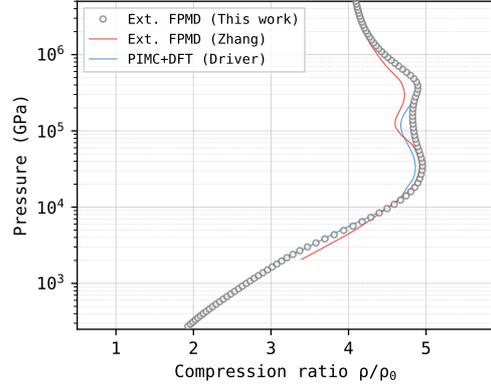


Figure 5: Ext. FPMD Hugoniot of aluminum (black circles) shown in pressure versus compression compared with Driver data [5] (green solid line) and Zhang et al. data [27] (red solid line).

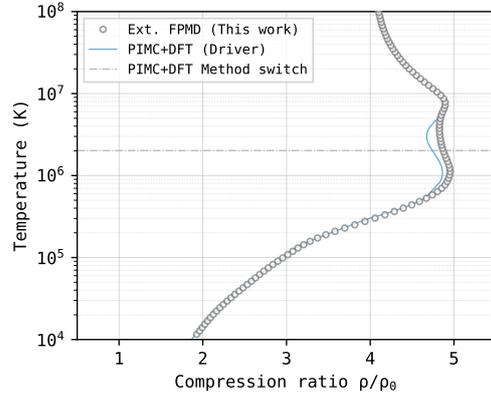


Figure 6: Ext. FPMD Hugoniot of aluminum (black circles) in temperature versus compression, compared with Driver data [5] (blue solid line).

an excellent agreement with the original work, but with a more pronounced second oscillation in better agreement with Driver. The temperature versus compression representation, shown in Fig. 6 confirms the previous shape. The second oscillation reveals the ionization of the core $1s$ electrons and needs a full electrons pseudopotential to be correctly described. In that sense, the high temperature limit of the Extended FPMD method is not the orbital free method, which would have shown just one very large oscillation. Note that beyond $2.3 \cdot 10^6$ K, shown by the horizontal line in Fig. 6, Driver et al. are using PIMC simulations that introduce a discontinuity in the energies.

It is worth noting that this Hugoniot has been ob-

Table 2: Comparison between KSDFT and Ext. FPMD calculations for FCC aluminum with 1 atom per cell at standard density, using 4^3 Monkhorst-Pack k -points grid [20]. Each model starts with a cutoff value of 100 Ha which is the converged value for the all electrons PAW pseudopotential used. The last column indicates the model error given by Eq. (10).

T eV	KSDFT				Ext. FPMD (This work)			
	CPU time h [1]	N_c	E Ha	LLO	CPU time h	N_c	E Ha	Error Eq. (10) %
1.	0.21	12	-242.36	9.0E-07	0.19	12	-242.36	34.6 %
2.	0.22	16	-242.43	0.3E-05	0.22	16	-242.43	20.2 %
5.	0.27	30	-242.89	1.0E-05	0.24	30	-242.90	10.5 %
10.	0.32	62	-244.19	0.8E-05	0.29	52	-244.19	5.0 %
20.	0.83	140	-248.39	0.9E-05	0.41	54	-248.38	4.6 %
50.	4.92	460	-274.29	1.0E-05	0.46	64	-274.15	4.5 %
100.	33.29	1160	-347.36	1.0E-05	0.55	74	-346.88	4.5 %
200.	45.51	2720	-550.21	0.9E-05	0.57	80	-550.52	4.7 %
500.	1451.12	8860	-1380.51	1.0E-05	0.63	92	-1380.32	4.9 %
1000.	×	×	×	×	0.64	98	-3161.74	4.8 %
2000.	×	×	×	×	0.68	98	-7256.43	4.9 %
5000.	×	×	×	×	0.69	98	-21339.92	4.9 %
10000.	×	×	×	×	0.70	98	-47591.60	4.9 %

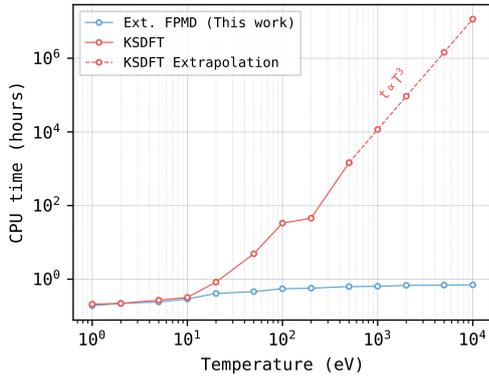


Figure 7: Evolution of CPU time with temperature of FCC aluminum based on table 2. Red line is the full KSDFT model, and the blue line is the Ext. FPMD model. The non regularity of the red curve starting from $T=100$ eV is due to the fact that we raise the plane wave cutoff energy value manually as the temperature rises in order to describe high energy orbitals. The chosen diagonalization algorithm also influences the CPU time.

tained with much less computational effort than with conventional KSDFT simulations. We will quantify the speed-up in the next section.

5.3. Computational speedup

To evaluate the Extended FPMD method speed-up we have performed a series of electronic optimizations for one atom at standard density at increasing electronic

temperatures. Fig. 7 shows the CPU time in hours [1] for KSDFT (in red) and for the Extended FPMD (in blue). The corresponding numbers are given in Table 2. Conventional KSDFT computations are not feasible beyond 500 eV, if a LLO of 10^{-6} is kept. In red the KSDFT result shows a T^3 dependency, when the Extended FPMD, in blue, weakly depends on the temperature. For example, a full KSDFT calculation requires 2720 bands at 200 eV to fulfill a LLO of about 10^{-5} , given by Eq. (1.2), and the corresponding Extended FPMD calculation requires 80 bands. The latter is more accurate is equivalent to an infinitesimally small LLO, as it uses analytical integrals up to infinity.

The last column of Table 2 indicates the error model, which must be less than 10% to preserve high quality results. Apart from the three first rows, for which the Extended FPMD is meaningless (same number of orbitals), this quantity always stays of order of 5%, which guarantees accurate results.

6. Conclusions

In this paper, we have presented the ABINIT implementation of the Extended FPMD method, first introduced by Zhang et al.[27]. We improved the formulation by systematically using analytical expressions for all contributions and by determining the shift energy U_0 in an automatic way. We tested our implementation by reproducing the thermodynamic quantities obtained on a

cold lattice of aluminum with hot electrons previously calculated by Zhang et al.. We computed also the aluminum main Hugoniot, reproducing all high temperature features, such as the double oscillation which is the signature of the ionization of the very deep 1s electrons. This latter feature could not be obtained with an orbital-free approach. The implementation of the Extended FPMD method is available with the release of ABINIT v9.6.

7. Acknowledgements

Vanina Recoules and Antoine Levitt are warmly acknowledged for fruitful discussions and suggestions about the Ext. FPMD method, and for the PAW datasets used in this paper.

Appendix A. Gaussian wavepackets

Unlike Zhang et al. implementation, we chose to model the plane wave coefficients of the orbitals $C_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G})$ by a Gaussian wave-packet of standard deviation σ and centered upon the corresponding Fermi energy. Plane waves with an energy close to the Fermi gas energy are thus selected. This formulation allows to keep an analytical expression, retrieving the Dirac distribution at vanishing σ , thus selecting the single plane wave needed to describe the orbitals. This representation of high energy orbitals opens the way for future developments to obtain physical quantities that are determined directly by the orbitals, such as optical properties.

The plane wave coefficients for high energy orbitals are now written

$$C_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G}) = C_{0,\mathbf{k},n} e^{-\frac{(k^{\text{FG}} - |\mathbf{G}|)^2}{4\sigma^2}}, \quad (\text{A.1})$$

where $k^{\text{FG}} = \sqrt{2\epsilon^{\text{FG}}}$. The plane wave coefficients need to be normalized on the entire reciprocal space

$$\int d^3\mathbf{G} C_{\mathbf{k},n}^*(\mathbf{G}) C_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G}) \equiv 1,$$

leading to the following condition

$$|C_{0,\mathbf{k},n}|^2 \int d^3\mathbf{G} e^{-\frac{(\sqrt{2\epsilon^{\text{FG}}} - |\mathbf{k} + \mathbf{G}|)^2}{2\sigma^2}} = 1.$$

The 3D integral is done over all reciprocal space. By a simple variable change $\tilde{\mathbf{G}} := \mathbf{k} + \mathbf{G}$, we write an expression completely independent of the \mathbf{k} point

$$4\pi |C_{0,\mathbf{k},n}|^2 J(\sigma, \rho_n^{\text{FG}}) = 1,$$

with $\rho_n^{\text{FG}} = \sqrt{2\epsilon_n^{\text{FG}}}$, and $J(\sigma, \rho_n^{\text{FG}}) = \int_0^\infty \rho^2 e^{-\frac{(\rho_n^{\text{FG}} - \rho)^2}{2\sigma^2}} d\rho$. The J integral is not trivial due to the presence of ρ^2 in the integrand. Using Mathematica [14] we get

$$J(\sigma, \rho_n^{\text{FG}}) = \frac{1}{2} \sigma \sqrt{2\pi} \left(\rho_n^{\text{FG}^2} + \sigma^2 \right) \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\rho_n^{\text{FG}}}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right) + \rho_n^{\text{FG}} \sigma^2 e^{-\frac{\rho_n^{\text{FG}^2}}{2\sigma^2}}. \quad (\text{A.2})$$

Considering small σ , ignoring second order terms in σ , the expression of the normalization factor $C_{\mathbf{k},n}$ becomes

$$|C_{0,n}|^2 = \frac{1}{4\pi J(\sigma, \rho_n^{\text{FG}})}. \quad (\text{A.3})$$

Appendix B. Kinetic energy contribution

The kinetic energy is computed by applying kinetic operators on the orbitals. In the general case, using $\nabla^2 = -\nabla^\dagger \nabla$, we have

$$-\langle \Psi_{\mathbf{k},n} | \nabla^2 | \Psi_{\mathbf{k},n} \rangle = \int_\Omega d^3\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k},n}^*(\mathbf{r}) \nabla^\dagger \nabla \Psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}),$$

where the right hand side can be developed as

$$\frac{1}{\Omega} \int_\Omega d^3\mathbf{r} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} C_{\mathbf{k},n}^*(\mathbf{G}') C_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G}) (\mathbf{k} + \mathbf{G}') (\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}}.$$

We reduce this expression further using the orthogonality properties of plane waves $\varphi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})}$

$$\langle \varphi_{\mathbf{G}'} | \varphi_{\mathbf{G}} \rangle = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}. \quad (\text{B.1})$$

Projecting plane wave states on the real space, we get

$$\int_\Omega d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = \Omega \delta(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \quad (\text{B.2})$$

Using the standard plane wave development,

$$\langle \Psi_{\mathbf{k},n} | \nabla^\dagger \nabla | \Psi_{\mathbf{k},n} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} |C_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G})|^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (\text{B.3})$$

and extending the sum over plane waves to an integral over all reciprocal space, we obtain the expression of the Fermi gas kinetic energy contribution,

$$E_K^{\text{FG}} = \frac{1}{2} \sum_{n=N_c}^\infty g_n f_n \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \langle \Psi_{\mathbf{k},n} | \nabla^\dagger \nabla | \Psi_{\mathbf{k},n} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{n=N_c}^\infty g_n f_n \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \int d^3\mathbf{G} C_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G})^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2,$$

where g_n is the state degeneracy ($g_n = 2$ for electrons) and ω_k the k -points weights. Rewriting the right integral with a triple integral in spherical coordinates following the same scheme as in Appendix A, we get

$$E_K^{\text{FG}} = 4\pi \sum_{n=N_c}^{\infty} f_n \sum_{\mathbf{k}} \omega_k |C_{0n}|^2 K(\sigma, \rho_n^{\text{FG}}), \quad (\text{B.4})$$

with $K(\sigma, \rho_n^{\text{FG}}) = \int_0^{\infty} \rho^4 e^{-\frac{(\rho_n^{\text{FG}} - \rho)^2}{2\sigma^2}} d\rho$. The same way as we did for the continuation of the reciprocal space, we replace the discrete sum over n to an integral from band cutoff to the infinity. The sum over \mathbf{k} -points is one as J and K do not depend on the position of the \mathbf{k} -point. The kinetic energy contribution then reduces to

$$E_K^{\text{FG}} = \int_{N_c}^{\infty} dn f_n \frac{K(\sigma, \rho_n^{\text{FG}})}{J(\sigma, \rho_n^{\text{FG}})}. \quad (\text{B.5})$$

The analytical expression of $K(\sigma, \rho_n^{\text{FG}})$ is a bit more complex than $J(\sigma, \rho_n^{\text{FG}})$ because of the pre-factor ρ^4 . Similarly to Appendix A we deduce

$$\begin{aligned} K(\sigma, \rho_n^{\text{FG}}) &= \sigma^2 (\rho_n^{\text{FG}^3} + 5\rho_n^{\text{FG}} \sigma^2) e^{-\frac{\rho_n^{\text{FG}^2}}{2\sigma^2}} \\ &+ \frac{1}{2} \sigma \sqrt{2\pi} (\rho_n^{\text{FG}^4} + 6\rho_n^{\text{FG}^2} \sigma^2 + 3\sigma^4) \\ &\times \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\rho_n^{\text{FG}}}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right). \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Keeping only terms of first order in σ , this expression reduces to

$$K(\sigma, \rho_n^{\text{FG}}) = \sigma \sqrt{2\pi} \rho_n^{\text{FG}^4} + O(\sigma^2), \quad (\text{B.7})$$

leading to the usual formulation

$$E_K^{\text{FG}} = 2 \int_{N_c}^{\infty} dn f_n \epsilon_n^{\text{FG}}. \quad (\text{B.8})$$

Appendix C. Stress tensor contribution

Stress tensor development have been achieved in the context of *ab initio* calculations by O. H. Nielsen and R. M. Martin [21]. We only need to compute the kinetic part of the stress tensor as this is the only part of energy that matters in the Fermi gas regime. As we saw previously, the Ext. FPMD kinetic energy contribution is independent of the position of the \mathbf{k} -point. We then choose specifically $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. We use the notation $\partial_\alpha \equiv \partial/\partial r_\alpha(0)$ for convenience

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{K}} = \frac{1}{\Omega} \sum_n g_n f_n \langle \Psi_n | \partial_\alpha \partial_\beta | \Psi_n \rangle. \quad (\text{C.1})$$

We classically obtain

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{K}} = -\frac{2}{\Omega} \sum_n f_n \sum_{\mathbf{G}} |C_n(\mathbf{G})|^2 G_\alpha G_\beta, \quad (\text{C.2})$$

where G_i , with $i = (1; 2; 3)$ are more precisely

$$\begin{aligned} G_1 &= \rho \sin(\theta) \cos(\phi), \\ G_2 &= \rho \sin(\theta) \sin(\phi), \\ G_3 &= \rho \cos(\theta) \end{aligned}$$

in spherical coordinates with ρ as the modulus of the vector \mathbf{G} . Elements of the tensor $G_\alpha G_\beta$ can be directly computed. As $G_\alpha G_\beta$ is a symmetric tensor, we only compute half of the tensor. After some basic development, we find that non diagonal components are all zero, and diagonal parts all give the same value (all giving a $4\pi/3$ factor when integrated over θ and ϕ): $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$ and $\sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$. Expanding the plane wave coefficients $C_n(\mathbf{G})$ as we defined in (A.1), we compute the stress tensor Fermi gas contribution for $n \geq N_c$

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}} = -\frac{2}{\Omega} \frac{4\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{n=N_c}^{\infty} f_n |C_{0n}|^2 \int_0^{\infty} \rho^4 e^{-\frac{(\rho_n^{\text{FG}} - \rho)^2}{2\sigma^2}} d\rho. \quad (\text{C.3})$$

We combine this expression with (B.5) to get the final form of the Fermi gas contribution to the stress tensor

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}} = -\frac{2}{3\Omega} \delta_{\alpha\beta} E_K^{\text{FG}}. \quad (\text{C.4})$$

Appendix D. Entropy contribution

The expression of the electronic entropy of a Fermi gas has been developed by Bludman and Van Riper in 1977 [4], starting from the electronic pressure

$$S = \frac{\Omega}{k_B} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu. \quad (\text{D.1})$$

We must remake the development entirely because we use the Fermi gas model which is shifted by U_0 . As we are using the full Fermi gas model here, we act in this development as if $N_c = 0$. We rewrite our expression of the pressure from the stress tensor starting from $p = 2E/(3\Omega)$,

$$p = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \beta^{-5/2} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma). \quad (\text{D.2})$$

Defining the Fermi-Dirac complete integral

$$F_j(\gamma) = \int_0^{\infty} dt \frac{t^j}{e^{t-\gamma} + 1}.$$

we obtain for the entropy

$$\begin{aligned}
S &= \frac{\Omega}{k_B} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\Omega}{k_B} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \beta^{-5/2} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma(T)) \right\}_\mu, \\
&= \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \Omega \left\{ \frac{5}{2} \beta^{-3/2} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma) \right. \\
&\quad \left. + k_B^{3/2} T^{5/2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\int_0^\infty dt \frac{t^{3/2}}{e^{t-\gamma(T)} + 1} \right)_\mu \right\}, \\
&= \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \Omega \beta^{-3/2} \left\{ \frac{5}{2} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma) - \gamma \int_0^\infty dt \frac{t^{3/2} e^{t-\gamma}}{(e^{t-\gamma} + 1)^2} \right\}.
\end{aligned}$$

Which leads, after an integration by parts, to a simple expression for the full Fermi gas entropy using order 1/2 and 3/2 complete Fermi-Dirac integrals

$$S = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \Omega \beta^{-3/2} \left\{ \frac{5}{3} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma) - \gamma \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\gamma) \right\}. \quad (\text{D.3})$$

In order to get the expression of our partial Fermi gas contribution to the entropy, we must remove the part from $n = 0$ to $n = N_c$, where the electrons are not described by the Fermi gas in our model. We compute this part with a numerical Simpson integration, which leads to the final expression for the entropy contribution of our model

$$\begin{aligned}
S^{\text{FG}} &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \Omega \beta^{-3/2} \left\{ \frac{5}{3} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma) - \gamma \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\gamma) \right\} \\
&\quad + 2 \int_0^{N_c} dn \{ f_n \ln(f_n) + (1 - f_n) \ln(1 - f_n) \}.
\end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Details on the implementation are presented in Appendix H.

Appendix E. compute_shiftfactor subroutine

```

subroutine compute_shiftfactor(this,eigen,&
& mband,me,nband,nkpt,nsppol,wtk)
! Arguments -----
! Scalars
class(extfpmd_type),intent(inout) :: this
integer,intent(in) :: mband,me,nkpt
integer,intent(in) :: nsppol
! Arrays
integer,intent(in) :: nband(nkpt*nsppol)
real(dp),intent(in) :: eigen(mband*nkpt*&
& nsppol)
real(dp),intent(in) :: wtk(nkpt)

```

```

! Local variables -----
! Scalars
integer :: band_index,ikpt,isppol,nband_k
real(dp) :: rel_err
character(len=500) :: msg

! *****

! Compute U_0 from the sum of local potentials
! (vtrial), averaging over all space. Simplest
! and most precise way to evaluate U_0.
if(this%version==1) then
this%shiftfactor=sum(this%vtrial)/&
& (this%nfft*this%nsppol)

! Compute the relative error of the
! model vs last eigenvalues and print
! warning message
if(me==0) then
band_index=0
rel_err=zero
do isppol=1,nsppol
do ikpt=1,nkpt
nband_k=nband(ikpt+(isppol-1)*nkpt)
rel_err=rel_err+wtk(ikpt)*&
& abs((eigen(band_index+nband_k)-&
& extfpmd_e_fg(dble(nband_k),this%ucvol)-&
& this%shiftfactor)/&
& eigen(band_index+nband_k))
end do
end do
if(rel_err.gt.tol1) then
write(msg,*) 'Warning:msg sent to stdout'
ABI_WARNING(msg)
end if
end if
end if
end subroutine compute_shiftfactor

```

Appendix F. Correction to the number of electrons

```

subroutine compute_nelect(this,fermie,nelect,&
& tsmear)
! Arguments -----
! Scalars
real(dp),intent(in) :: fermie,tsmear
real(dp),intent(inout) :: nelect
class(extfpmd_type),intent(inout) :: this

! Local variables -----
! Scalars
real(dp) :: fact,gamma,xcut

! *****

```

```

fact=sqrt(2)/(PI*PI)*this%ucvol*tsmear**(1.5)
! Compute extfpmd contribution to nelect
! integrating over accessible states from bcut
! to infinity with order 1/2 incomplete Fermi-
! Dirac integral.
if(this%version==1.or.this%version==2) then
  gamma=(fermie-this%shiftfact)/tsmear
  xcut=extfpmd_e_fg(dble(this%bcut),&
  & this%ucvol)/tsmear
  nelect=nelect+fact*djp12(xcut,gamma)
end if
end subroutine compute_nelect

```

The function djp12 refers directly to the analytical approximation of the incomplete Fermi-Dirac integral of order 1/2. This subroutine will return the total number of electrons. We call this subroutine every time we need the total number of electrons.

Appendix G. Correction to the energy

```

subroutine compute_e_kinetic(this,fermie,&
& nfft,nsdpden,tsmear,vtrial)
! Arguments -----
! Scalars
class(extfpmd_type),intent(inout) :: this
real(dp),intent(in) :: fermie,tsmear
integer,intent(in) :: nfft,nsdpden
! Arrays
real(dp),intent(in) :: vtrial(nfft,nsdpden)

! Local variables -----
! Scalars
integer :: ift,ispden
real(dp) :: fact,gamma,xcut

! *****

this%e_kinetic=zero
fact=sqrt(2)/(PI*PI)*this%ucvol*tsmear**(2.5)

! Compute extfpmd contribution to kinetic
! energy integrating over accessible states
! from bcut to infinity with order 3/2
! incomplete FD integral.
if(this%version==1.or.this%version==2) then
  gamma=(fermie-this%shiftfact)/tsmear
  xcut=extfpmd_e_fg(dble(this%bcut),&
  & this%ucvol)/tsmear
  this%e_kinetic=this%e_kinetic+fact*&
  & djp32(xcut,gamma)
end if

! Compute the double counting term of the

```

```

! contribution to kinetic energy from the
! KS effective potential.
this%edc_kinetic=zero
do ispden=1,nsdpden
  do ift=1,nfft
    this%edc_kinetic=this%edc_kinetic+
    & vtrial(ift,ispden)
  end do
end do
this%edc_kinetic=this%edc_kinetic*&
& this%nelect/nsdpden/nfft/nsdpden
end subroutine compute_e_kinetic

```

The function djp32 refers directly to the analytical approximation of the incomplete Fermi-Dirac integral of order 3/2. This subroutine will return the contribution of the Fermi gas part to the kinetic energy.

Appendix H. Correction to the entropy

```

subroutine compute_entropy(this,fermie,tsmear)
! Arguments -----
! Scalars
class(extfpmd_type),intent(inout) :: this
real(dp),intent(in) :: fermie,tsmear

! Local variables -----
! Scalars
integer :: ii
real(dp) :: ix,fact,fn,gamma
! Arrays
real(dp),dimension(:),allocatable :: valent

! *****

this%entropy=zero

! Compute extfpmd contribution to the entropy
! integrating over accessible states with FD
! complete integrals and subtracting 0 to bcut
! contribution with numeric integration.
if(this%version==1.or.this%version==2) then
  fact=sqrt(2)/(PI*PI)*this%ucvol*tsmear**(2.5)
  gamma=(fermie-this%shiftfactor)/tsmear
  ABI_MALLOC(valent,(this%bcut+1))

!$OMP PARALLEL DO PRIVATE(fn,ix) SHARED(valent)
do ii=1,this%bcut+1
  ix=dble(ii)-one
  fn=fermi_dirac(extfpmd_e_fg(ix,this%ucvol)+&
  & this%shiftfactor,fermie,tsmear)
  if(fn>tol16.and.(one-fn)>tol16) then
    valent(ii)=-two*(fn*log(fn)+&
    & (one-fn)*log(one-fn))
  else
    valent(ii)=zero
  end if
end do

```

```

end if
end do
!$OMP END PARALLEL DO

! We need at least 6 elements in valent to
! call simpson function.
if(size(valent)>=6) then
  this%entropy=5/3*fact*dip32(gamma)/tsmear-&
  & gamma*fact*dip12(gamma)/tsmear-&
  simpson(one,valent)
end if
ABI_FREE(valent)
end if
end subroutine compute_entropy

```

Appendix I. Number of orbitals for a given occupation

The total number of doubly occupied orbitals needed for a simulation per N_{at} atoms and per N_{v} valence electrons is [3]

$$\frac{N_{\text{o}}}{N_{\text{at}}N_{\text{v}}} = \frac{\theta^{3/2}}{2} \left\{ \ln\left(\frac{2}{\alpha} - 1\right) + \mathcal{F}_{1/2}^{-1}\left(\frac{2}{3}\theta^{-3/2}\right) \right\}^{3/2}, \quad (\text{I.1})$$

where $\mathcal{F}_{1/2}^{-1}$ is the inverse of the Fermi-Dirac complete integral of order 1/2. Taking the high temperature limit of the Fermi-Dirac integral, and considering $\alpha \ll 1$, we get the simplified expression

$$N_{\text{o}}^{\text{HT}} \approx \frac{1}{2}\theta^{3/2} \left(\ln\left[\frac{8}{3\alpha\sqrt{\pi}\theta^{3/2}} \right] \right)^{3/2} N_{\text{at}}N_{\text{v}}. \quad (\text{I.2})$$

We can check that, for aluminum at standard density, 5100 orbitals per atom are needed at 408 eV with an all-electron pseudopotential [25] to satisfy a LLO of 10^{-4} .

Appendix J. Input file (refcase.abi)

```

___ Ext FPMD Input ___|___ KSDFT Input ___
# Name of output files
indata_prefix= "Al_EXT_i" | "Al_KSDFT_i"
outdata_prefix="Al_EXT_o" | "Al_KSDFT_o"
tmpdata_prefix="Al_EXT_t" | "Al_KSDFT_t"
output_file= "Al_EXT.abo" | "Al_KSDFT.abo"
pseudos="Al.GGA-PBE-paw_AE.xml"

# Enable Ext. FPMD method
useextfpmd 1 | #useextfpmd 1
nband 500 | nband 5000

# Electronic temperature
tsmear 15
occopt 3

# Cell properties
acell 3*4.0489 angstrom
rprim 0.0 0.5 0.5
      0.5 0.0 0.5
      0.5 0.5 0.0
ntypat 1
znucl 13
natom 1
typat 1
xred 0.0 0.0 0.0

# Plane wave cutoff
ecut 100.0 | ecut 150
pawecutdg 100.0 | pawecutdg 150

# k-points grid
ngkpt 4 4 4

# Tolerance on SCF cycle
chksymbreak 0
nstep 100
toldfe 1.d-5

```

References

- [1] The CPU time shown here is the overall CPU time sum. For example, the first calculation at 1 eV with 0.21 h CPU time is done in 8 s when parallelized over 280 CPUs. The first calculations at low temperature are not well optimized for a parallel computation because most of the time is spent outside of the SCF cycle loop. In order to get comparable results, each case is done on full nodes, that is for our architecture, a multiple of 280 CPUs.
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Hartcourt Brace College Publishers, 1976.
- [3] A. Blanchet, M. Torrent, and J. Clérouin. Requirements for very high temperature Kohn-Sham DFT simulations and how to bypass them. *Physics of Plasmas*, 27(12):122706, 2020.

- [4] S. A. Bludman and K. A. van Riper. Equation of state of an ideal Fermi gas. *The Astrophysical Journal*, 212:859, March 1977.
- [5] K. P. Driver, F. Soubiran, and B. Militzer. Path integral Monte Carlo simulations of warm dense aluminum. *Phys. Rev. E*, 97(6):063207, June 2018.
- [6] E. Fermi. Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. *Z. Physik*, 36(11-12):902–912, November 1926.
- [7] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56:340–343, Aug 1939.
- [8] Michele Goano. Algorithm 745: Computation of the complete and incomplete fermi-dirac integral. *ACM Trans. Math. Softw.*, 21(3):221–232, 1995.
- [9] Xavier Gonze, Bernard Amadon, Gabriel Antonius, Frédéric Arnardi, Lucas Baguet, Jean-Michel Beuken, Jordan Bieder, François Bottin, Johann Bouchet, Eric Bousquet, Nils Brouwer, Fabien Bruneval, Guillaume Brunin, Théo Cavignac, Jean-Baptiste Charraud, Wei Chen, Michel Côté, Stefaan Cottenier, Jules Denier, Grégory Geneste, Philippe Ghosez, Matteo Giantomassi, Yannick Gillet, Olivier Gingras, Donald R. Hamann, Geoffroy Hautier, Xu He, Nicole Helbig, Natalie Holzwarth, Yongchao Jia, François Jollet, William Lafargue-Dit-Hauret, Kurt Lejaeghere, Miguel A.L. Marques, Alexandre Martin, Cyril Martins, Henrique P.C. Miranda, Francesco Naccarato, Kristin Persson, Guido Petretto, Valentin Planes, Yann Pouillon, Sergei Prokhorenko, Fabio Ricci, Gian-Marco Rignanese, Aldo H. Romero, Michael Marcus Schmitt, Marc Torrent, Michiel J. van Setten, Benoit Van Troeye, Matthieu J. Verstraete, Gilles Zerah, and Josef W. Zwanziger. The ABINIT project: Impact, environment and recent developments. *Computer Physics Communications*, 248:107042, March 2020.
- [10] Hans Hellmann and Dirk Andrae. *Hans Hellmann: Einführung in die Quantenchemie mit biografischen Notizen von Hans Hellmann jr.* Springer Spektrum, 2015. OCLC: 905369122.
- [11] B. Holst, M. French, and R. Redmer. Electronic transport properties from *ab initio* simulations and application to dense liquid hydrogen. *Phys. Rev. B*, 83:235120, 2011.
- [12] Bastian Holst, Ronald Redmer, and Michael P. Desjarlais. Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 77:184201, 2008.
- [13] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, and G.E. Matthews. A projector augmented wave (paw) code for electronic structure calculations, part i: atompaw for generating atom-centered functions. *Computer Physics Communications*, 135(3):329 – 347, 2001.
- [14] Wolfram Research, Inc. Mathematica, Version 12.2, 2020. Champaign, IL, 2020.
- [15] Valentin V. Karasiev, Lázaro Calderín, and S. B. Trickey. Importance of finite-temperature exchange correlation for warm dense matter calculations. *Physical Review E*, 93(6):063207, June 2016.
- [16] Valentin V. Karasiev, Debajit Chakraborty, and S. B. Trickey. Improved analytical representation of combinations of Fermi–Dirac integrals for finite-temperature density functional calculations. *Computer Physics Communications*, 192:114–123, July 2015.
- [17] Valentin V. Karasiev, James W. Dufty, and S. B. Trickey. Nonempirical Semilocal Free-Energy Density Functional for Matter under Extreme Conditions. *Physical Review Letters*, 120(7):076401, February 2018.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation. *Phys. Rev. A*, 140:1133, 1965.
- [19] Thomas J. Lenosky, Scott R. Bickham, Joel D. Kress, and Lee A. Collins. Density-functional calculation of the hugoniot of shocked liquid deuterium. *Phys. Rev. B*, 61:1–4, Jan 2000.
- [20] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [21] O. H. Nielsen and Richard M. Martin. Quantum-mechanical theory of stress and force. *Physical Review B*, 32(6):3780–3791, September 1985.
- [22] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, 1989.
- [23] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [24] V. Recoules, F. Lambert, A. Decoster, B. Canaud, and J. Clérouin. Ab initio determination of thermal conductivity of dense hydrogen plasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 102:075002, 2009.
- [25] V. Recoules and S. Mazevet. Temperature and density dependence of XANES spectra in warm dense aluminum plasmas. *Phys. Rev. B*, 80(6):064110, August 2009.
- [26] Cong Wang and Ping Zhang. Wide range equation of state for fluid hydrogen from density functional theory. *Physics of Plasmas*, 20(9):092703, 2013.
- [27] Shen Zhang, Hongwei Wang, Wei Kang, Ping Zhang, and X. T. He. Extended application of Kohn-Sham first-principles molecular dynamics method with plane wave approximation at high energy—From cold materials to hot dense plasmas. *Physics of Plasmas*, 23(4):042707, April 2016.

Extended First-Principles Molecular Dynamics simulations of hot dense boron: equation of state and ionization

A. Blanchet^{a,b}, F. Soubiran^a, M. Torrent^{a,b}, J. Clérouin^{a,b,*}

^aCEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

^bUniversité Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière sous conditions extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France

Abstract

The extended first-principles molecular dynamics (Ext. FPMD) model introduced by Shen Zhang *et al.* [1] has been implemented within the *ab initio* DFT software package ABINIT and is now publicly available [2]. This model allows to perform quantum molecular dynamics simulations (QMD) at high temperature bypassing the well-known *orbitals wall* [3]. QMD simulations can be done smoothly in the full range of temperatures from cold condensed matter to hot plasmas ($T > 100$ eV) passing by the warm dense matter regime. At high temperature, a minimum of Kohn-Sham orbitals is kept, allowing for deep ionization effects to manifest, such as the Schottky anomaly of the specific heat, in contrast with orbital-free approaches for which this effect is absent. Using the new 9.6 ABINIT version, we present extensive simulations of boron along isochores, from few Kelvins to thousands of eVs, in the Gigabar regime and construct a table. The Hugoniot curve is found in close agreement with the FPEOS model [4], for a much lower computational intensity. An ionization analysis, deduced from the pressure or from the structure, emphasizes the crucial contribution of the very deep $1s$ shell in the maximum compression regime.

Keywords: plasmas, Extended FPMD, equation of state

1. Introduction

Among the various *ab initio* approaches, the Kohn-Sham density functional theory formalism (KSDFT), has established itself as a reference technique for the study of condensed matter and, more recently, plasmas (see the review paper [5], and references therein). This approach makes it possible to obtain all the thermodynamic properties of a system, but also the ionic transport properties (diffusion and viscosity), as well as the electronic properties (thermal diffusion, electrical conductivity, opacities). While the extension to finite temperatures of the KSDFT approach is well-established through the Mermin functional [6] and the introduction of new temperature dependent exchange and correlation functionals [7, 8], practical limitations have arisen for temperatures above the Fermi temperature. Indeed, in this case, a very large number of orbitals must be included into the calculation for a given level of precision (for more details see [3]). As the computer time is proportional to the number of

orbitals cubed, we face an *orbitals wall* which renders any calculations beyond the hundred eV intractable.

To circumvent this *orbitals wall*, new schemes have been developed, mainly based on the evaluation of the density matrix, which has the property of being all the easier to calculate as the temperature is higher. We can cite the Path integral Monte-Carlo (PIMC) technique and its recent extension to the second row elements [9, 10, 11]. For instance, PIMC was combined with conventional KSDFT at low temperature (< 200 eV) to produce the First Principles Equation of State tables (FPEOS), available for light elements and their mixtures [4]. Other methods based on the density matrix are also being developed (spectral quadrature [12], stochastic [13], mixed [14]), and are increasingly faster with the temperature, scaling linearly with the size of the system for the first two. More recently, multiple-scattering approaches, based on Green's functions, appeared [15], which are almost insensitive to the temperature and, in contrast to KSDFT methods, do not use pseudo-potentials. These methods, although promising, are still cumbersome compared to KSDFT calculations and, above all, do not produce molecular dynamics in an economical manner. We will not dwell here on average

*Corresponding author.

E-mail address: jean.clerouin@cea.fr

Full postal address: CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

atom methods that belong to a different family.

Why are so many weakly occupied orbitals needed, and more importantly, what is the structure of these high energy orbitals, that are necessary to obtain a properly converged computation? A detailed study of the plane wave expansion of these orbitals shows that beyond a given energy, they are essentially represented by a single plane wave of the Fermi gas (FG) energy [2]. In other words, above a certain energy, the density of state of any high temperature system is very similar to that of the shifted electron Fermi gas. This observation led Shen Zhang *et al.* [1] to separate on each side of a cutoff energy, pure KS orbitals contributions from FG contributions, leading to the Ext. FPMD method. It must be mentioned that this approach is different from the usual orbital free molecular dynamics method (OFMD), based on the finite temperature Thomas-Fermi theory and its extensions [16, 17]. The OFMD method is unable to reproduce molecular states and condensed matter properties without the introduction of complex non-local kinetic energy functionals. Ionization of very deep $1s$ states is averaged which translates to a smoothed-out Hugoniot at high temperature.

In this paper, we present an equation of state of boron, computed with our implementation of the Ext. FPMD method, available in the ABINIT 9.6 release. We chose boron since it is a material of interest for Inertial Confinement fusion (ICF) capsules and because its maximum compressibility occurs for temperatures of hundreds of eV, which are at the limits of capabilities of conventional KSDFT simulations. We will compare our results with the first extensive KSDFT/PIMC calculations of Shuai Zhang *et al.* [18], available through the FPEOS database [4]. Taking advantage of the possibility of performing high temperature simulations with a significant number of particles, we present an example of high temperature pair distribution functions (PDF), from which we extract an effective ionization, that compares well with a pressure-derived estimation. This estimation of the ionization in the vicinity of the maximum compressibility of the Hugoniot stresses the need for a correct description of $1s$ electrons, particularly at high temperature.

2. Method

In KSDFT codes, particularly those dealing with large systems with periodic conditions, Kohn-Sham orbitals are expanded in plane waves. Each orbital involves a large number of plane waves characterized by their momentum in the reciprocal space. When the energy of the orbital increases, its expansion shrinks and simplifies to an almost unique purely kinetic contribution, close to

the corresponding value of the Fermi electron gas. In an alternative description, one can say that beyond some energy, the density of states gets close to the FG one, shifted by some constant U_0 . This is the way followed by Shen Zhang *et al.* [1] to treat high energy orbitals leading to the Ext. FPMD model. In our implementation, the expression of quantities of interest (energy, density, stress and entropy) are thus split into two contributions. The first one, for orbitals below a certain cutoff index N_c uses the classical plane waves expansion, and the second one, beyond N_c uses single plane waves and reduces to the classical FG expressions, integrated from N_c to infinity. For example, for the kinetic energy we have

$$E_K = - \sum_{i=1}^{N_c} f_n \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + 2 \int_{N_c}^{\infty} f_n \epsilon_n^{\text{FG}} dn, \quad (1)$$

where $f_n = (e^{\beta(\epsilon_n^{\text{FG}} + U_0 - \mu)} + 1)^{-1}$ is the Fermi-Dirac occupation (shifted by U_0), $\epsilon_n^{\text{FG}} = 1/2(6\pi^2 n/\Omega)^{2/3}$ the energy of the n^{th} (singly occupied) orbital, $\beta = 1/k_B T$ the temperature and k_B the Boltzmann constant, and μ the chemical potential. We emphasize that the separation, in contrast to Shen Zhang *et al.* [1] is not made on an energy, but on an orbital index, which is much simpler to handle. The transformation from one formulation to the other is made by introducing the density of states.

The constant U_0 represents the difference between the KS energies and the FG energy. At high energy this difference is close to a constant and is estimated by averaging over a certain number of configurations in the vicinity of the transition [1]. We found more intuitive to compute U_0 by averaging the Kohn-Sham effective potential $V_{\text{eff}}^{\text{KS}}$ over the cell volume Ω , which is much smaller than the kinetic energy, and is given by

$$U_0 = \frac{1}{\Omega} \int d^3 \mathbf{r} V_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

If we define the "correct" number of bands needed to achieve convergence with conventional KSDFT calculation by N_∞ (estimated in [3]), the extended procedure is called when $N_c \ll N_\infty$, leading to poorly converged KS densities and energies, but corrected by the FG formulations (Note that the self consistent procedure involves a density lower than the real one and thus under a slightly different chemical potential μ). After convergence on the KS part, density, energy, stress and entropy are corrected by free electron gas formulations, evaluated from N_c to infinity. N_c is determined, for each thermodynamic point, by a convergence criterion (e.g. the electronic pressure) for a given atomic configuration. Starting from the minimal number of orbitals per atom $N_0 = \text{NINT}(N_v/2)$ at

zero K, where N_v is the number of active electrons in the pseudo-potential and NINT is the next integer function, N_c is increased by ΔN until convergence. Values of N_c per atom compared to N_∞ per atom along the 2.46 g/cm^3 isochore are given in Table 1.

3. Electron gas contributions

We give here the expression of FG contributions that correct the "unconverged" KS calculation (see [3] for details). The kinetic energy contribution is given by

$$E_K^{\text{FG}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\Omega}{\beta^{5/2}} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma, \beta \epsilon_{N_c}^{\text{FG}}), \quad (3)$$

where $\gamma = \beta(\mu - U_0)$ and $\mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\gamma, \tilde{n})$ is the incomplete Fermi integral of order $3/2$

$$\mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(a, b) = \int_b^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-a} + 1} dx, \quad (4)$$

with the lower bound $b = \beta \epsilon_{N_c}^{\text{FG}}$ and $a = \gamma$. Improved analytical expressions for Fermi integrals (complete and incomplete) can be found in Ref. [19].

Similarly, the number of electrons reads

$$N_e^{\text{FG}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\Omega}{\beta^{3/2}} \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\gamma, \beta \epsilon_{N_c}^{\text{FG}}). \quad (5)$$

The correction to the stress tensor is straightforward.

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{FG}} = -\frac{2}{3\Omega} \delta_{\alpha\beta} E_K^{\text{FG}} \quad (6)$$

The correction on the electronic pressure will automatically follow as it is proportional to the trace of the stress tensor $P = -\sigma_{ii}/3$, and is obviously computed after we have added the Fermi gas contributions to the stresses.

The usual expression of the entropy

$$S^{\text{FG}}/k_B = -2 \int_{N_c}^\infty dn \{f_n \ln(f_n) + (1 - f_n) \ln(1 - f_n)\}, \quad (7)$$

must be modified to avoid an unbounded numerical integration. Using the previous notations and by noting that $S = \Omega \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\mu$ we transform the unbounded integration into a bounded one, much more easy to perform

$$S^{\text{FG}}/k_B = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \Omega \beta^{-3/2} \left\{ \frac{5}{3} \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\beta\mu) - \gamma \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\beta\mu) \right\} + 2 \int_0^{N_c} dn \{f_n \ln(f_n) + (1 - f_n) \ln(1 - f_n)\}. \quad (8)$$

We emphasize that all electron gas expressions are now given by analytical expressions valid up to infinity. This is a serious improvement to the original model and allows for more precise and faster evaluations.

The method has been tested on warm dense aluminum [2] and successfully reproduces the Hugoniot curve obtained by a combination of KSDFT and Path Integral Monte-Carlo simulations [20], for a much lower computational cost. In particular, the double oscillations of the Hugoniot curve, at the origin of the Schottky anomaly of the specific heat [21, 22], is well reproduced, when a pure orbital free approach would have produce only a single averaged broad oscillation.

Table 1: Number of orbitals N_∞ per atom needed in a conventional KSDFT calculation of boron with 5 electrons in the pseudo-potential (see formula in [3]), according to an LLO= 10^{-4} , versus temperature at normal density $\rho_0 = 2.46 \text{ g/cm}^3$, number of orbitals N_c per atom used with the Ext. FPMD simulations, and degeneracy factor $\theta = T/T^{\text{TF}}$.

T 10^6 K	T eV	N_{at}	N_∞ /at LLO= 10^{-4}	N_c /at	θ
0.002	0.17	128	3	3	0.006
0.067	5.8	128	13	8	0.2
0.20	17.4	64	43	16	0.6
1	87	64	303	16	3
4	350	32	1538	32	12.5
32	2780	16	11018	64	100

4. Boron Isochores

Following the procedure used in the construction of FPEOS tables [4], we computed a table of 12 isochores: 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, and 15 times the normal density of α boron density at 300 K, (2.46 g/cm^3), discretized over 24 temperatures, ranging from $2 \cdot 10^3$ to $500 \cdot 10^6 \text{ K}$. All ABINIT calculations (9.6 version) were performed with the LDA exchange-correlation functional.

We used the projector augmented-wave (PAW) method with pseudo-potentials (PSP) provided by the `atompaw` program [23] to design a specific PSP with all 5 electrons in the valence for the whole table. This choice seems expensive, but avoids ambiguities upon PSP switch. It is clear that a systematic procedure has to be found for higher Z elements when multiple PSPs are used along a thermodynamic path. A convergence calculation was made to optimize the cutoff energy, which was set to 150 Ha. Similarly, the cutoff radius was set to 0.7 Bohr to accommodate densities up to a compression of 15. The time step was also varied from 80 to 0.1 atomic units at

high temperature, to avoid poorly described collisions, leading to biased pair distribution functions (PDF).

Table 1 gives the number of atoms and the number of orbitals N_c per atom used in Ext. FPMD simulations of boron at density ρ_0 . The corresponding total number of orbitals N_∞ per atom needed in conventional KSDFT simulations to ensure a minimum occupation (LLO) of 10^{-4} is also given to illustrate the huge number of orbitals compared to the weakly increasing number used in Ext. FPMD simulations. We note that the number of orbitals is almost proportional to the temperature, making the cost of a conventional calculation scaling with the cube of the temperature.

The resulting pressures and energies versus temperature are shown in Fig. 4. We observe an excellent agreement with the previous FPEOS results in pressure versus temperature representation (Fig. 4a) and in energy versus temperature representation (Fig. 4b). Note that for the latter, energies are shifted by 25.2 Ha/at and each curve is shifted by a factor of two with the previous curve. It is instructive to see that, along an isochore (e.g. $\rho = \rho_0$ Table. 1), the degeneracy parameter $\theta = T/T^{\text{FG}}$ (where T^{FG} is defined by $k_B T^{\text{FG}} = \epsilon^{\text{FG}}$) goes from 0.006 (fully degenerate electron gas) to a value of hundred (classical electron gas). Consequently, the pressure is first independent of the temperature in the degenerate regime, and then becomes proportional to the temperature in the classical regime. This generic shape is shared by all isochores for $\rho \gtrsim \rho_0$ and is reproduced by a fit due to Nikiforov [24], that we will use later.

5. Boron Hugoniot

The Hugoniot relation is deduced from conservation laws (mass, impulsion and energy) during a shock and relates the thermodynamic quantities after the shock (energy E , pressure P and volume V) to their counterparts before the shock, the pole characterized by (E_0, P_0, V_0)

$$(E - E_0) + \frac{1}{2}(P + P_0)(V - V_0) = 0. \quad (9)$$

The pole of the Hugoniot was computed from an α -boron configuration at 300 K with $E_0 = -24.6175$ Ha, $P_0 = -9.0646$ GPa, $V_0 = 7.2976 \text{ \AA}^3$ and the Hugoniot curve was obtained using the FPEOS tools. Our result appears in close agreement with the FPEOS one, for a much lower computational cost. Note that both models are more compressible than the SESAME #2230 [25].

The maximum compression is reached for temperatures just beyond 100 eV (see Fig. 2b), at the limit of conventional KSDFT simulations. By using an all electrons PSP for the whole table, we avoid discontinuities

that could occur when changing from a 3-electron PSP to a 5-electrons PSP at high temperature. As we will see, the turning point of the Hugoniot at maximum compressibility is linked to the ionization of the deep 1s shell.

6. High temperature Boron structure

The relative low computational cost of high temperature simulations, allows us to keep enough atoms to get a pair distribution function with significant statistics. We have reported in Fig. 3 the PDF of boron atoms (black circles) at density of 2.46 g/cm^3 and for 3 temperatures: 17, 86 and 350 eV. At high temperature, boron is partially ionized and behaves as a dense plasma. It is thus tempting to compare with the one component plasma (OCP) model, which is the reference model for coupled plasmas and the physics of which is entirely determined by a unique coupling parameter $\Gamma = Q^2/aT$. Here Q , a , and T are respectively the average charge of the ions, the Wigner-Seitz radius $a = (3/4\pi n_i)^{1/3}$, where n_i is the ionic density ($a = 2.27$ Bohr for ρ_0), and the temperature, all expressed in atomic units.

The OCP model considers bare Coulomb interactions between ions, without screening, leading to PDFs that depend on Γ only and can be generated by analytical fits [27]. Matching the computed PDF with the OCP ones leads to the concept of effective OCP to represent a real system ([28], see also [29]). We have shown that this effective OCP concept is very efficient at representing the short distance structure, since screening effects manifest mainly at long distance ($k \rightarrow 0$). For each temperature, we have searched for the OCP coupling parameter Γ_{eff} , whose PDF (solid black line) reproduces the closest approach distance and the distance for $g(r) = 0.5$. This comparison is made in Fig. 3 and except for the lowest temperature the agreement is quite good. At low temperature, the computed PDF clearly differs from the OCP one at intermediate range ($0.7 < r/a < 1.5$). This is probably the sign of remanent binding in the hot liquid boron, whose dimer and clusters characteristic lengths l are spread between 1.1 and 1.8 \AA (0.9 to 1.5 in units a) [26], as indicated by the red arrow in Fig. 3 for the dimer (1.59 \AA , 1.32 a) and by the red area for the various boron clusters characteristic lengths. To estimate the precision of the method, we have bracketed the actual effective coupling parameter by $\pm 25\%$, which gives the purple (grey) uncertainty area in Fig. 3. Except for the lowest temperature (17 eV), this area includes the majority of the simulation points.

A more systematic way to search for an effective coupling parameter that reproduces the structure is brought

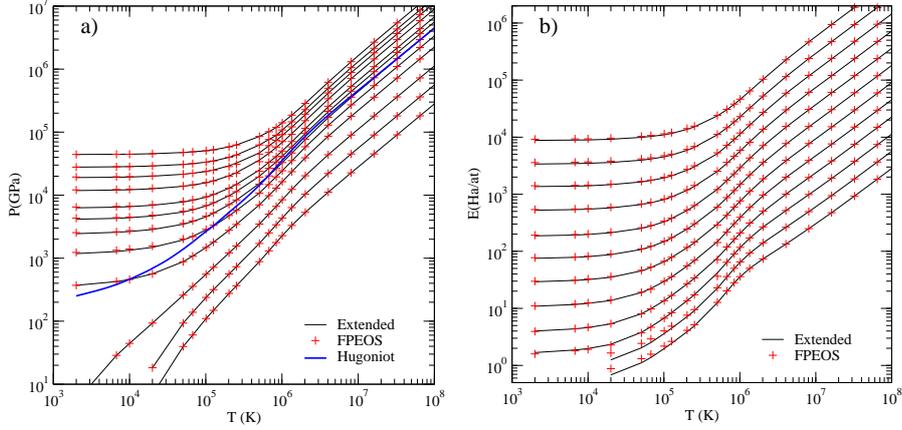


Figure 1: a) Pressure along isochores for Boron. Densities are from bottom to top: 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, and 15 times the normal density (2.46 g/cm^3). Black lines are the present Extended calculations and red crosses, the DFT/PIMC calculations. The heavy blue line is the Hugoniot. b) Energies along isochores. Energies are shifted by 25.2 Ha/at and each curve is shifted by a factor of two with the previous density.

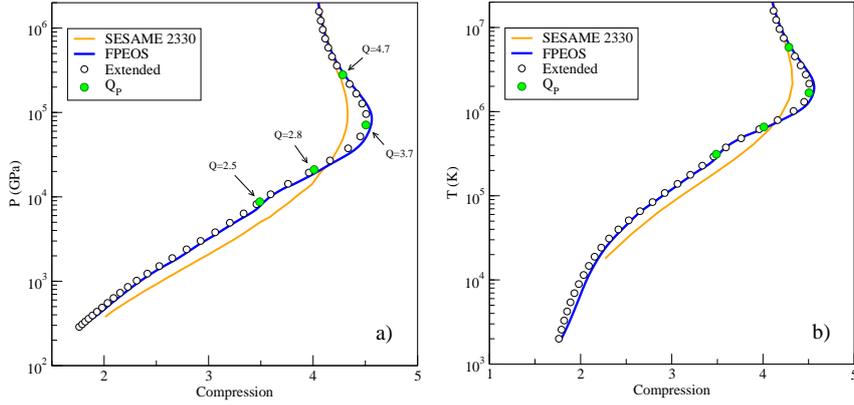


Figure 2: Hugoniot: a) pressure versus compression, b) temperature versus compression. The green circles are points along the Hugoniot for which the ionization Q has been estimated (see Table 3).

by the expression of the distance $r_{1/2}$ where $g(r) = 1/2$ (red dashed lines in Fig. 3), which expresses the size of the exclusion shell versus coupling, at low coupling [30]. This relation has been fitted from extensive simulations by Ott *et al.* [31] for systems at various screening and coupling parameters. For an unscreened system, the low coupling expression ($\Gamma < 2.4$) is

$$\Gamma_{\text{Ott}} = b_1 e^{b_2 r_{1/2}^3} + b_3, \quad (10)$$

with $b_1 = 1.238$, $b_2 = 1.575$, and $b_3 = -0.931$, where the coefficients have been optimized with our OCP simulations. The agreement between the two methods is good at high temperature. The low temperature case (0.64

a.u.) is less satisfactory for the previously given reasons. To provide an error estimation, we have used the previous bracketing of the effective coupling parameter to determine a min/max value for $r_{1/2}$ to be used with Ott's formulation (10), as displayed in the right panel of Fig. 3. The corresponding effective coupling parameters Γ_{Ott} are given in Table 2.

7. Ionization along an isochore

A proper definition of the ionization in extremes regimes is a matter of very active discussions [32], since there is no corresponding quantum observable. We pro-

pose here two convenient definitions of the average ionization deduced, on one hand, from its effect on the structure and , on the other hand, from the equation of state in the hot dense regime. These two definitions are:

- the ionization is the charge, Q_S , which is responsible for the short range ionic structure, given by the PDF. From the previous fits, using the effective OCP approach, we extract the average ionization deduced from the structure by $Q_S = \sqrt{\Gamma_{\text{eff}} a T}$. Similarly, by using Eq. (10) we define $Q_{\text{Ott}} = \sqrt{\Gamma_{\text{Ott}} a T}$.
- the ionization is the number of electrons per atom, Q_P , that returns the total pressure P computed by the simulation. To express the electronic part of the pressure, we used the Nikiforov [24] formulation

$$\frac{\beta P_{\text{elec}}}{n_e} = \beta \left[\beta^{-3} + 3.36 n_e \beta^{-3/2} + \frac{9\pi^4}{125} n_e^2 \right]^{1/3}, \quad (11)$$

where $n_e = Q_P n_i$ is the electronic density, and the perfect gas for the ionic contribution. We then search for the mean ionization Q_P that gives a difference $P - P(Q_P)$ smaller than a given precision. A secant algorithm is used to this end starting from two estimations bracketing the solution: the Thomas-Fermi Q_{TF} estimation that overestimates the ioniza-

tion and a lower bound $Q_{TF} - 20\%$ that underestimates the ionization. For the sake of comparison we also added a Thomas-Fermi-Dirac (TFD) estimation obtained with a radial code.

The evaluations Q_P , Q_S , Q_{Ott} , and Q_{TFD} of the average ionization, along the ρ_0 isochore, are summarized in Table 2. Q_P and Q_{TFD} are shown with two digits since they are the result of a direct computation with temperature and density as input. Q_S and Q_{Ott} are expressed with one digit since they result in an adjustment and are clearly less accurate. We note a general agreement between these different formulations, except for the lowest temperature, where the automatic Ott's procedure seems to underestimate the ionization.

The uncertainty in the ionization Q_S straightforwardly stems from the previous bracketing of the effective coupling and is found to be about 0.4 at 86 eV to 0.6 at 350 eV. Our 25% variation in the effective coupling parameter is big and could be reduced with longer simulations giving smaller uncertainties in the structure based ionization. When used with Ott's method (see right panel in Fig. 3), this bracketing gives an uncertainty of about 0.6 in the ionization Q_{Ott} , and is obviously not working for the lowest temperature. It is clear that the Ott's method for finding, in an automatic way, an equivalent effective coupling parameter, is very sensitive to the noise in the PDF and needs very well-converged PDFs as could result of an intensive use of the Ext. FPMD method in the high temperature regime ($T > 100$ eV). At contrast, the pressure estimation, is straightforward and does not introduce uncertainties, apart from the pressure model. Having shown the consistency of these estimations, we will use only the pressure-based ionization Q_P along the Hugoniot.

8. Ionization along the Hugoniot

Using the pressure-based definition we have estimated the ionization Q_P for selected points along the principal Hugoniot (orange circles in Fig. 2). For the lowest two points in temperature (27 and 57 eV, see Table 3), the ionization is less than three, which does not mean that $1s$ electrons are not excited at all. But, at the maximum of compression, at 144 eV, the ionization is 3.75, unambiguously indicating that the $1s$ shell is partially excited. The last point at 686 eV, is almost fully ionized (4.74). These pressure estimations of the ionization are close to a straightforward TFD estimation, which is not surprising since we are in the domain of validity of Thomas-Fermi-based theories (high density and high temperatures). The additional compressibility obtained

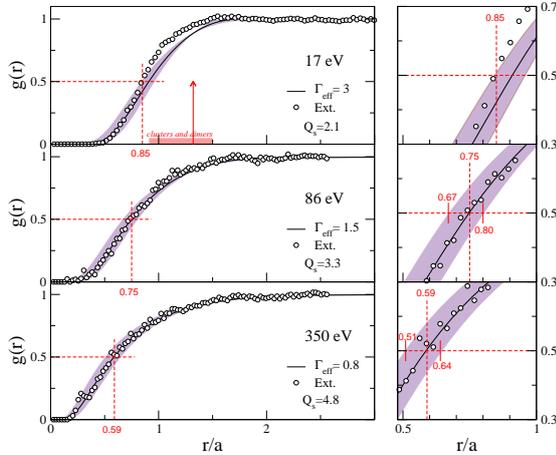


Figure 3: Left panel: pair distribution function of boron atoms (black circles) at 2.46 g/cm^3 and for 3 temperatures. The solid black line is the OCP PDF which defines Γ_{eff} . The purple (grey) area is given by $\Gamma_{\text{eff}} \pm 25\%$. The distance a is the atomic Wigner-Seitz radius equal to 2.273 atomic units, the red arrow the experimental length of the boron dimer and the red area, the range of the various boron clusters characteristic lengths [26]. The red dashed lines indicate the distance $r_{1/2}$ for which $g(r) = 0.5$ (see Table 2). Right panel: zoom in the vicinity of the $r_{1/2}$ point with estimations of min/max $r_{1/2}$.

Table 2: Ionizations Q_S and Q_{Ott} predicted from the structure and Q_P from the pressure along the isochore ρ_0 ($a=2.273$ a.u.). The effective coupling parameter Γ_{Ott} is given by Eq. (10).

T eV	P 10^2 GPa	Q_P	Γ_{eff}	Q_S	\pm	$r_{1/2}$ a	Γ_{Ott}	Q_{Ott}	\pm	Q_{TFD}
17	12.1	2.04	3.0	2.1	0.2	0.85	2.3	1.8	-	1.89
86	84.5	3.43	1.5	3.3	0.2	0.75	1.4	3.2	0.5	3.50
174	203	4.30	-	-	-	-	-	-	-	4.20
350	438	4.70	0.8	4.8	0.6	0.59	0.78	4.8	0.5	4.63
697	897	4.87	-	-	-	-	-	-	-	4.84

by the Ext. FPMD method as well as the FPEOS method is thus directly linked to the ionization of the innermost atomic shell. This effect is not present in the SESAME EOS which ignores atomic shells. In the kinetic regime, the relative uncertainty in the ionization is equal to the relative uncertainty in the pressure, which is known with a high accuracy in Ext. FPMD simulations. Error bars are thus of the same size as the symbols. in Fig. 2.

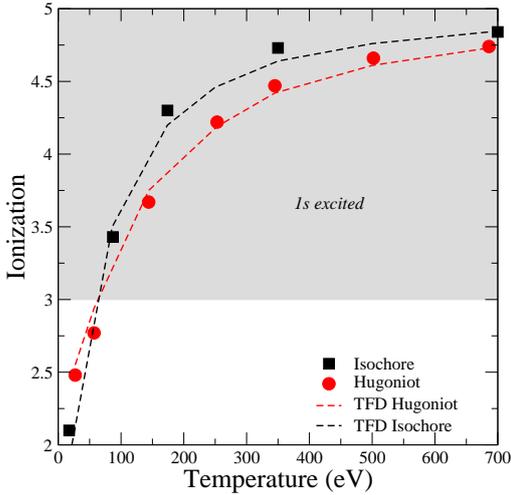


Figure 4: Ionizations versus temperature. Comparison between an isochoric transformation at ρ_0 (black squares) and the Hugoniot (red circles). Dashed lines are corresponding TFD calculations.

It is interesting to note that the ionization is larger for the same temperature along the ρ_0 isochore (black squares in Fig. 2) compared to the Hugoniot (red circles in Fig. 4). This effect is also present when the ionization is computed by TFD theory (dashed lines in Fig. 4). This is surprising, since for the same temperature the density is higher along the Hugoniot and should induce a higher ionization. This counterintuitive effect is explained by

Table 3: Ionizations Q_P from the pressure along the Hugoniot, given in Mbar= 10^2 GPa.

T eV	P 10^2 GPa	ρ g/cm^3	Q_P	Q_{TFD}
27	87.4	8.96	2.48	2.55
57	211	10.30	2.77	2.94
144	711	11.57	3.67	3.75
253	1364	11.45	4.22	4.19
345	1909	11.26	4.47	4.42
502	2800	11.01	4.66	4.61
686	3815	10.83	4.74	4.73

the simultaneous variations of the binding energy of the $1s$ state and of the chemical potential with the temperature and energy, as demonstrated by Shuai Zhang *et al.* [18], and confirmed by a TFD evaluation. The comparison of the present ionizations with average atom models will be the subject of a future paper.

9. Conclusions

We have used the newly available Ext. FPMD option in ABINIT 9.6 to compute the properties of boron at high temperature and density. From a large table of 13 densities and 24 temperatures we have generated a Hugoniot curve very close to the FPEOS results, for a much lower computational effort. Taking advantage of the reasonable computational cost of very high temperature simulations, we have produced consistent estimations of the mean ionization either from the pair distribution function of boron atoms or from the total pressure. We have applied this method along the Hugoniot, and confirmed the effect of deep $1s$ electrons ionization in the compressibility. The ionization delay along the Hugoniot is reproduced by a TFD calculation, which eliminates a shell effect explanation and confirms a variation of the chemical potential effect.

10. Acknowledgments

Bruno Siberchicot is acknowledged for providing us α -boron [33] configuration and calculations.

11. Materials and methods

The Ext. FPMD is now available in the ABINIT version 9.6. Extended calculations are activated by positioning the variable `useextfpmd` to 1, 2 or 3 (1 is the default value) and by setting the total number of orbitals to a much lower value than a conventional KSDF method would require (see Table 1 for examples for boron). The detailed implementation of the Ext. FPMD method is given in the CPC paper [2].

These data were derived from the following resources available in the public domain: for the Abinit software [www.abinit.org], and for the atompaw program [users.wfu.edu/natalie/papers/pwpaw].

References

- [1] Shen Zhang, Hongwei Wang, Wei Kang, Ping Zhang, X. T. He, *Physics of Plasmas* **2016**, *23* (4), 042707.
- [2] A. Blanchet, J. Clérouin, M. Torrent, F. Soubiran, *Computer Physics Communications* **2022**, *271*, 108215.
- [3] A. Blanchet, M. Torrent, J. Clérouin, *Physics of Plasmas* **2020**, *27* (12), 122706.
- [4] Burkhard Militzer, Felipe González-Cataldo, Shuai Zhang, Kevin P. Driver, François Soubiran, *Phys. Rev. E* **2021**, *103*, 013203.
- [5] Jean Clérouin, Vanina Recoules, Francois Soubiran, *Contributions to Plasma Physics* **2021**, *61* (10), e202100095, e202100095 ctp.202100095.R1.
- [6] N. David Mermin, *Phys. Rev.* **1965**, *137*, A1441–A1443.
- [7] Valentin V. Karasiev, Lázaro Calder  n, S. B. Trickey, *Phys. Rev. E* **2016**, *93*, 063207.
- [8] Kushal Ramakrishna, Tobias Dornheim, Jan Vorberger, *Phys. Rev. B* **2020**, *101*, 195129.
- [9] E. L. Pollock, D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 2555–2568.
- [10] Shuai Zhang, Kevin P. Driver, F. Soubiran, Burkhard Militzer, *Phys. Rev. E* **2017**, *96*, 013204.
- [11] Burkhard Militzer, Kevin P. Driver, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 176403.
- [12] Phanish Suryanarayana, Phanisri P. Pratapa, Abhiraj Sharma, John E. Pask, *Computer Physics Communications* **2018**, *224*, 288 – 298.
- [13] Yael Cytter, Eran Rabani, Daniel Neuhauser, Roi Baer, *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 115207.
- [14] A. J. White, L. A. Collins, *Phys. Rev. Lett.* **2020**, *125*, 055002.
- [15] C. E. Starrett, N. Shaffer, *Phys. Rev. E* **2020**, *102*, 043211.
- [16] F. Lambert, J. Clérouin, S. Mazevet, D. Gilles, *Contributions to Plasma Physics* **2007**, *47*, 272–280.
- [17] F. Lambert, J. Clérouin, J.-F. Danel, L. Kazandjian, S. Mazevet, *Properties of Hot and Dense Matter by Orbital-Free Molecular Dynamics*, Vol. 6 of *Recent Advances in Computational Chemistry*, Thomasz Wesolowski, Yann Alexander Wang (Eds:), World Scientific, Singapore, **2013**, pp. 165–201.
- [18] Shuai Zhang, Burkhard Militzer, Michelle C. Gregor, Kyle Caspersen, Lin H. Yang, Jim Gaffney, Tadashi Ogitsu, Damian Swift, Amy Lazicki, D. Erskine, Richard A. London, P. M. Celliers, Joseph Nilsen, Philip A. Sterne, Heather D. Whitley, *Phys. Rev. E* **2018**, *98*, 023205.
- [19] Valentin V. Karasiev, Debajit Chakraborty, S.B. Trickey, *Computer Physics Communications* **2015**, *192*, 114–123.
- [20] K. P. Driver, F. Soubiran, B. Militzer, *Phys. Rev. E* **2018**, *97*, 063207.
- [21] D. Benett, D. A. Liberman in *Shock Compression of Condensed Matter–1991*, S.C. Schmidt, R.D. Dick, J.W. Forbes, D.G. Tasker (Eds:), Elsevier, Amsterdam, **1992**, pp. 49–52.
- [22] J.C. Pain, *High Energy Density Physics* **2007**, *3* (1), 204 – 210.
- [23] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, G.E. Matthews, *Computer Physics Communications* **2001**, *135* (3), 329 – 347.
- [24] A. F. Nikiforov, V. G. Novikov, V. B. Uvarov, *Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter*, Birk  user, Basel, **2005**.
- [25] S. P. Lyon, J. D. Johnson (Eds:), *SESAME : The Los Alamos National Laboratory Equation of State Database, Report No. LA-UR-92-3407*, Group T-1, **1992**.
- [26] J. Niu, B. K. Rao, P. Jena, *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107* (1), 132–140.
- [27] N. Desbiens, P. Arnault, J. Clérouin, *Physics of Plasmas* **2016**, *23* (9), 092120.
- [28] Jean Clérouin, Philippe Arnault, Christopher Ticknor, Joel D. Kress, Lee A. Collins, *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 115003.
- [29] Zhao-Qi Wang, Jun Tang, Yong Hou, Qi-Feng Chen, Xiang-Rong Chen, Jia-Yu Dai, Xu-Jun Meng, Yun-Jun Gu, Lei Liu, Guo-Jun Li, Yang-Shun Lan, Zhi-Guo Li, *Phys. Rev. E* **2020**, *101*, 023302.
- [30] A similar relation exists at high coupling ($\Gamma > 2.4$) which relates the high of the first peak of the pair distribution function to the coupling parameter.
- [31] T. Ott, M. Bonitz, L. G. Stanton, M. S. Murillo, *Physics of Plasmas* **2014**, *21*, 113704.
- [32] Mandy Bethkenhagen, Bastian B. L. Witte, Maximilian Sch  rner, Gerd Röpke, Tilo D  ppner, Dominik Kraus, Siegfried H. Glenzer, Philip A. Sterne, Ronald Redmer, *Phys. Rev. Research* **2020**, *2*, 023260.
- [33] B. Siberchicot, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 224101.

Titre : De la surface au cœur des étoiles : vers une modélisation unifiée de la matière condensée aux plasmas

Mots clés : plasmas, matière condensée, DFT, étendu, équations d'état, universel

Résumé : Dans les codes de principes premiers quantiques, le nombre d'orbitales nécessaire à la description d'un ensemble d'atomes croît fortement avec la température. Ces codes de dynamique moléculaire quantique (QMD) sont de fait limités à des températures inférieures à quelques dizaines d'électronvolts. Cependant, à haute température, une partie significative des orbitales concerne des électrons libres de haute énergie, faiblement couplés aux ions du plasma. Cette thèse propose une simplification de ces orbitales de haute énergie en remplaçant, au-delà d'une certaine bande de coupure, le calcul numérique détaillé par une sommation analytique d'ondes planes pures. L'objectif principal de la thèse est de développer un nouveau modèle *ab initio* quantique permettant de décrire la matière de manière universelle, sur des larges gammes de densités et de températures, pour un coût en temps de calcul très réduit par rapport aux autres méthodes. Ce modèle est implémenté et partagé dans le code ouvert de QMD ABINIT. Enfin, cette approche est mise en œuvre dans le calcul d'équations d'état.

Title : From the surface to the core of stars : towards a unified modeling from condensed matter to plasmas

Keywords : plasma, condensed matter, DFT, extended, equations of state, universal

Abstract : In first-principles quantum codes, the number of orbitals needed to describe a set of atoms highly increases with temperature. These quantum molecular dynamics codes (QMD) are therefore limited to temperatures lower than a few tens of electronvolts. However, at high temperature, a significant part of the orbitals concerns free electrons of high energy, weakly coupled to the ions of the plasma. This thesis proposes a simplification of these high energy orbitals by replacing, beyond a certain band cut, the full detailed numerical computation with an analytical summation of pure plane waves. The main goal of this thesis is to develop a new quantum *ab initio* model allowing to describe the matter universally over a large range of densities and temperatures, for a lot less computational cost than other methods. This model is implemented and shared in the QMD free and open-source software ABINIT. This approach is finally tested with the computation of equations of state.

