

Remerciements

Je remercie en premier lieu notre Dieu, le tout puissant, qui nous a doté de la merveilleuse faculté de raisonnement, de m'avoir donnée le courage et la volonté de mener à terme le présent travail.

*Avant d'aborder le corps du sujet de ce mémoire, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail. Merci à Monsieur **Zrirgui djamel** et Monsieur **Boukhalfa Soufiane** et Monsieur **Kheffache Sedik** pour avoir bien voulu être les examinateurs de mon mémoire.*

*Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi au monsieur **Chibani Moussa** pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Merci à mon encadreur Monsieur **Benamara Salem** pour ces précieux conseils .Ce fut pour moi un enrichissement scientifique et surtout un grand honneur d'avoir pu travailler avec vous, je vous exprime mon plus profond respect.*

Je remercie tous mes enseignants

Je remercie également tous mes chers amis pour les moments agréables qu'on a passé ensemble.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans ceux que j'adresse à mes parents, mes sœurs, et mes frères pour leurs aides et leur soutien constant.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

La mémoire de mon frère.

Mes parents pour leurs sacrifices et leur patience.

Mes très chers frères et sœurs.

Tous mes amis et mes collègues.

Mes enseignants.

Yasmina

Table des matières

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Introduction générale1

Chapitre 1 Méthodes d'approximations.....3

1.1 Equation de Schrödinger non relativiste.....4

1.2 Equation de Schrödinger relativiste.....5

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....7

1.4 Approximations de champ moyen.....8

1.4.1 Approximation de Hartree.....8

1.4.2 Approximation de Hartree-Fock.....9

1.4.3 Approximation de Hartree-Fock Slater.....12

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité12

1.5.1. Modèle de thomas et Fermi.....13

1.5.2 Théorèmes Hohenberg et Kohn.14

1.5.3 Equation de kohn et Sham16

1.5.4. Les approximations en DFT.....18

Chapitre 2 Mise en œuvre de la DFT.22

2.1 Notion de pseudo -potentiel.....23

2.1.1	Approximation de cœur gelé.....	23
2.1.2	Oscillation du potentiel dans la zone de cœur.....	24
2.1.3	La théorie de Phillips et Kleinman.....	27
2.1.4	Critères.....	28
2.2	Types de pseudo potentiel.....	29
2.2.1	Pseudo potentiel à norme conservée	29
2.2.2	Pseudo potentiel Ultra doux.....	33
2.3	Correction non linéaire de cœur.....	35
2.4	Procédure d'un pseudo potentiel atomique.....	37
2.5	Méthodes de calculs.....	38
2.5.1	Les bases de projections.....	38
2.5.1.1	Bases des ondes planes.....	38
2.5.1.2	Les bases LCAO.....	44
2.5.1.3	Bases des ondes augmentées et projetées (apw) et la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	45
2.5.1.4	La méthode du champ auto-cohérent (SCF).....	50
2.5.2	Codes de calculs	50
2.5.2.1	Dynamique moléculaire.....	50
2.5.2.2	Principe de la dynamique moléculaire.....	51
2.5.2.3	Dynamiques moléculaires classiques.....	51
2.5.2.4	Dynamique moléculaire ab-initio.....	53
2.5.2.5	Dynamique moléculaire ab-initio à pression constante.....	54

2.5.2.6	Méthode d'ordre N^3	55
2.5.2.7	Méthode d'ordre N	56
2.5.2.8	Le code siesta.....	57
2.6	Succès et limites de DFT.....	57
Chapitre 3	Interaction à longue et courte portée	59
3.1	Principe de séparation.....	60
3.1.1	Séparation de l'interaction coulombienne.....	61
3.1.2	Aspect pratique	62
3.1.3	Validation de la méthode.....	64
3.2	Revue et application.....	65
3.2.1	Approche dans le cadre spécifique de la DFT.....	65
3.2.2	La fonctionnelle HSE03.....	68
3.3	Formalisme RSHX.....	70
3.3.1	Un nouveau fonctionnel hybride.....	70
3.3.2	Application au niveau moléculaire.....	72
	Conclusion générale.....	74
	Bibliographe	

Liste des figures

2.1 A gauche la structure d'un atome réel. A droite représentation de l'atome dans le cadre de l'approximation des cœur-gelés.....	24
2.2 Exemple de pseudo fonction d'onde réelle. Les fonctions d'onde réelles sont représentées en trait continue et les pseudo-fonctions d'onde sont représentées en trait discontinue. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3.2$ u. a).....	25
2.3 Méthode de génération d'un pseudo-potential suivant le schéma de Trouillier–Martins...37	37
2.4 Procédure de calcul de l'énergie totale dans un solide par une méthode de type ondes planes – pseudo-potentiels. L'auto cohérence est atteinte lorsque la densité en entrée à une précision près $\rho_{out} = \rho_{in}$	43
2.5 Algorithme de dynamique moléculaire.....	51
2.6 Croissance du temps de calcul en fonction de la taille du système en nombre d'électrons N, dans la méthode d'ordre N^3	56
2.7 Croissance du temps de calcul en fonction de la taille du système en nombre d'électrons N, dans la méthode d'ordre N.	56
3.1 La décomposition du noyau $1/r$ dans l'approche utilisant la fonction erreur pour deux valeurs différentes du paramètre de séparation μ	61

Introduction générale

Introduction générale

Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck (prix Nobel de physique en 1918), et par l'explication du photo-électrique par Albert Einstein (prix Nobel de physique en 1923).

Dans les années vingt, est apparue la formalisation mathématique par Erwin Schrödinger (prix Nobel de physique en 1933) du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation dite "équation de Schrödinger" introduite afin de déterminer les propriétés des systèmes physiques, mais ces propriétés sont rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules. En effet, la résolution de ces problèmes dits "à N corps" doit inévitablement avoir recours à des approximations, non seulement pour simplifier les calculs mais aussi pour une bonne représentation de ce système très complexe.

Dans le premier chapitre, nous allons présenter dans le cadre théorique, les méthodes d'approximations pour l'équation de Schrödinger non relativiste dite "Ab initio" et la méthode de la DFT .

La DFT qui est une reformulation du problème à N corps en un problème basé sur la notion de la densité électronique qui dépend de trois variables. Elle est basée sur deux théorèmes établis par Pierre Hohenberg et Walter Kohn et devient populaire grâce aux équations de Kohn et Sham, en modélisant la corrélation électrique. Par ailleurs de nombreux approximations ont été introduites pour la fonctionnelle d'échange –corrélation (LDA et GGA et Hybrides) .

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les différentes notions et types de pseudo potentiels ainsi, les méthodes de calcul qui se différencient entre elles par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'ondes prises comme base. Nous définirons aussi les différentes bases de projections et le code basé sur l'approximation de pseudopotentiel 'seista'.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons l'idée qui consiste à traiter séparément les parties courte et longue portée de l'interaction électronique dans la DFT.

Chapitre I :

Méthodes d'approximations

En théorie quantique, un système constitué d'un ensemble de particules (électrons et noyaux) est décrit par une fonction d'onde qui satisfait l'équation de Schrödinger. La résolution analytique et rigoureuse de cette équation n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène (systèmes à un seul électron). Pour résoudre cette équation dans le cas des systèmes complexes à plusieurs électrons, il faut passer par des méthodes d'approximations. Dans ce chapitre, nous exposerons les différentes approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

1.1 Equation de Schrödinger non relativiste

Dans le cas d'un système à N électrons, l'équation de Schrödinger non relativiste [1] est donnée par :

$$H \Psi(\{r_i\}\{R_j\}) = E \Psi(\{r_i\}\{R_j\}) \quad (1.01)$$

où E est l'énergie totale du système et $\Psi(\{r_i\}\{R_j\})$ est la fonction d'onde à plusieurs particules tel que l'ensemble $\{r_i\}$ contient les variables décrivant les électrons et $\{R_j\}$ celles décrivant les noyaux, H représente l'hamiltonien non relativiste, et l'énergie totale du système.

Pour un système comprenant N noyaux et n électrons l'hamiltonien se développe suivant l'expression :

$$H = [T_N + T_e + T_{nn} + T_{ne} + T_{ee}] \quad (1.02)$$

avec :

$$T_N = \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \text{ est l'énergie cinétique des } N \text{ noyaux.}$$

$$T_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} k e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \text{ est l'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.}$$

$$T_{ne} = - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} k e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \text{ est l'énergie potentielle d'interaction noyau-électron.}$$

$$T_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j}^n \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} \text{ est l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.}$$

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \text{ est l'énergie cinétique des électrons.}$$

Où m et M sont les masses respectives de l'électron et du noyau, Z_{α} et Z_{β} sont les charges des noyaux α et β .

En mécanique quantique non relativiste, un système à N électrons est représenté par une fonction d'onde qui dépend des positions. La fonction d'onde décrivant un seul électron (mono-électronique) est un spin-orbital (Harmonique sphérique).

La fonction d'onde mono-électronique s'écrit comme suit

$$\Psi(r_1) = \Psi(r_1, \sigma_1) \quad (1.03)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$E \Psi = H \Psi \quad (1.04)$$

$$H = \left[\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} k e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^N \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} k e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \right] \quad (1.05)$$

1.2 Equation de Schrödinger relativiste

L'équation de Klein-Gordon [2] correspond à la version relativiste de l'équation de Schrödinger, Elle est obtenue de la même manière que celle-ci mais, en partant de la relation d'énergie-impulsion relativiste donnée par

$$E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (1.06)$$

Dirac a introduit son équation pour remédier aux problèmes posés par l'équation de Klein-Gordon (solution d'énergie négative et probabilité négative).

Comme l'a fait remarquer Dirac en 1927, la source des problèmes de l'équation de Klein-Gordon était due à la présence de dérivées de second ordre conduisant fatalement à une ambiguïté de signe, donc il chercha à reformuler l'équation de Klein-Gordon de telle sorte qu'elle fasse apparaître une dérivée du premier ordre à la fois pour le temps et pour les coordonnées d'espace.

Dans le cadre relativiste, l'équation de Schrödinger pour une particule libre est donnée par

$$\frac{p^2}{2m} \Psi = H \Psi \quad (1.07)$$

avec H représente l'hamiltonien du système et \vec{P} est la quantité du mouvement dont l'expression est donnée par :

$$\vec{p} = \frac{-i\hbar \vec{\nabla}}{2m} \quad (1.08)$$

qui donne après substitution des quantités par leur représentation en termes d'opérateurs l'équation suivante :

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right)^2 \Psi = (-c^2 \hbar^2 \vec{\nabla}^2 - m^2 c^4) \Psi \quad (1.09)$$

Cette équation fait apparaître une densité dépendante du temps donc non normalisée, La quantité de mouvement est définie par :

$$p^2 = (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \quad (1.10)$$

où σ représente les matrices de Pauli définies de la sorte :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

Pour avoir une dérivée première par rapport au temps on introduit l'équation suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \pm \sqrt{-c^2 \hbar^2 \vec{\nabla}^2 - m^2 c^4} \Psi \quad (1.12)$$

Le problème dans cette équation c'est qu'on ne peut pas calculer la racine d'un opérateur. Pour remédier à ce problème, Dirac a posé les bases de la mécanique quantique relativiste ce dernier a remplacé l'équation de Schrödinger dépendante du temps par l'équation suivante :

$$[\alpha p + \beta mc^2] \Psi = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (1.13)$$

où α est une matrice hermitique, anticommutative de dimension quatre et β est une matrice identité.

En mécanique quantique relativiste, un électron est décrit par un spineur à quatre composantes qui dépend des coordonnées partielles. La fonction d'onde relativiste d'un système à quatre composantes est donnée comme suit

$$\begin{pmatrix} \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \\ \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

$$\Psi_S = \begin{pmatrix} \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \Psi_L = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

Ψ_S, Ψ_L sont les composantes grandes et petites de la fonction d'onde.

En présence d'un champ électrostatique créée par le noyau, l'équation de Dirac devient :

$$[\beta mc^2 + c\alpha \cdot p + V]\Psi = E\Psi \quad (1.16)$$

V est le potentiel de noyau.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'hamiltonien défini par l'équation (1.05) est très complexe. Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, Born Max et Robert Oppenheimer [3] ont proposé une première approximation consistant à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, cette approximation s'appuie sur le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons. Donc les noyaux bougent beaucoup moins vite que les électrons, de ce fait, ils peuvent être considérés comme immobiles et leur mouvement n'affecte pas celui des électrons. De cette façon, nous pouvons découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux.

L'hamiltonien total du système s'écrit comme étant la somme de deux hamiltonien (électronique et nucléaire) :

$$H_{tot} = H_e + H_N \quad (1.17)$$

La fonction d'onde du système Ψ s'écrit comme le produit de la fonction d'onde électronique Ψ_e et la fonction d'onde nucléaire Ψ_N :

$$\Psi_{tot} = \Psi_e \Psi_N \quad (1.18)$$

Dans le cadre de cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux est négligée et l'expression du Hamiltonien électronique est donnée comme suit :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^N \frac{Ke^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.19)$$

$$H_{el} \varphi(r, R) = E_{el}(R) \varphi(r, R) \quad (1.20)$$

Cette approximation est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger car même si elle ne permet pas de résoudre cette équation, elle réduit le degré de complexité du système en le réduisant à celui de n électrons. Le problème reste complexe et n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas particuliers où l'hamiltonien est suffisamment simple. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

1.4 Approximations de champ moyen

La complexité du terme de répulsion coulombienne rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. La théorie du champ moyen permet de ramener le problème de N électrons à celui d'un seul électron baignant dans le potentiel moyen créé par les autres électrons. C'est-à-dire, l'électron ne subit que l'influence moyenne des électrons qui l'entourent.

1.4.1 Approximation de Hartree

La complexité de l'équation (1. 20) est due aux interactions électron-électron qui empêche une séparation en n équations mono- électroniques. Pour simplifier la résolution de cette équation, Hartree [4] a proposé d'écrire la fonction d'onde à n électrons comme étant le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques [5] :

$$\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \quad (1.21)$$

Cette équation est appelée le produit de Hartree.

Chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons.

L'équation de Schrödinger mono-électronique s'écrit :

$$h_i \varphi_i(r_i) = E \varphi_i(r_i) \quad (1.22)$$

L'équation (1.22) est appelée: équation de Hartree.

L'énergie d'interaction de toutes les paires d'électrons $\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{Ke^2}{|r_i - r_j|}$ peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie potentielle $\Omega_i(r_i)$ de l'électron dans le champ moyen des autres. L'Hamiltonien électronique s'écrit :

$$H_{él} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \right) = \sum_{i=1}^n h_i \quad (1.23)$$

Où $\sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) = \int d^3r' \frac{\rho_i(r')}{|r - r'|}$ représente le potentiel de Hartree

et $\rho_i(r') = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r)|$ est la densité électronique en r auquel contribuent tous les états mono -électroniques du système.

Les électrons sont des particules identiques indiscernables qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli [6]. Deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même orbite. Donc, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons.

1.4.2 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Vladimir Fock [7] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli [6]. Pour contourner ce problème, Il impose une forme antisymétrique à la fonction d'onde.

La fonction d'onde doit changer de signe lors d'une permutation de deux électrons. Une nouvelle approximation consiste à écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [8] construit de N fonctions d'ondes mono-électroniques appelée spin-orbitales. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace dépendant des coordonnées de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre deux valeurs opposées : ($\alpha(S) = 1/2$ et $\beta(S) = (-1/2)$.)

La fonction d'onde du système à n électrons s'écrit :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1 \alpha(1) & \varphi_1 \beta(1) & \dots & \varphi_n \alpha(1) & \varphi_n \beta(1) \\ \varphi_1 \alpha(2) & \varphi_1 \beta(2) & \dots & \varphi_n \alpha(2) & \varphi_n \beta(2) \\ & & \dots & & \\ & & & \dots & \\ \varphi_1 \alpha(n) & \varphi_1 \beta(n) & \dots & \varphi_n \alpha(n) & \varphi_n \beta(n) \end{vmatrix}$$

La théorie Hartree Fock utilise le principe variationnel, en minimisant l'énergie électronique effective par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. Ce principe affirme que l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte de l'état fondamental.

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E \geq E_0 \quad (1.24)$$

Où E_0 représente l'énergie associée à l'état fondamental.

En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange et la condition d'orthonormalisation des spin-orbitales c'est à dire $\delta_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$, le lagrangien s'écrit :

$$\mathcal{L} = \langle \varphi | H | \varphi \rangle - \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (1.25)$$

δ_{ij} représente Les multiplicateurs de Lagrange $\delta \mathcal{L}$

Minimiser l'énergie mène à résoudre : $\delta \mathcal{L} = 0$, pour une infiniment petite variation des spin-orbitales: $\Psi_i \rightarrow \Psi_i + \delta \Psi_i$

$\delta \mathcal{L}$ se calcule comme suit :

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L} &= \sum_i^N \langle \delta \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N \langle \delta \Psi_i | J_j | \Psi_i \rangle - \langle \delta \Psi_i | K_j | \Psi_i \rangle - \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} (\langle \delta \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}) \\ &= \sum_i^N \langle \delta \Psi_i | [(\hat{h} + \sum_j^N J_j - K_j) | \Psi_i \rangle - \sum_j^N \epsilon_{ij} | \Psi_j \rangle] \end{aligned} \quad (1.26)$$

On a $\delta \mathcal{L} = 0$ équivalent à :

$$(\hat{h} + \sum_j^N J_j - K_j) | \Psi_i \rangle = \sum_j^N \epsilon_{ij} | \Psi_j \rangle \quad (1.27)$$

A partir de cette équation, on peut définir l'opérateur de Fock appliqué à l'électron I

$$F(x_1) = \hat{h}(x_1) + \sum_j^N J_j(x_1) - K_j(x_1) \quad (1.28)$$

- Les équations de Hartree Fock

Pour une particule évoluant dans un champ de N noyaux, l'hamiltonien est définie comme suit :

$$H = \sum_i^N \frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.29)$$

Il peut être séparé en deux parties :

- mono-électrique :

$$\langle \varphi | h | \varphi \rangle = \sum_i^N \langle \varphi | h_i | \varphi \rangle \quad (1.30)$$

- bi-électrique :

$$\left\langle \varphi \left| \frac{1}{r} \right| \varphi \right\rangle = \sum_i^N \sum_{j>1}^N \left\langle \varphi \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi \right\rangle \quad (1.31)$$

De façon générale, l'énergie s'écrit :

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \sum_i^N \langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_i \Psi_j \rangle}_{\text{terme 1}} - \underbrace{\langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_j \Psi_i \rangle}_{\text{terme 2}} \quad (1.32)$$

Dans la partie bi-électrique le premier terme appelé terme de Coulomb et le deuxième terme est appelé terme d'échange.

Pour simplifier l'écriture, on introduit les opérateurs de Coulomb J_{ij} et d'échange K_{ij} qui sont définis comme suit :

$$J_{ij} = \langle \Psi_i | J_j | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_i \Psi_j \rangle \quad (1.33)$$

$$K_{ij} = \langle \Psi_i | K_j | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_j \Psi_i \rangle \quad (1.34)$$

L'opérateur de Fock doit être invariant à une transformation unitaire, ce qui donne :

$$F | \Psi_i \rangle = E_i | \Psi_i \rangle \quad (1.35)$$

$$E_i = \langle \Psi_i | F | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle + \sum_j^N \langle \Psi_i | J_j | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_i | K_j | \Psi_i \rangle \quad (1.36)$$

L'énergie totale de Hartree Fock est la somme des énergies mono électronique. Mais en faisant cela, les énergies de coulomb et l'échange sont comptées deux fois, il faut donc les soustraire. L'expression simple de l'énergie Hartree Fock est :

$$E_{HF} = \sum_i^N \langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N J_{ij} - K_{ij} \quad (1.37)$$

1.4.3 Approximation de Hartree Fock Slater

L'approximation de Hartree Fock est utilisée avec succès pour le calcul des fonctions d'ondes localisées qui décrivent les systèmes atomiques. Ce qui n'est pas le cas pour les systèmes étendus tel que les liquides. Slater [9] a proposé en 1951 une méthode simple où l'énergie d'échange non local pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(r)$ est donnée comme suit :

$$V_x = -6\alpha \left(\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.38)$$

où α est un paramètre sans dimension .

La forme simple et locale du potentiel d'échange proposée permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables.

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique avec la résolution de l'équation de Schrödinger d'une manière plus simple. Cette méthode repose sur l'idée d'exprimer l'énergie du système sous forme d'une fonctionnelle de la densité électronique qui est plutôt facile à traiter puisque elle dépend de 3 variables. Cette idée fut introduite pour la première fois par Thomas et Fermi [10,11] en 1927 et développée théoriquement par Hohenberg-Kohn [12,13]

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique.

Cette densité est notée $\rho(r)$ est une fonction positive qui dépend uniquement de trois coordonnées de l'espace (x, y, z) . Cette quantité intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini.

$$\int_0^{\infty} \rho(r) dr = n_e \quad (1.39)$$

La densité électronique permet la description complète des propriétés d'un système, c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.5.1 Modèle de thomas et Fermi

La théorie de la fonctionnelle densité tire ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [10, 11] qui repose sur une statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. Elle repose sur l'hypothèse que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases (deux électrons dans chaque élément de volume).

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne:

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3h^3} P_f^3(r) \quad (1.40)$$

L'énergie cinétique représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique suivante:

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) d^3r \quad (1.41)$$

En utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron (qui peuvent eux aussi être exprimés en termes de densité électronique), l'énergie d'un atome est exprimée comme suit

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) d^3r + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.42)$$

1.5.2 Théorèmes Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [12] ont formulé et démontré le théorème qui a mis sur des bases mathématiques solide l'idée de Thomas et Fermi. Cette formulation repose sur deux théorèmes fondamentaux qui sont énoncés comme suit :

Premier théorème : *Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ le potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près par la densité $\rho_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.*

Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

En appliquant le principe variationnel l'hamiltonien s'écrit :

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (1.43)$$

On suppose l'existence d'un autre potentiel V' qui mène à la même densité électronique, l'hamiltonien dans ce cas s'écrit :

$$H = T + V' + V_{ee} \quad (1.44)$$

Soient Ψ et Ψ' les fonctions d'ondes des états fondamentaux associés à H et H' , on appliquant le principe variationnel on obtient :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle \quad (1.45)$$

$$E < E' + \int \rho'(r) [V(r) - V'(r)] \quad (1.46)$$

Deuxième théorème : *il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque potentiel $V_{ext}(r)$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte ρ_0 de l'état fondamental.*

Ce théorème implique que :

- ✚ L'énergie totale du système atteint sa valeur minimale, lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamentale $\rho_0(r)$.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (1.47)$$

- ✚ Cette énergie peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.48)$$

En posant

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (1.49)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E(\rho) = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F(\rho) \quad (1.50)$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur la particule. $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle Hohenberg et Kohn et regroupe tous les termes indépendants de potentiel externe de l'énergie cinétique électronique, et l'énergie répulsive électron-électron donc nous pouvons la décomposer comme suit :

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (1.51)$$

Le terme $V_{ee}(\rho)$ représente l'énergie électronique classique d'une densité de charge, plus le terme quantique d'échange et de corrélation E_{xc} .

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc} \quad (1.52)$$

Il nous reste donc à déterminer le terme cinétique $T[\rho]$ et les termes d'échange et corrélation E_{xc} .

1.5.3 Equation de kohn et Sham

Les deux théorèmes proposés et établis par Hohenberg et Kohn en 1964 [12] permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. Si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental, mais le problème qui se pose est que la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est difficile à approcher directement notamment sa partie cinétique .

Walter Kohn et Lu Sham ont proposé en 1965 [13] une méthode qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème des électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe .Ceci nous donne la forme fonctionnelle de T et remplace V par un potentiel effectif.

Pour obtenir le terme d'échange – corrélation il faut passer par 2 étapes

✚ Premièrement :

On a :

$$T[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]) \quad (1.53)$$

Avec T_S est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction dont l'expression en fonction de $\rho(r)$ n'est pas connue

$$T_S[\rho(r)] = \sum_i^n \int dr \Psi_i \left(\frac{-\nabla^2}{2m} \right) \Psi_i \quad (1.54)$$

✚ Deuxièmement :

On a :

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (1.55)$$

Où E_H est l'énergie de Hartree d'interaction électron-électron qui s'écrit comme suit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (1.56)$$

L'énergie d'échange et de corrélation est donnée comme suit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = (V_{ee}[\rho(r)] - E_{HF}[\rho(r)]) + (T[n(r)] - Ts[n(r)]) = \Delta T[\rho] - \Delta V[\rho] \quad (1.57)$$

Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interactions ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle est celle de Hartree)

Par conséquent la formule exacte de l'énergie de l'état fondamental est donné par

$$E[\rho(r)] = Ts[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1.58)$$

$$V_{ee}[\rho(r)] = \int v(r) \rho(r) dr \quad (1.59)$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial Ts[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v(r) + \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.60)$$

D'où on est amené à résoudre l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r)\right) \Psi_i = \epsilon \Psi_i(r) \quad (1.61)$$

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}\right) \Psi_i = \epsilon \Psi_i(r) \quad (1.62)$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (1.63)$$

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} est remplacé par un système effectif sans interaction dans un champ effectif.

1.5.3 Les approximations en DFT

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et corrélation. Différentes types d'approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été utilisées. On peut les regrouper essentiellement en trois types qui sont Approximation de la Densité Locale (LDA), approximation de gradient généralisé (GGA), les fonctionnels hybrides.

Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation ($E_{xc}[\rho]$), dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. On cherche donc des approximations qui permettent de retrouver convenablement les propriétés étudiées. Donc, on utilise un certain nombre de propriétés que doit satisfaire la fonctionnelle, nous ne donnerons pas une description détaillée de ces relations mathématiques, mais disons simplement qu'elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories :

- Les conditions de signes : les énergies d'échange - corrélation doivent toujours être négatives.
- Les relations d'échelle : les fonctionnelles doivent conserver l'énergie dans un changement d'unité de longueur.
- Les comportements asymptotiques : lorsque la distance entre l'électron et le noyau tend vers l'infini, l'énergie d'échange et de corrélation doit respecter certains comportements. Il en est de même aux courtes distances.
- Les règles de somme : la fonctionnelle peut s'exprimer de façon exacte comme suit :

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint \frac{\rho_{\sigma}(r)}{|r-r'|} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r, r') dr dr' \quad (1.64)$$

h_{xc} est la fonction de trou d'échange-corrélation.

- la limite de densité homogène : lorsque la densité est homogène, on doit retrouver la fonctionnelle LDA.

Approximation de la densité locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$, Kohn et Sham ont proposé l'approximation de la densité locale (LDA). Dans le

cadre de cette approximation, on suppose que la densité électronique varie lentement en fonction de r et peut être considéré :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{XC} [(\rho(r))] \rho(r) dr \quad (1.65)$$

ε_{XC} : est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité.

Le potentiel d'échange –corrélation peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (1.66)$$

La fonctionnelle d'échange–corrélation peut être divisée en une contribution d'échange et une contribution de corrélation .

$$\varepsilon_{XC}^{LDA} = \varepsilon_x [\rho(r)] + \varepsilon_c [\rho(r)] \quad (1.67)$$

La forme exacte de l'énergie d'échange est connue :

$$\varepsilon_x^{hom} [\rho(r)] = -C_x \rho^{1/3}(r) \quad (1.68)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad (1.69)$$

L'approximation LDA , permet d'obtenir de bons résultats en utilisant les résultats d'un gaz d'électron homogène dont la densité de ce dernier est égale à celui d'un gaz d'électron inhomogène, mais elle ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes. Ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Walls. Ainsi différentes améliorations ont été proposées. Une première extension consiste à prendre en compte le spin dans la fonctionnelle d'échange corrélation, l'ajout de ce degré de liberté permet en effet une plus grande flexibilité qui peut améliorer les approximations pour les systèmes polarisés. Une autre démarche consiste à aller au-delà de l'approximation locale.

Approximation de gradient généralisé (GGA)

Pour permettre de décrire avec plus de précision les milieux inhomogènes, il était nécessaire de passer au-delà de l'approximation du gaz d'électrons homogène. Pour les interactions dites non-locales ont une dépendance en ρ et en $\nabla(\rho(\vec{r}))$ (d'où le nom « Generalized Gradient Approximation »

D'une façon générale, elles peuvent être décrites par la relation suivante :

$$E_{xc}[\rho, \nabla(\rho(\vec{r}))] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (1.70)$$

Cette approximation améliore les résultats en utilisant une énergie d'échange et de corrélation qui dépend du gradient, dans le but de mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Elle est mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules et des solides.

De nombreuses para-métrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation tels que : Langret et Perdew [14], Langret et Mehl [15], Huand et Langret [16], Perdew [17], Perdew et Wang [18], Becke [19], Perdew, Wang et Becke [20] et Perdew, Burk et Ernzerhof [21]. Cette dernière est connue sous le nom de PBE.

Plusieurs expressions ont été proposées pour la fonction(GGA)

- la fonctionnelle d'échange-corrélation PWGGA (Perdrew Wang GGA) [22-24]
- la fonctionnelle d'échange Becke [25,26] et de corrélation LYP (Lee, Yang, Parr)
- la fonctionnelle optimisée sur et pour corriger les calculs HF (donc totalement non locale) Colle Salvetti [27,28].

Les fonctionnels hybrides

À grande distance, LDA et GAA sont inadaptées de décrire les interactions électroniques, d'où la nécessité d'introduire de nouvelles fonctionnelles dites hybrides (introduite en 1993 par Axel Becke). Ces fonctionnelle sont composées d'une somme de type d'échange et de corrélation contiennent les deux types : l'échange de DFT (c-à-d. une pièce de LDA et une pièce de GGA) et un type de Hartree – Fock d'échange calculé à partir des orbitales. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés.

La première fonctionnelle proposée est HH (half and half).

$$E_{xc}^{HH} = \frac{1}{2} (E_x^{HF} + E_C^{DFT}) \quad (1.71)$$

E_C^{DFT} est un type *LDA* ou *GGA*.

L'objectif des méthodes utilisant des fonctionnels hybrides est de mélanger les énergies d'échanges calculées de manière exacte comme dans la méthode HF avec celles obtenues par des méthodes de la DFT afin d'obtenir le meilleur résultat dans la description du système. Les fonctionnelles les plus utilisées sont connues sous le nom de Becke -3- paramètre r , Lee, Yang. *B3LYP*.

Chapitre II:

Mise en œuvre de la DFT

Les méthodes numériques de calcul des structures électroniques basées sur la théorie de la DFT se heurtent au problème du nombre élevé d'électrons. Les calculs sont lourds et lents ; ils sont gourmands en mémoire et en temps. Pour contourner ce problème, l'idée consiste à s'affranchir des électrons des couches internes et ne prendre que les électrons de valence. La méthode développée autour de cette idée est connue sous le nom de la méthode des pseudo-potentiels. Dans ce présent chapitre, on va détailler les notions de cette méthode ainsi que les différentes méthodes de calculs pour la résolution des équations de la DFT.

2.1 Notion de pseudo-potentiel

2.1.1 Approximation de cœur gelé

Les orbitales de cœur localisées près du noyau sont très peu sensibles à l'environnement moléculaire et ne participent pas aux liaisons chimiques. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ce sont donc les électrons de ces orbitales qui se comportent comme des électrons libres et déterminent les principalement propriétés du matériau.

L'idée introduite par Fermi est la simplification des calculs de structures électroniques par une approximation qui consiste à séparer les électrons de cœur de ceux de valence et les regrouper avec leur noyau afin de former un ion appelé cœur dont les états électroniques ne varieront pas avec l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Le système noyau-électrons est remplacé par le système cœur-électrons de valence. Cette approximation est communément appelée Frozen-core (approximation des cœurs gelés) [29-32].

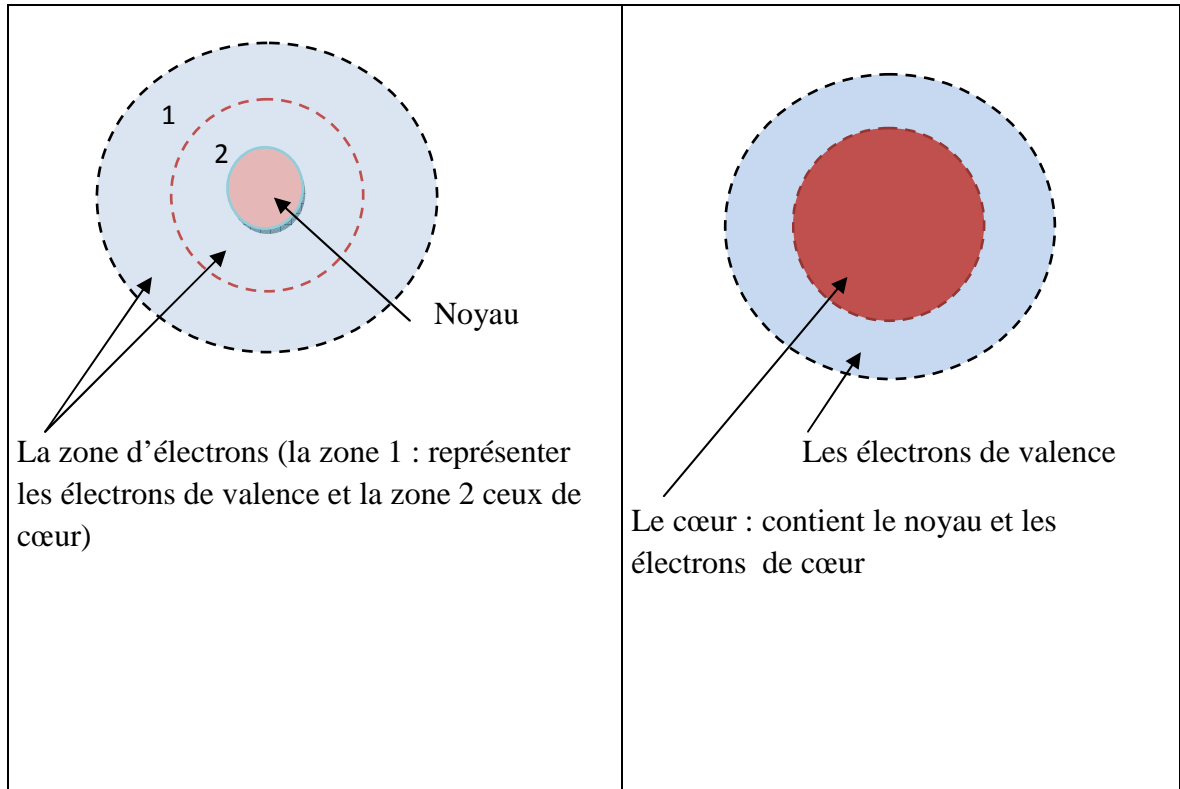


Fig 2.1 : A gauche la structure d'un atome réel, à droite représentation de l'atome dans le cadre de l'approximation des cœur-gelés

2.1.2 Oscillation du potentiel dans la zone du cœur

Les fonctions d'onde électroniques sont relativement oscillantes dans la région du cœur. De ce fait, elles sont difficiles à décrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs \vec{K} très élevé), ce qui alourdit les calculs. Pour contourner ce problème, les fonctions d'ondes réelles (AE) sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde (PS) qui sont construites de manière à être égales aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon dit rayon de coupure r_{cut}

Dans la région de cœur (pour $r < r_{cut}$), les pseudo fonctions d'ondes doivent être lisses et sans nœuds comme le montre la Figure (2-2)

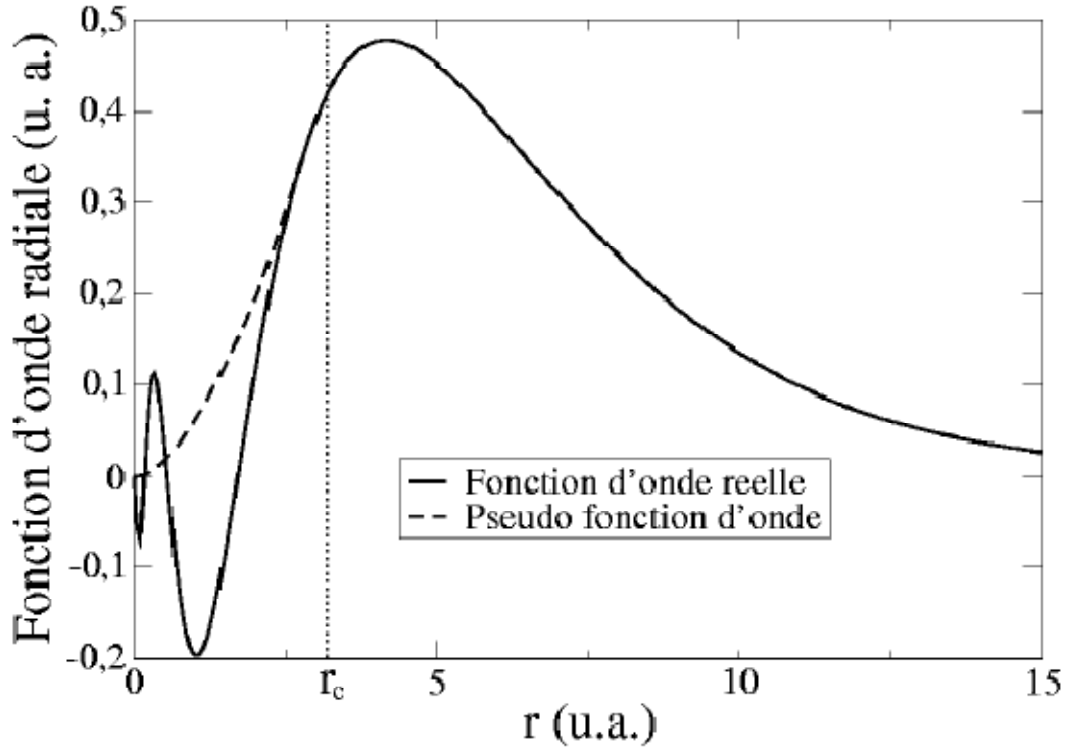


Fig 2.2 : Exemple de pseudo-fonction d'onde réelle . Les fonctions d'onde réelles sont représentées en trait continue et les pseudo fonctions sont représentées en trait discontinue. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3.2$ u.a.).

L'interaction des électrons avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} forment un potentiel effectif auquel est associé une fonction d'onde adoucie (c'est-à-dire sans nœud) et beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons.

On peut écrire

$$\Psi(1,2, \dots, n) = \varphi_{\text{cœur}}(1,2,\dots,n_c) \varphi_{\text{val}}(n_c+1, \dots, n) \quad (2.1)$$

où :

Ψ est la fonction d'onde réelle.

$\varphi_{\text{cœur}}$ est la partie de cœur.

φ_{val} est la partie de valence.

n_c est le dernier des électrons de cœur et n le dernier des électrons de valence.

L'hamiltonien général devient alors séparable en trois termes :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{coeur}} + \hat{H}_{\text{val}} + \hat{H}_{\text{coeur-val}} \quad (2.2)$$

où \hat{H}_{coeur} correspond à la partie de H qui ne concerne que les électrons de cœur.

$$\hat{H}_{\text{coeur}} = \sum_{i=1}^{n_c} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j>i}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

\hat{H}_{val} correspond à la partie H qui ne concerne que les électrons de valence.

$$\hat{H}_{\text{val}} = \sum_{i=n_c+1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=n_c+1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

c-à-dire l'énergie de répulsion entre chaque électron de cœur et chaque électron de valence.

$$\hat{H}_{\text{coeur-val}} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=n_c+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Cette approximation permet de réduire le nombre d'électrons à traiter lors d'un calcul de corrélation électronique et donc le nombre d'équations à résoudre s'en trouve fortement réduit. A titre d'exemple :

- pour un cristal de 100 atomes de silicium on passe de 1 400 à 400 électrons.
- Le carbone (C) (groupe IV) qui a 6 électrons sera traité de la manière que le plomb (pb) qui possède 82 électrons car les deux éléments ont 4 électrons de valence .

Toutefois, elle présente certains défauts importants :

- Nécessité d'utiliser une base suffisamment riche pour décrire toutes les orbitales.
- Nécessité de calculer toutes les intégrales bi-électroniques valence-valence, mais aussi cœur-valence et cœur-cœur.
- Nécessité de respecter la condition d'orthogonalité entre les orbitales de cœur et de valence.

2.1.3 La théorie de Phillips et Kleinman

Comme l'intérêt de parler uniquement sur les électrons de valence, une idée consiste à négliger le terme $H_{\text{cœur}}$ dans les expressions précédentes et remplacer le terme $V_{\text{cœur-val}}$ par un potentiel effectif. C'est ce sur quoi se base la théorie de Phillips et Kleinman [33] capable de prendre en compte la condition d'orthogonalité entre les états de cœur et ceux de valence afin d'empêcher l'effondrement des orbitales de valence dans la région de cœur mais sans explicitement l'imposer.

$$\hat{H}_{PK} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + V_{\text{cœur-val}} \quad (2.6)$$

$V_{\text{cœur-val}}$ est le potentiel effectif local de répulsion cœur-valence.

Si on applique ce hamiltonien sur une fonction de valence et une fonction de cœur, on pourra écrire les équations aux valeurs propres suivantes :

$$\hat{H}_{PK} |\varphi_{\text{val}}\rangle = E_{\text{val}} |\varphi_{\text{val}}\rangle \quad (2.7)$$

$$\hat{H}_{PK} |\varphi_{\text{cœur}}\rangle = E_{\text{cœur}} |\varphi_{\text{cœur}}\rangle \quad (2.8)$$

La contrainte d'orthogonalité entre le cœur et la valence étant définie quant à elle par :

$$\langle \varphi_{\text{val}} | \varphi_{\text{cœur}} \rangle = 0 \quad (2.09)$$

Cette condition est respectée si $|\varphi_{\text{val}}\rangle$ s'écrit sous la forme suivante :

$$|\varphi_{\text{val}}\rangle = |\chi_{\text{val}}\rangle - \sum_{i=1}^{n_c} \langle \chi_{\text{val}} | \varphi_{\text{cœur}} \rangle | \varphi_{\text{cœur}} \rangle \quad (2.10)$$

On introduit l'hamiltonien \hat{H}_{PK} dans l'équation (2.10) on obtient :

$$\hat{H}_{PK} |\varphi_{\text{val}}\rangle = \hat{H}_{PK} |\chi_{\text{val}}\rangle - E_{\text{cœur}} \sum_{i=1}^{n_c} \langle \chi_{\text{val}} | \varphi_{\text{cœur}} \rangle | \varphi_{\text{cœur}} \rangle \quad (2.11)$$

Ainsi, il en découle que :

$$E_{\text{val}} |\varphi_{\text{val}}\rangle = E_{\text{val}} |\chi_{\text{val}}\rangle - E_{\text{val}} \sum_{i=1}^{n_c} \langle \chi_{\text{val}} | \varphi_{\text{cœur}} \rangle | \varphi_{\text{cœur}} \rangle \quad (2.12)$$

d'après l'équations (2.07) , on écrit :

$$\{\hat{H}_{PK} + \sum_{i=1}^{n_c} (E_{val} - E_{coeur}) |\varphi_{coeur}\rangle \langle \varphi_{coeur}| \} |\chi_{val}\rangle = E_{val} |\chi_{val}\rangle \quad (2.13)$$

L' équation aux valeurs propres peut se réécrire ainsi

$$\{\sum_{i=1}^n (-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i}) + V_{coeur-val} + V_{PK}\} |\chi_{val}\rangle = E_{val} |\chi_{val}\rangle \quad (2.14)$$

La condition d'orthogonalité cœur-valence amène à remplacer les orbitales de valence φ_{val} par des pseudo-orbitales χ_{val} qui possèdent les mêmes énergies E_{val} que les vraies orbitales de valence.

Le terme additionnel V_{PK} dans l'Hamiltonien est un potentiel répulsif (Puisque $E_{val} - E_{coeur}$ est un terme positif), ce qui assure l'orthogonalité cœur valence de manière implicite.

L'ensemble $V_{coeur-val} + V_{PK}$ peut être remplacé par un potentiel local total nommé pseudo potentiel.

De plus, l'équation aux valeurs propres est satisfaite pour toutes solutions de la forme :

$$|\chi_{val}\rangle = a_{val} |\varphi_{val}\rangle + \sum_{i=1}^{n_c} a_{coeur} |\varphi_{coeur}\rangle \quad (2.15)$$

Où a_{val} et a_{coeur} étant respectivement les coefficients associés aux orbitales de valence et du cœur.

Tout pseudo-orbitale peut donc être construit sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales de valence et du cœur. Ainsi, les pseudo-orbitales de valence contiennent « l'information du cœur ».

2.1.4 Critères

Pour obtenir un pseudo potentiel à norme conservée le plus efficace possible, la pseudo fonction d'onde doit répondre à une liste de critères précises.

1 .Egalité des pseudos valeurs propres (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée

$$\epsilon_{n,l}^{AE} = \epsilon_{n,l}^{ps} \quad (2.16)$$

2. Les pseudo fonctions d'onde réelles sont égales au delà du rayon de coupure r_{cu} .

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{ps}(r) \quad \text{pour } r > r_c \quad (2.17)$$

3. Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (Conservation de la norme)

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.18)$$

4. Transférabilité : si on construit un pseudo potentiel pour un environnement donné des électrons de valence qui peut être l'ion libre, l'atome libre, le métal solide ou liquide à une température donnée etc , on voudrait bien que la même contribution soit plus ou moins correcte pour un tout autre environnement (solide à une autre température, surface, interface).

2.2 Types de pseudo potentiels

Deux type de pseudo-potentiels sont utilisées : les pseudo potentiel à norme conservée plus pratique et les pseudo potentiel ultra doux

2.2.1 Pseudo potentiel à norme conservée

Ces pseudo-potentiels sont construits selon une méthode proposée par Hamann, Schluter et Chiang [34] et systématisée par Bachelet et al [35] . Ils correspondent à une famille de pseudo-fonctions d'onde normalisées.

On résout l'équation de Kohn et Sham pour un seul atome, la fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.19)$$

$R_{n,l}$ est la partie radiale .

$Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques .

Les pseudo-potentiels prennent la forme générale suivante :

$$V_{NL} = \sum_{l,m} |Y_{l,m} \langle V_l \rangle Y_{l,m}| \quad (2.20)$$

V_1 : partie radiale du pseudo-potentiel associée au moment angulaire.

- **Pseudo-potentiel de Kerker :**

En 1980, Kerker [36] a proposé une pseudo fonction d'onde dont la forme analytique est donnée par l'équation (2.21)

La pseudo fonction d'onde $R_l^{PS}(r)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$R_{n,l}^{PS}(r) = \begin{cases} r^l e^{[\rho(r)]} & \text{pour } r < r_c \\ R_{nl} & \text{pour } r > r_c \end{cases} \quad (2.21)$$

où l est le moment orbital et $\rho(r)$ est Un polynôme de quatrième degré donné par :

$$\rho(r) = \lambda_0 + \lambda_2 r^2 + \lambda_3 r^3 + \lambda_4 r^4 \quad (2.22)$$

- Le paramètre λ_1 est pris égal à zéro pour que $\rho'(r)/r$ et le pseudo potentiel écranté noté $V_{scr,l}^{PS}(r)$ ne présentent pas de singularité à l'origine.
- Les paramètres λ_0 , λ_2 , λ_3 et λ_4 sont déterminés de façon à satisfaire au critère de conservation de la norme ainsi, la première et la seconde dérivée de la pseudo fonction doivent être continues en $r = r_c$.

La pseudo-fonction est paramétrée et injectée dans l'équation radiale de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr,l}^{PS}(r)[\rho(r)] \right] R_{n,l}^{PS}(r) = \varepsilon_{n,l} R_{n,l}^{PS}(r) \quad (2.23)$$

Le pseudo-potentiel s'obtient en inversant l'équation de Schrödinger radiale (2.23)

$$V_{scr,l}^{PS}(\rho(r)) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_l^{PS}(r)} [r R_l^{PS}(r)] \quad (2.24)$$

La forme analytique de la pseudo fonction d'onde proposée par Kerker nous donne un pseudo potentiel sous la forme suivante :

$$V_{scr,l}^{PS}(\rho(r)) = \begin{cases} \varepsilon_0 + \frac{l+1}{r} \rho'(r) + \rho''(r) + [\rho'(r)]^2 & r < r_c \\ V_l(r) & r > r_c \end{cases} \quad (2.25)$$

$V_l(r)$ est le potentiel réel (AE).

- **Pseudo-potentiel de Troullier Marttin :**

La méthode de Troullier et Martins [37] prolonge la méthode de Kerker en imposant à la fonction analytique des conditions de régularité supplémentaires en $r = 0$. On espère ainsi obtenir des potentiels plus doux, ce qui est la conséquence décrite avec un nombre d'ondes planes réduit. Ce qui est la conséquence directe du fait que leur rayon de coupure est plus grand.

Dans la région du cœur, la forme de la pseudo-fonction d'onde associée à chaque orbitale l est donnée comme suit :

$$R_l^{PS}(r) = r^{l+1} e^{\rho(r)} \quad r \leq r_c \quad (2.26)$$

Où

$$\rho(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.27)$$

Les coefficients c_n sont déterminés de sorte à satisfaire aux conditions suivantes :

1. La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de cœur:

$$\int_{r < r_c} (R_l^{PS}(r))^2 dr = \int_{r < r_c} (R_l(r))^2 dr \quad (2.28)$$

2. Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c

$$\frac{d^n R_l^{PS}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R_l(r_c)}{dr^n}, \quad n = 0, \dots, 4 \quad (2.29)$$

- Continuité de la fonction d'onde:

$$R_l^{PS}(r_c) = r_c^{l+1} e^{\rho(r_c)} = R_l(r_c) \quad (2.30)$$

$$P(r_c) = \ln \frac{R_l(r_c)}{r_c^{l+1}} \quad (2.31)$$

- Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde:

$$\frac{dR_l^{\text{ps}}(r)}{dr} = (l+1) r^l e^{\rho(r)} + r^{l+1} e^{\rho(r)} \rho'(r) = \frac{l+1}{r} R_l^{\text{ps}}(r) + \rho'(r) R_l^{\text{ps}}(r) \quad (2.32)$$

d'où:

$$\rho'(r_c) = \frac{dR_l(r_c)}{dr} \frac{1}{R_l^{\text{ps}}(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (2.33)$$

- Continuité de la seconde dérivée de la fonction d'onde, ce qui revient à écrire

$$\rho''(r_c) = 2(V(r_c) - \varepsilon) - 2 \frac{l+1}{r_c} \rho'(r_c) - [\rho'(r_c)]^2 \quad (2.34)$$

- Continuité de la troisième et quatrième dérivée de la fonction d'onde, qui est assurée par la continuité de la troisième et quatrième dérivée de $p(r)$.

$$\rho'''(r_c) = 2V'(r_c) + 2 \frac{l+1}{r_c^2} \rho'(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c} \rho''(r_c) - 2\rho'(r_c) \rho''(r_c) \quad (2.35)$$

$$\rho''''(r_c) = 2V''(r_c) - 4 \frac{l+1}{r_c^3} \rho'(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c^2} \rho''(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c} \rho'''(r_c) - 2[\rho''(r_c)]^2 - 2\rho'(r_c) \rho'''(r_c) \quad (2.36)$$

3. La condition $V'(0) = 0$ qui se transforme de la sorte :

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \quad (2.37)$$

Comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence, il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel intermédiaire « écrané », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{\text{SC},l}^{\text{ps}}(r) = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_1^{\text{ps}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\Psi_1^{\text{ps}}(r)] \quad (2.38)$$

Enfin, le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital ℓ est obtenu en soustrayant les contributions des électrons de valence au pseudo-potentiel écranté :

$$V_l^{Ps}(r) = V_{SC,l}^{ps}(r) - V_H\{n^{ps}(r)\} - V_{xc}n^{ps}(r) \quad (2.39)$$

Où $n_{ps}(r)$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde.

2.2.2 Pseudo-potentiel ultra doux

Il est très difficile de construire des pseudo-potentiels à norme conservée pour les éléments des premières rangées de la classification périodique parce que les orbitales de valence de ces éléments sont souvent très localisées. Dans certains cas, cela entraîne une perte d'efficacité de ces pseudo-potentiels pour les calculs utilisant des bases d'ondes planes.

Pour remédier à ce problème, Vanderbilt en 1990 [38] introduit le pseudo ultra doux sans que soit respecté la règle de conservation de la norme. Dans le cadre de cette approche, les pseudo-fonctions d'onde ne sont pas égales aux fonctions d'ondes de tous électrons au-delà de r_c comme dans le cas de la conservation de la norme. Mais ces pseudo potentiel, sont plus doux à l'intérieur (dans la région du cœur), ce qui a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure qui peut être ainsi élargie afin de pouvoir optimiser la forme du pseudo potentiel, ce qui réduit la taille de la base d'onde plane.

Le pseudo potentiel ultra –doux donne de bons résultats pour la plupart des éléments p et la plupart des métaux de transition non magnétiques. Cette méthode permet d'obtenir un rayon de coupure plus faible que celui obtenue en utilisant des pseudo potentiels à norme conservée

L'énergie totale est exprimée sous façon suivante :

$$E = \sum_{occ} \langle \varphi_j | T + V^{NL} | \varphi_j \rangle + \int d^3r (r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r dr'^3 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \quad (2.40)$$

T est l'opérateur d'énergie cinétique.

V^L est la composante locale du pseudo-potentiel.

φ_j sont les pseudo-fonctions d'ondes.

V^{NL} est une composante non locale du pseudo-potentiel.

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^0 |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \quad (2.41)$$

La norme n'est pas conservée dans la représentation de Vanderbilt, d'où la nécessité d'une corrélation de la densité électronique. La densité de la pseudo-charge est donnée par le carré des pseudo-fonctions d'ondes et par l'augmentation dans les sphères.

$$\rho(r) = \sum_{occ} [\varphi_j^* \varphi_j(r) + \sum_{mn} \varphi_{mn} \langle\varphi_j|\beta_n\rangle\langle\beta_m|\varphi_j\rangle] \quad (2.42)$$

$\varphi_{mn}(r)$ indique les fonctions locales déterminées pendant la génération des Pseudo-potentiels.

En appliquant le principe variationnel aux équations (2.40), (2.41), (2.42) l'ancien déterminant s'écrit :

$$H |\varphi_j\rangle = \varepsilon_j S |\varphi_j\rangle \quad (2.43)$$

S représente la matrice dépendant des positions des atomes.

$$H = T + V_{xc} + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{nm} |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \quad (2.44)$$

et

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{mn} |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \quad (2.45)$$

Où 1 est l'opérateur identité et B est la fonction angulaire multipliée par une fonction radiale qui s'annule hors la région du cœur.

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3 r Q_{nm}(r) \quad (2.46)$$

Le grand avantage des pseudo-potentiels ultra-doux (USPP) est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits. Malgré cet avantage, les pseudos potentiels doux présentent un inconvénient qui vient surtout de la difficulté à les générer. Et pour certains éléments, les pseudo-potentiels ainsi générés n'assurent pas une bonne transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

2.3 Corrections non linéaire de cœur

Dans le formalisme du pseudo-potentiel, la densité de charge est séparée en deux composantes.

$$\rho(r) = \rho_c(r) + \rho_v(r) \quad (2.47)$$

$\rho_c(r)$ est la densité électronique de cœur implicitement contenue dans le pseudo potentiel et $\rho_v(r)$ est la densité de charge de valence.

Dans le cas où les électrons de cœur et les électrons de valence sont bien séparés, il n'aura pas d'erreurs importantes. Le potentiel est linéaire par rapport à la densité :

$$V_{XC}[\rho(r)] = V_{xc}[\rho^c(r)] + V_{xc}[\rho^v(r)] \quad (2.48)$$

Mais s'il y a un recouvrement spatial entre ces orbitales, le pseudo potentiel sera moins transférable, et des erreurs systématiques sont induites sur l'énergie totale (cas des éléments plus lourds comme les métaux de transitions).

$$E_{XC}[\rho^c(r) + \rho^v(r)] \neq E_{xc}[\rho^v(r)] + E_{xc}[\rho^c(r)] \quad (2.49)$$

Pour trouver une solution à ce problème, Louie et al [39] ont proposé pour une correction tenant compte de la non linéarité dans la région de cœur. Celle-ci consiste à extraire un nouveau pseudo-potentiel ionique défini comme suit :

$$V_{ion,l}^{PS} = V_{Scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}[\rho_v(r) + \rho_c(r)] \quad (2.50)$$

Par conséquent, dans le calcul d'ondes planes, il faudra calculer le terme d'échange et de corrélation, non seulement pour les électrons de valence, mais aussi pour tous les électrons.

L'utilisation de la densité de charge du cœur alourdit les calculs. Les charges du cœur ont un effet non négligeable uniquement dans les régions où il y a recouvrement avec les électrons de valence. On va donc travailler avec une densité partielle du cœur, identique à la vraie densité de charges de cœur. Au-delà d'un rayon R_{cor} et choisie à l'intérieur de la région définie par R_{cor} , la valeur de ce rayon doit correspondre approximativement au rayon pour lequel la densité de cœur varie de 1 à 2 fois plus importante que la densité de valence, Louie et al [39] ont montré que la fonction de Bessel sphérique J_0 convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de cœur. Celle-ci s'écrit comme suit:

$$\rho_c^{partielle}(r) = \begin{cases} A \sin(Br)/r & \text{si } r \leq r_0 \\ \rho_c(r) & \text{si } r \geq r_0 \end{cases} \quad (2.51)$$

2.4 Générer un pseudo-potentiel atomique

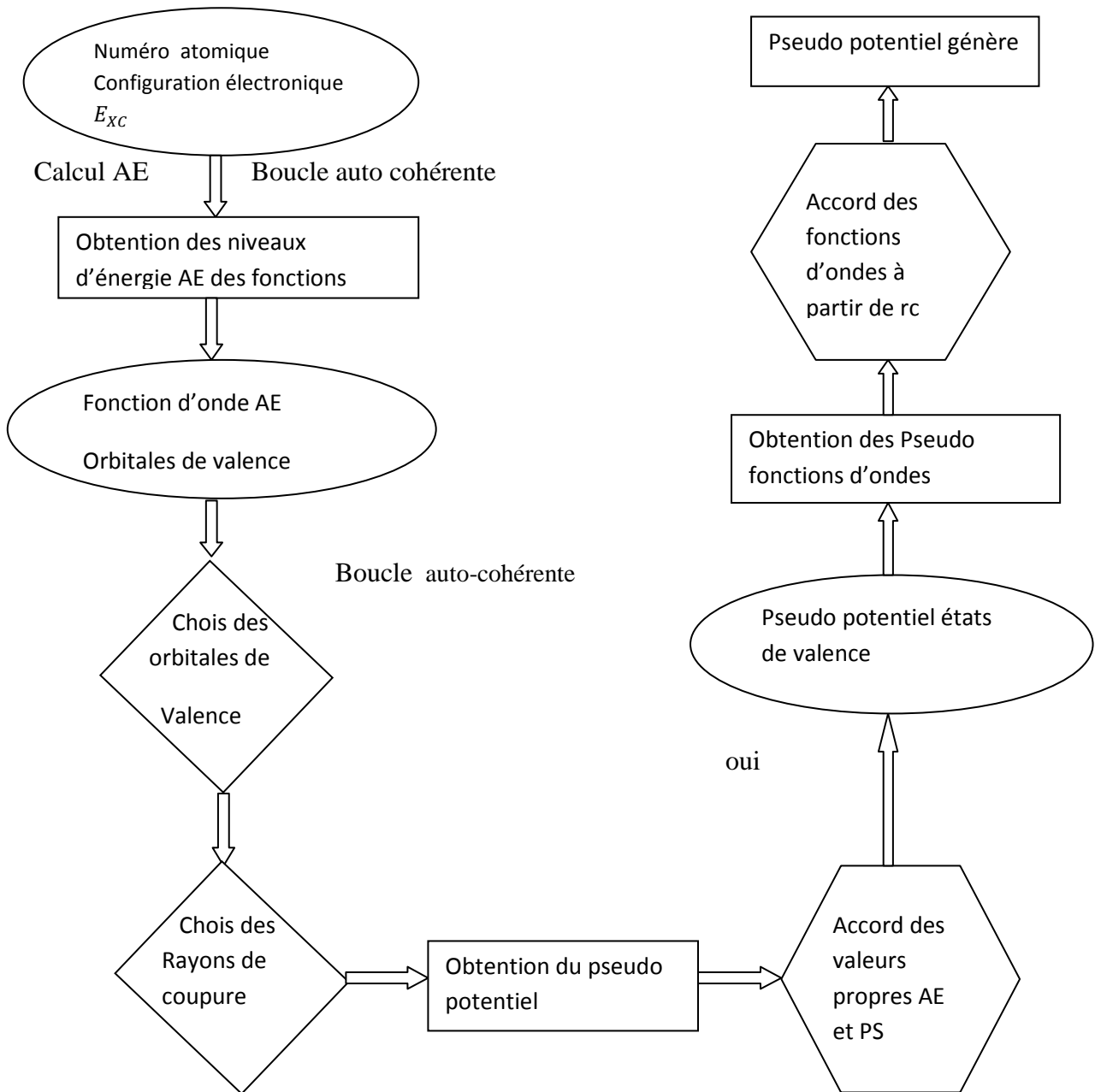


Fig 2.3 Méthode de génération d'un pseudo-potentiel suivant le schéma de Troullier – Martins.

La méthode de génération d'un pseudo-potentiel est décrite à partir d'un élément (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, on effectue des calculs tous électrons par une procédure auto cohérente, on obtient les valeurs propre AE de chaque orbitales atomique et on peut choisir celles que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du

pseudo potentiel ionique (dans notre cas la forme de Troullier-Matins) et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange –corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudo potentiel (principalement les rayons de coupure) puis on vérifie la précision

- Les pseudo-fonctions d'onde des états de valences sont bien égales aux valeurs propres AE des états de valence.
- Les pseudos valeurs sont égales aux valeurs propres AE des états de valence.

Si ces deux conditions sont vérifiées, on obtient un pseudo potentiel pour l'élément choisi, et il ne reste plus qu'à choisir une partie locale et à le tester.

2.5 Méthodes de calculs

Il existe différentes méthodes de calcul de structures électroniques (la résolution des équations de la DFT). Ces méthodes sont différentes par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme fonctions de base.

2.5.1 Les bases de projection

Pour résoudre numériquement les équations de Khon et Sham , il existe plusieurs méthodes. Celle-ci sont différentes entre elles par l'ensemble des fonctions de bases utilisées pour décrire les fonctions d'onde mono- électriques.

2.5.1.1 Les bases d'onde planes

Les équations de Khon et Sham une particule sont :

$$H_{\text{eff}}\varphi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = E_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

Avec

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{pseudo}}(\rho(\mathbf{r})) + V_H(\rho(\mathbf{r})) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.53)$$

Dans le cristal où les atomes ont des positions régulières et périodiques, les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel créé par le réseau périodique des pseudo-noyaux et par tous les autres électrons. On doit alors réussir à calculer une fonction d'onde, pour atteindre ce but, nous nous servons de la symétrie du cristal.

Description de cristal

Un cristal est défini par un motif cristallin et trois vecteurs ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Ce système consistera en une collection d'ions et d'électrons contenues dans une cellule de forme parallélépipédique, dont les cotés sont les vecteurs $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Cette boîte définie par la matrice $h = [\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3]$ a pour volume $\Omega = \det h$.

Le système est invariant selon n'importe quelle translation de vecteur définie par :

$$\vec{L} = i \vec{a}_1 + j \vec{a}_2 + k \vec{a}_3 \quad \forall (i, j, k) \in \mathbb{N}^3$$

Le réseau de l'espace réciproque est définie :

$$2\pi(h)^{-1} = [\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3]$$

Tel que $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$

Le système est invariant dans l'espace réciproque selon n'importe quelle translation de vecteur définie par : $\vec{G} = i \vec{b}_1 + j \vec{b}_2 + k \vec{b}_3$

Le potentiel a la symétrie de translation du réseau¹ c-à-d que :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.54)$$

Où \mathbf{R} est un vecteur primitif du réseau.

La densité électrique $\rho(\mathbf{r})$ et le potentiel effectif Kohn-Sham $V_{eff}(\mathbf{r})$ ont \mathbf{R} comme vecteur de translation :

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (2.55)$$

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

¹Est un arrangement périodique et régulier de points dans l'espace 3D.

Théorème de Bloch

En 1929, Félix Bloch [40] a énoncé dans son théorème que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique peut être écrite comme le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\varphi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.57)$$

\vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB)² du potentiel périodique.

La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformation de Fourier sur une base d'onde plane de vecteurs d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G a_i \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.58)$$

On remplaçant cette expression dans l'équation (2.57) on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme somme d'onde planes :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_G a_i \exp(i (\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (2.59)$$

Pour décrire cette fonction, il faudrait un nombre infini d'ondes planes. En pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} qui permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ est :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (2.60)$$

Plus l'énergie coupure est grande plus la base est étendue et les calculs plus coûteux en temps et en mémoire.

² Est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine.

Intégration de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini mais pour un nombre infini de K . Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser la symétrie du système. La méthode d'échantillage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack. La description du système se fera en termes de bande d'énergie. A chaque état atomique donné correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire par un nombre de point k ainsi la densité électronique ρ s'écrit :

$$\rho(r) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{BZ} dk \sum_i f_{iK} |\rho_i(k)|^2 \quad (2.61)$$

En pratique, On remplace les intégrales par une sommation et on échantillonne la zone de Brillouin avec un nombre de points K choisi qui tient compte de la symétrie du cristal.

Les bandes d'énergie calculées de manière auto cohérente deviennent plus précises si l'équation (2.61) est échantillonnée par un grand nombre de points k . Dans le cas contraire on dit que l'échantillonnage est pauvre. Dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de point k devra être plus important pour intégrer la ZB correctement.

Equation de Kohn et Sham dans une base d'ondes planes

La fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E = T_S + E_{PS} + E_H + E_{ion}(R_I) \quad (2.62)$$

$$E = 2 \sum_i \int \varphi_i \nabla^2 \varphi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] + \frac{1}{2} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.63)$$

En substituant l'équation (2.59) dans l'équation (2.63) et en intégrant sur r , on obtient l'équation séculaire suivante :

$$\sum_{G'} [|k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G - G') + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G')] c_i^K(G') = E_i c_i^K(G') \quad (2.64)$$

- Les différents potentiels sont calculés dans l'espace de Fourier. et le terme d'énergie cinétique est diagonal.
- La solution de l'équation est obtenue par diagonalisation de l'hamiltonien dont les éléments de matrice sont donnés dans la partie entre crochets.

Résolution du problème par un calcul autocohérent

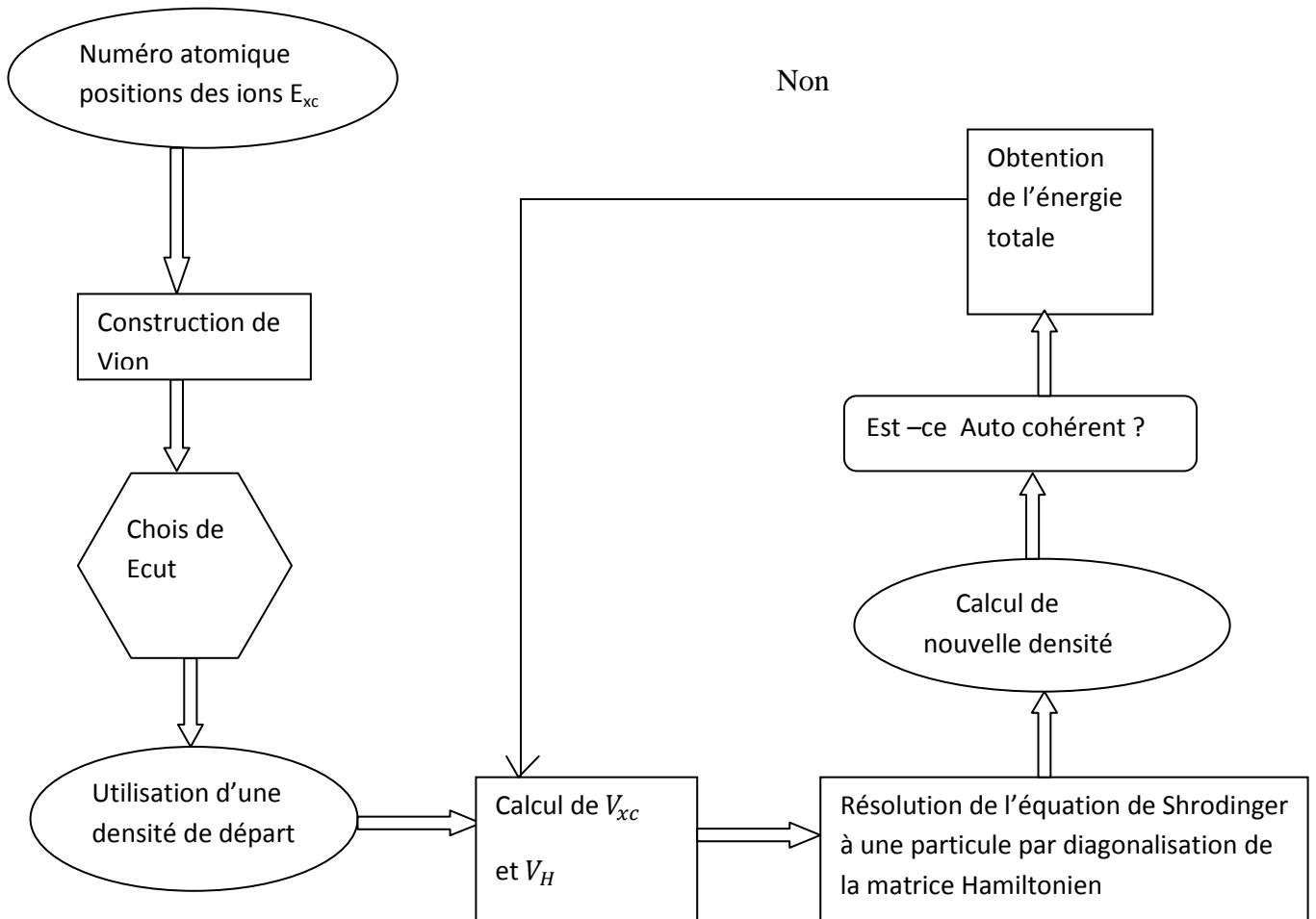


Fig 2.4 *Procédure de calcul de l'énergie totale dans un solide par une méthode de type ondes planes – pseudo-potentiels. L'autocohérence est atteinte lorsque la densité en entrée a une précision près $\rho_{out} = \rho_{in}$*

L'équation de Kohn et Sham peut être déterminé de façon auto cohérente :

-On choisie une densité de charge différente de la densité de charge électronique de départ, à partir de laquelle on calcule le potentiel d'échange –corrélation dans l'approximation choisis.

- La matrice de l'hamiltonien doit être construite en utilisant les nouveaux potentiels électroniques.

-Les états propre du nouvel hamiltonien sont alors obtenus et ce processus peut continuer jusqu'à atteint l'auto cohérence.

En pratique, en partant d'un potentiel de départ arbitraire V_{in}^0 , on résout la $n^{ième}$ itération de la façon suivante.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{in}^n(r)\right)\varphi_i(r) = E_i\varphi_i(r) \quad (2.65)$$

$$\rho^n(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^n(r)|^2 \quad (2.66)$$

$$V_{out}^n(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{xc}(\rho^n(r')) \quad (2.67)$$

On obtient à la sortie $V_{out}^n(r)$ a partir du potentiel $V_{in}^n(r)$, on continuera à effectuer ces itérations jusqu'à atteindre l'autocohérence

$$V_{in}^n(r) = V_{out}^n(r) = V_{scf}(r) \quad (2.68)$$

Où $V_{scf}(r)$ est le potentiel autocohérent

2.5.1.2 Les bases LCAO

Une approximation de combinaison linéaire d'orbitales atomique LCAO consiste à réécrire la partie spatiale des orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO)

$$\Psi_i = \sum_{\alpha}^{M_{base}} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (2.69)$$

M_{Base} : le nombre d'orbitale atomique utilisé pour représenter une orbitales moléculaires

D'après la méthode (LCAO), il est utile de mieux approximer la forme d'(OM) par l'utilisation des fonctions sur lesquels il sera plus facile de réaliser des operateurs. Le choix de

la base a une forte influence sur les ressources de calcul utilisées. Plus la base sera petite, moins les ressources nécessaires pour calculer les intégrales seront importantes, par contre moins la base sera précise pour d'écrire les « Orbitales moléculaire (OM) », plus la précision des résultats obtenus seront mauvais.

- **Bases de type Slater : STO [41]**

Slater a proposé l'utilisation de fonction de la forme :

$$\chi_{\zeta,l,m}(r,\theta,\varphi) = N Y_{l,m}(\theta,\varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.70)$$

Où N est une constante de normalisation et $Y_{l,m}$ est la fonction de type harmonique sphérique

Ces orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et biatomique où une grande précision de calcul est exigée.

- **Bases de types gaussiennes GTO [42]**

Une alternative aux orbitales de Slater est l'utilisation de gaussiennes, ces dernière s'écrit dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (2.71)$$

α est un indice appelé exposant.

$l_x+l_y+l_z$: déterminant le type d'orbitales.

La facilité de calculer des intégrales bi-électrique fait des fonctions gaussiennes les orbitales les plus utilisées.

Les orbitales atomiques peuvent être choisies arbitrairement en petit nombre de fonction de base possible donnant les meilleures orbitales possibles.

Jun Quera et al on exploré différentes bases plus ou moins étendues selon la précision désirée et les moyens de calcul dont on dispose. Les principaux types de bases sont les suivants :

- **Base simple Zéta**

Comme son nom l'indique, c'est la plus simple de toutes, possède une seule fonction radiale par canal de moment angulaire l . Elle est réservée uniquement aux états de valence qui sont effectivement occupés. Les fonctions de base sont les fonctions propres de pseudo-Hamiltonien atomique dans une boîte sphérique. Ce potentiel est défini comme la somme des pseudo-potentiels V_l auquel on ajoute un potentiel de confinement dans le but d'avoir une fonction lisse et qui s'approche de zéro pour un rayon de coupure r_c^l .

$$-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + V_l^C(r - r_c^l) R_l(r) = (\varepsilon + \delta\varepsilon) \quad (2.72)$$

Un calcul variationnel est utilisé pour le calcul du rayon de coupure et de l'énergie $\delta\varepsilon_l$

A titre d'exemple de base simple on peut citer :

- Dans le cas de l'hydrogène, on prend une fonction
- Dans le cas de Carbone, on prend deux fonctions (1S et 2S) et un ensemble de fonctions P (2 P_x , 2 P_y , 2 P_z). [43]

- **Base double Zéta :**

Plus on dispose de base, plus les orbitales peuvent être exprimées avec précision, et rien n'empêche donc de remplacer chaque fonction de base par une paire de fonctions différant par leur paramètre Z , on peut imaginer aussi des Bases triple Z , quadruple Z , ect ...

Des orbitales gaussiennes plus contractées sont utilisées pour définir la première orbitales ξ et les plus étendues pour la seconde. Les premières orbitales de base sont des combinaisons linéaire de gaussiennes obtenues généralement par un calcul variationnel. La seconde orbitale est l'une des gaussiennes découpée de la combinaison contractée. Des orbitales à ξ élevé sont générées de la même manière en libérant d'avantages de gaussiennes suivant la même méthode d'éclatement de la valence. Les fonctions seconde ξ possèdent la même queue que les orbitales première ξ mais adopte une loi polynomiale simple à l'intérieur d'un rayon d'éclatement r_l^s .

$$\varphi_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^l(\alpha_1 + b_l r^2) & \text{si } r < r_l^S \\ \varphi_l^{1\xi}(r) & r \geq r_l^S \end{cases} \quad (2.73)$$

α_1 et b_1 sont déterminés en posant la contrainte de continuité de valeur et de pente à r_l^S . [43]

▪ **Bases polarisée :**

On ajoute simplement aux bases précédent des OA d'un nombre quantique l supérieur à celui des OA de base minimale. Ces orbitales de polarisation permettent de mieux d'écrire la forme du nuage électronique, et elles sont particulièrement nécessaires en particulier pour d'écrire l'état de transition (Ça concerne les orbitales non occupées dans un atome isolé comme les orbitales 4p et 4f) des atomes de la première ligne des métaux de transition. Ces orbitales peuvent être incluses dans les calculs. Elles s'appellent orbitales de polarisation et elles sont obtenues en imposant un champ électrique faible

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] R_{l+1}(r) = -r R_l(r) \quad (2.74)$$

$R_l(r)$ est la partie radiale de l'orbitale qui va être polarisé.

$$\varphi_{lm}(r) = R_l(r) Y_{lm}(r) \quad (2.75)$$

La nouvelle orbitale polarisée est égale à

$$\varphi_{(l+1),m}(r) = C R_{l+1}(r) Y_{(l+1),m}(r) \quad (2.76)$$

C est une constante de normalisation.

Exemple :

Prenons l'exemple de la molécule de fluorure d'hydrogène (HF). Le fluor est beaucoup plus électronégatif que l'hydrogène. Ainsi, le nuage électronique de l'atome

d'hydrogène va être modifié par la présence de fluor. La densité électronique du fluor va augmenter et s'étendre à cause de la présence de l'hydrogène, alors que celle de ce dernier va décroître et se contracter. Pour rendre compte de ce phénomène, on rajoute des orbitales dites de "polarisation" aux orbitales atomiques de valence[43].

2.5.1.3 Bases des ondes augmentées et projetées (APW) [44] (Augmented Plane et Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) :[45]

Pour la résolution de l'équation de Khon et Sham , Slater proposa une méthode APW, de ce fait, il développe les fonctions d'onde pour les électrons localisés, non pas par une base d'ondes planes, mais par une base combinant des orbitales atomiques localisées au voisinage des noyaux et une base d'ondes planes pour les électrons entre les atomes.

Cette méthode est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin dont la cellule unitaire est divisée en deux types de région :

- Région 1 : Des sphères appelées (Muffin-Tin) qui sont centrées sur chaque atome α et R_α englobant des atomes dont les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques , dans ce cas le potentiel est sphérique
- Région 2 : Région interstitielles « espace vide dont les fonctions d'ondes sont développées par une base d'ondes planes le potentiel dans ce cas est constant.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\varphi_{\mathbf{K}}^{\xi}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} e^{i(\vec{k}+\mathbf{K})\cdot\vec{r}} & r < R_{\alpha} \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha} u_l^{\alpha}(\vec{r}, E) Y_l^m(r) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (2.77)$$

$Y_{lm}(r)$ représente les harmoniques sphériques.

$A_{l,m}^{\alpha}$ représente les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

R_{α} est le rayon de la sphère « Muffin-Tin ».

u_l^{α} représente des solutions régulières de l'équation (2.72.) :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (2.78)$$

Afin d'assurer la continuité aux limites des sphères dans APW les $A_{l, gm}$ ont été définis en terme des coefficients C_G des ondes planes excitants dans la région interstitielles g . Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R) Y_{lm}^*(K+G) \quad (2.79)$$

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale, afin de surmonter ces problèmes, une modification a été apportée à cette méthode est développée par Andersen appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

Dans les zones interstitielles les fonctions LAPW sont des ondes planes comme APW, à l'intérieur des sphères ces fonctions sont mieux adaptées que APW. C'est une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(\tilde{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\tilde{u}_l(r) Y_{lm}(\tilde{r})$. Les $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW avec une énergie fixe, les fonctions de base sont alors données par l'équation suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)} & r < R_\alpha \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.80)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation suivante :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\epsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\epsilon, r) = 0 \quad (2.81)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(\epsilon, r) \quad (2.82)$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et ils sont de la même nature que A_{lm} .

La fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(r) = U_l(\epsilon_l, r) + (\epsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\epsilon - U_l)^2) \quad (2.83)$$

Où :

$O((\epsilon - U_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

2.5.1.4 La méthode du champ auto-cohérent (SCF)

La méthode du champ auto-cohérent est un algorithme itératif par lequel les équations de Kohn et Sham sont calculées pour trouver l'énergie et la fonction d'onde du système cet algorithme consiste à :

- Spécifier la molécule (coordonnées atomique, nombre d'électrons et fonctions de bases).
- Obtenir une première proposition de la matrice densité .
- Calculer la matrice de Fock .
- Diagonaliser la matrice de Fock pour obtenir les matrices C et E.
- A partir de C former une nouvelle matrice .
- Vérifier la convergence .

2.5.2 Codes de calculs

2.5.2.1 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est l'une des méthodes les plus utilisées pour échantillonner l'espace des phases d'un système et étudier ces propriétés en calculant numériquement l'évolution naturelle de N particule et en mesurant ses grandeurs thermodynamique au cours d'un temps suffisamment long. Le but est d'obtenir la position $\mathbf{R}(t)$ et la vitesse $\dot{\mathbf{R}}(t)$ de chacune des particules du système au cours du temps t à partir de leurs positions et vitesses initiales à $t = 0$. En intégrant les équations fondamentales de la dynamique (l'équation de Newton ou les équations de Hamilton selon le formalisme).

2.5.2.2 Le principe de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire fonctionne selon un algorithme itératif. Il s'agit de prendre des molécules et de les placer dans certaines conditions de température, de pression, etc. puis de les laisser bouger comme le feraient de vraies molécules dans des conditions similaires. On peut alors observer leur comportement dans à l'état d'équilibre dynamique.

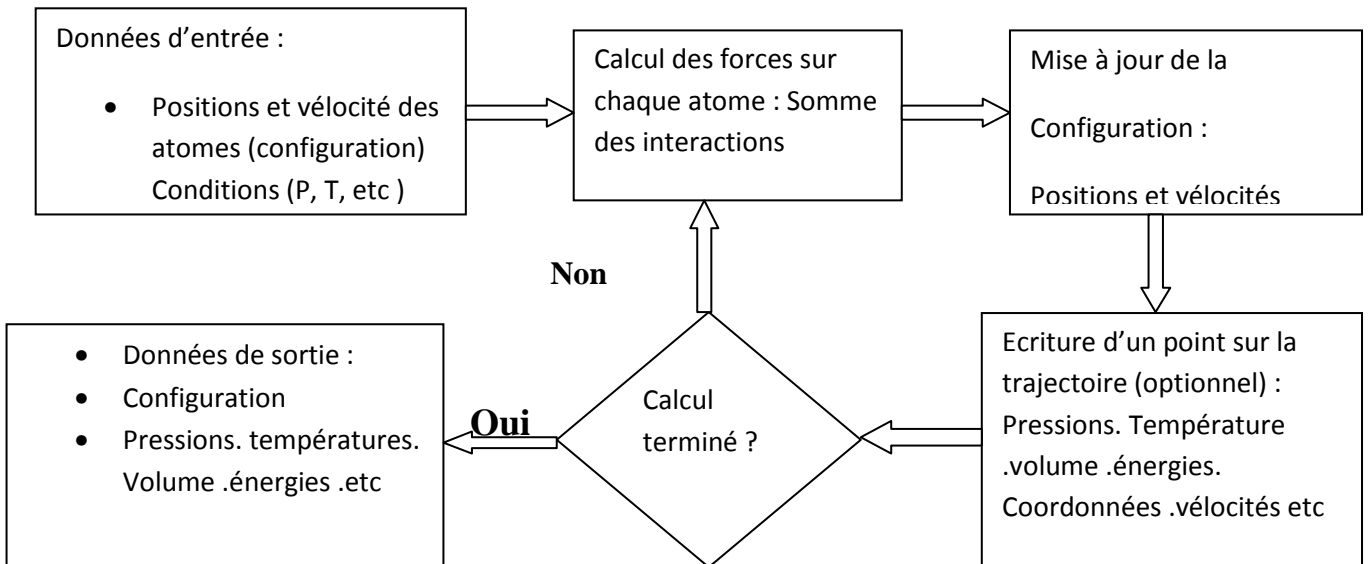


Fig 2.5 Algorithme de dynamique moléculaire

2.5.2.3 La dynamique moléculaire classique

- **La dynamique moléculaire classique à pression constante :**

Cette méthode est proposée en 1980 par Parrinello et Rahman [46] et Consiste à simuler une pression constante en admettant les modifications de volume ainsi que celles de la forme de la boîte de simulation. La boîte de simulation est représentée par une matrice h , de dimension 3×3 , dont les colonnes représentent les vecteurs réticulaires (a,b,c) , qui définissent la forme et le volume de la boîte et donc aussi les conditions aux bords pour le système simulé. Le volume V de la boîte de simulation est simplement donné par le déterminant de h , $V = |h|$.

Dans la dynamique moléculaire à pression constante le volume est une fonction du temps. Les coordonnées cartésiennes $\{r_i\}$ sont remplacées par les coordonnées virtuelles $\{s_i\}$ définies par :

$$s_i = r_i h^{-1} \quad (2.84)$$

Le lagrangien étendu où les neuf composantes de la matrice h sont des degrés de liberté classiques est :

$$\mathcal{L}(s, \dot{s}, h, \dot{h}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (h\dot{s}_i)^2 - v(\{hs\}) + \frac{Q}{2} \text{Tr}[\dot{h}^t \dot{h}] - P_{ext} |h| \quad (2.85)$$

Q représente un facteur d'inertie ou masse et P_{ext} est la pression externe .

Les équations de Lagrange pour le système étendu sont :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial s_i} \quad (2.86)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{h}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial h} \quad (2.87)$$

Qui donnent respectivement les équations du mouvement suivantes :

$$m_i \ddot{s}_i = h^{-1} F_i - m_i (h^{-1} (h^t)^{-1} \dot{h}^t h + h^{-1} \dot{h}) \dot{s}_i \quad (2.88)$$

$$Q \ddot{h} = (\Pi_{atom} - P_{ext} I) V (h^{-1})^t \quad (2.89)$$

Π_{atom} est le tenseur de pression (atomique) défini comme :

$$\Pi_{atom} = \frac{1}{V} [\sum_{i=1}^N m_i (h\dot{s}_i)(h\dot{s}_i)^t + \sum_{i=1}^N F_i (hs_i)^t] \quad (2.90)$$

L' équation (2.90) peut être écrite en termes de variables réelles $\{r_i, h\}$. Le tenseur de pression (atomique) en coordonnées réelles est :

$$\Pi_{atom} = \frac{1}{V} [\sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i \dot{r}_i^t + \sum_{i=1}^N F_i r_i^t]. \quad (2.91)$$

À partir de l'expression (2.85) du lagrangien pour le système étendu en coordonnées virtuelles, on peut construire l'hamiltonien en définissant les impulsions généralisées :

$$P_i^s = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}_i} = m_i \hbar \dot{s}_i \quad (2.92)$$

$$P^h = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{h}} = Q \dot{h} \quad (2.93)$$

L'Hamiltonien du système étendu s'écrit :

$$\begin{aligned} H(s, P^s, h, P^h) &= \sum_i P_i^s \cdot \dot{s}_i + P^h \dot{h} - \mathcal{L} \\ &= \sum_i \frac{1}{2m_i} (P_i^s)^2 \hbar^{-1} (\hbar^{-1})^t P_i^s + v(h, s) + \text{Tr}[(\dot{P}^h)^t \dot{P}^h] + P_{ext} |h| \end{aligned} \quad (2.94)$$

2.5.2.3 Dynamique moléculaire ab initio :

La dynamique moléculaire ab-initio basée sur l'approximation de Born-Openheimer dans laquelle les degrés de liberté nucléaire sont propagés par utilisation des forces qui sont calculées à chaque itération par résolution approchée du problème électronique avec les méthodes de diagonalisation des matrices. Cette méthode nécessite le calcul de la fonction d'onde à chaque pas de temps ce qui est coûteux en temps de calcul.

Pour éliminer le problème du temps de calcul, Car et Parrinello en 1985[47] ont mis au point une méthode dans laquelle les forces utilisées dérivent d'un traitement quantique des électrons, qui était à tout moment cohérent avec les positions nucléaires. Il introduit de manière explicite les degrés de liberté électroniques comme variable fictives de dynamique.

Cette méthode donne une masse fictive aux orbitales électroniques. Cela permet l'écriture d'un Lagrangien qui donne les équations du mouvement :

$$\mathcal{L} = \mu \sum_i^{occ} \int |\phi_i(r)|^2 dr + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E[\{\phi(r)\}, \{R\}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr - \delta_{ij}) \quad (2.95)$$

Le premier et le second terme de cette équation représentent respectivement l'énergie cinétique fictive K_{fe} des électrons et l'énergie cinétique K_I des ions. Le troisième terme donné par la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie potentielle du système fictif électron-ion.

On obtient les équations du mouvement.

$$\mu \ddot{\psi}_i(r) = -\frac{\partial E_v}{\partial \psi_i^*(r)} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \psi_j(r) \quad (2.96)$$

$$M_I \ddot{R}_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} \quad (2.97)$$

Où Λ_{ij} sont des paramètres de Lagrange dérivent la condition d'orthonormalisation

2.5.2.4 Dynamique moléculaire ab – initio à pression constante

La dynamique ab initio à pression constante est une méthode introduite grâce aux travaux de Foher et Chiarotti en 1995[48]. C'est un couple de dynamiques moléculaire Car-Parrillo et Parrinello-Rahman qui permet d'étudier les transitions de phases solide-solide à pression constante. Le nouveau lagrangien devra en fait réduire le lagrangien Car-Parinello au cas de la cellule fixe. On doit donc définir les fonctions d'onde dans les variables d'espaces réduites $s = h^{-1} r$ comme :

$$\varphi_h(r) = \frac{1}{\Omega} \varphi(h^{-1}r) = \frac{1}{\Omega} \varphi(S) \quad (2.98)$$

$\frac{1}{\Omega}$:est facteur préserve la normalisation .

La densité électronique est :

$$\rho(r) = \frac{1}{\Omega} \rho(h^{-1}r) \quad (2.99)$$

Le nouveau lagrangien où les intégrales sont prises sur la cellule réduite s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \mu \sum_i^{\text{occ}} \int |\dot{\varphi}_i(S)|^2 ds + \frac{1}{2} \sum_I M_I (\dot{S}_I^t \mathcal{G} \dot{S}_I) - E[\{\varphi(r)\}, \{hS_I\}] \\ & + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int \varphi_i^*(r) \varphi_j(r), dr - \delta_{ij} \right) + \frac{1}{2} w \text{Tr}(\dot{h}^t \dot{h}) - p\Omega \quad (2.104) \end{aligned}$$

On néglige dans lagrangien la contribution à l'énergie cinétique due aux déformations de la cellule pour les ions et les électrons. On en déduit les équations du mouvement :

$$\mu \ddot{\varphi}_i = -\frac{\partial E}{\partial \varphi_i^*(S)} + \sum_j \Lambda_{ij} \varphi_j(S) \quad (2.100)$$

$$\ddot{S}_I^\alpha = -\frac{1}{M} \frac{\partial E}{\partial R_I^\beta} (h^t)_{\alpha\beta}^{-1} \mathcal{G}_{\alpha\beta}^{-1} \mathcal{G}_{\alpha\beta} \dot{S}_I^\gamma \quad (2.101)$$

$$\ddot{h}_{\alpha\beta} = \frac{1}{w} (\Pi_{\alpha\gamma} - p\delta_{\alpha\gamma}) \Omega ((h^t)_{\alpha\gamma}^{-1}) \quad (2.102)$$

La première équation correspond aux fonctions d'onde électronique, la seconde aux coordonnées ioniques réduites, la troisième à la cellule

2.5.2.5 Méthode d'ordre N^3 :

Dans le cadre de cette méthode, on utilise les algorithmes cubiques pour la recherche des valeurs propre de l'hamiltonien du système. Lorsque le nombre d'électrons N est multiplié par 2, le temp de calcul T_{cpu} est multiplié au moins par 2^3 , donc le temp de calcul est proportionnel à N^3 . Cette méthode est donc moins pratique pour des systèmes complexes.

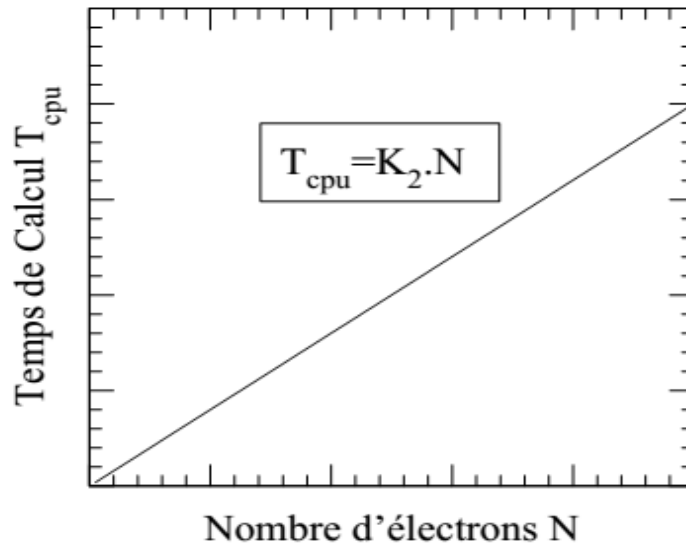


Fig 2.6 : Croissance du temps de calcul en fonction de la taille du système en nombre d'électrons N , dans la méthode d'ordre N^3 .

2.5.2.6 : Méthode d'ordre N

Cette méthode d'ordre N est beaucoup plus rapide pour des systèmes complexes contenant un très grand nombre d'électrons.

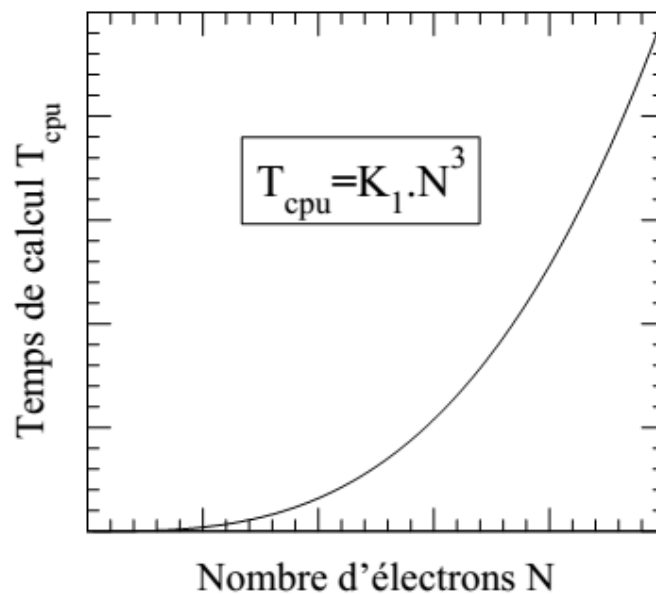


Fig 2.7: Croissance du temps de calcul en fonction de la taille du système en nombre d'électrons N , dans la méthode d'ordre N .

2.5.2.7 Le code siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousandxs of atome)

Est un code ab- initio utilisant des pseudo-potentiels à norme conservées et une base constituées d'orbitales atomiques numérisées. Il permet une description rapide et efficace de la représentation de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la résolution de problèmes rendue possible soint par la méthode standard de DFT (N^3)ou bien par une autre dite d'ordre N Il a été finalisé en 1995 par E.Artacho,P.Ortacho, P.Ordejon,D.Sanchez Portal et J.M Soler [49-52].

2.6 Succès et limites de la DFT

Grâce au développement de fonctionnelles précises, la DFT connait un succès considérable depuis une vingtaine d'années, la facilité d'utilisation et la fiabilité des résultats, on fait de la DFT la méthode la plus utilisée pour le calcul des structures électroniques des systèmes relativement gros, et pour divers propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiel d'ionisation [53,54] et en par et en particulière la fonctionnelle hybride B3LYP).

Le succès de ces calculs attire à présent l'attention d'expérimentateurs qui interagissent avec les théoriciens :

- La DFT permet de déterminer les caractéristiques remarquable et propriétés électroniques, magnétiques et géométriques des agrégats les plus fascinantes espaces découvertes dans le monde biologique et qui sont de structure protéine.
- La DFT et leurs fonctions d'onde modernes telle que les fonctions hybrides permettent une simulation des comportements des molécules de grande sur une surface métalliques. Généralement, elles permettent de déterminer les propriétés magnétiques moléculaires.
- La DFT permet de comprendre la structure complexe de la matière et de calculer le nombre et la disposition de ses électrons, les énergies des orbitales y compris leurs tailles et les nombres de liaisons.
- La DFT permet une étude théorique des propriétés optiques des matériaux composées de molécules de grande taille vu leur désordre structural comme les polymères.

Toutes fois, la DFT rencontrent certains problèmes :

- Il est difficile de trouver des critères pour choisir une fonctionnelle dans certains systèmes, ce qui rend la DFT délicate, en plus les travaux effectués ces dernières années en utilisant la DFT donnent de bons résultats sur des systèmes de grandes tailles, mais c'est une méthode de l'état fondamental , les états excités ne sont pas accessibles dans ce formalisme .

La DFT souffre encore de plusieurs défauts. Cependant, il existe des travaux très récents mais qui sont encore en développement.

Chapitre III:

Interaction à courte et longue portée

L'approche de Kohn et Sham échoue généralement à décrire correctement les effets de corrélation non locale. Afin de corriger certains défauts de la mise en pratique de la méthode Kohn-Sham de la théorie de la DFT, une séparation de portée a été employée au service d'analyses sur les différentes contributions énergétiques.

3.1 Principe de séparation et son intérêt

La séparation de portée est une décomposition du terme coulombien en deux composantes, de longue et de courte portée dans le but d'améliorer la description des systèmes moléculaires [55,56]

3.1.1 La séparation de l'interaction coulombienne

La décomposition de l'interaction coulombienne peut s'écrire :

$$\frac{1}{r} = W_{ee}^{lr,\mu}(r) + W_{ee}^{sr,\mu}(r) \quad (3.01)$$

$W_{ee}^{lr,\mu}$, $W_{ee}^{sr,\mu}$ représentent respectivement les interactions de longue portée et de courte portée et μ est un paramètre contrôlant la séparation dont la dimension est l'inverse d'une distance.

Le potentiel de Yukawa a souvent été utilisé pour effectuer une telle décomposition. Savin et al, ont également utilisé la fonction erreur pour représenter la partie longue portée de l'interaction

$$W_{ee}^{lr,\mu}(r) = \frac{\exp(-\mu r)}{r} \quad (3.02)$$

Le complémentaire, c'est-à-dire l'interaction de courte portée, s'écrit

$$W_{ee}^{sr,\mu}(r) = \frac{1}{r} - W_{ee}^{lr,\mu}(r) \quad (3.03)$$

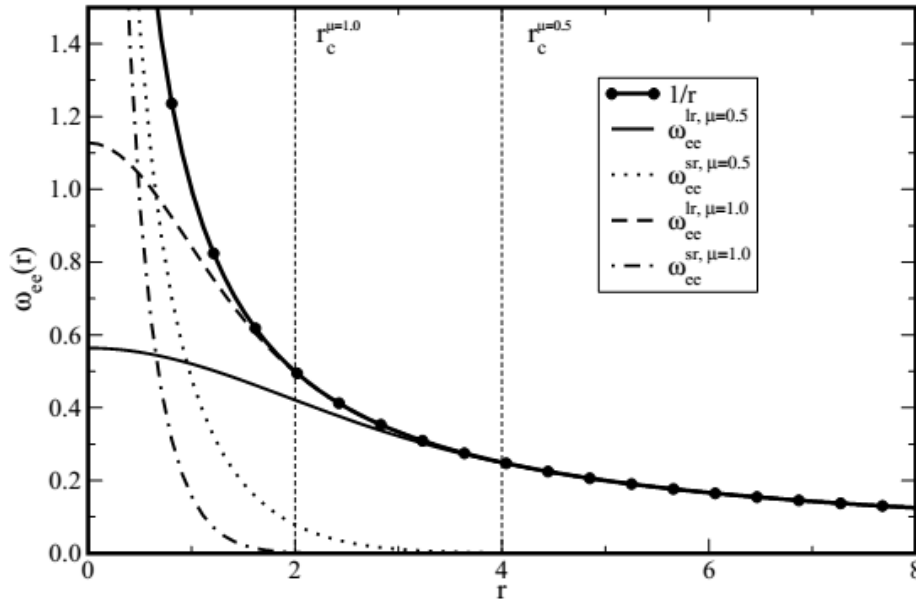


Fig:3.1 : La décomposition du noyau $1/r$ dans l'approche utilisant la fonction erreur pour deux valeurs différentes du paramètre de séparation μ .

à $\mu = 0$, le noyau d'interaction de longue portée se réduit à zéro .Autrement dit toute l'interaction est contenue dans le noyau de courte portée complémentaire.

à $\mu \rightarrow \infty$, c'est la partie longue portée qui se réduit à l'interaction coulombienne complète .

La conséquence de l'utilisation du pseudo potentiel de Yukawa comme première solution est l'apparition d'un rayon de coupure, noté r_μ^c ayant une valeur égale à $2/\mu$.

Pour un μ donné l'interaction de courte portée devient négligeable devant l'interaction de longue portée $W_{ee}^{sr,\mu}(r) < 10^{-2}W_{ee}^{lr,\mu}(r)$, cette dernière sera égale à la pleine interaction , d'où la nécessité d'utiliser un rayon de coupure qui peut être relié facilement dans cette approche à une grandeur caractéristique de la densité électronique , le rayon Wigner Seitz .il est défini par le rayon de la sphère qu'un électron occupe en moyenne et qui peut être considère comme une valeur sensée du rayon du coupure .

$$r_s = [3/4\pi\rho]^{1/3}$$

Le paramètre de séparation est :

$$\mu \sim 2/r_c$$

Dans les programmes utilisant des bases localisées, si nous devons répéter le calcul pour chaque μ donné, le temps de calcul devient couteux. L'avantage de l'utilisation d'un rayon "erf" est de créer la liste d'intégrale pour une seule valeur de μ [56]

3.1.2 Aspect pratique

L'opération de remplacer l'interaction coulombienne par une interaction de la forme de l'équation (3.02), ne présente aucune difficulté majeure, les calculs s'appuyant sur les bases de type Gaussienne et l'évolution des intégrales bi-électronique ne réclame que des modifications des Algorithmes et se fait de manière strictement analytique. En utilisant une base d'ondes planes (à l'aide d'une évaluation dans l'espace des vecteurs \vec{k}), on peut déterminer les énergies du terme de Hartree et du terme d'échange de HF. Dans l'espace réel, le terme d'échange s'écrit sous cette forme.

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{4} \sum_{n,m} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} f_{n,\vec{k}} f_{m,\vec{q}} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}_1) \phi_{m,\vec{q}}(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) \phi_{m,\vec{q}}^*(\vec{r}_2) \phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}_2) \quad (3.04)$$

Où $\{\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})\}$ désigne l'ensemble des états mono-électronique de Bloch et $f_{n,\vec{k}}$ les nombres d'occupation correspondants.

La double sommation sur les vecteurs \vec{k} et \vec{q} est faite sur tous les points \vec{k} choisis pour échantillonner la zone de Brillouin.

La somme $\sum_{n,m}$ est effectuée sur les bandes (états) remplies à chacun de ces points \vec{k}

Pratiquement, on calcul la contribution énergétique à partir d'un potentiel non-local $V_x^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ qui a la forme suivante :

$$V_x^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{4} \sum_{m,\vec{q}} f_{m,\vec{q}} \phi_{m,\vec{q}}(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) \phi_{m,\vec{q}}^*(\vec{r}_2) \quad (3.05)$$

En réécrivant l'expression sous forme d'une fonction de Bloch

$$\phi_{m,\vec{q}}(\vec{r}) = u_{m,\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (3.06)$$

On aura

$$V_x^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{4} \sum_{m,\vec{q}} f_{m,\vec{q}} e^{i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} u_{m,\vec{q}}(\vec{r}_1) w_{ee}(r_{12}) u_{m,\vec{q}}^*(\vec{r}_2) \quad (3.07)$$

Si l'état $\phi_{m,\vec{q}}(\vec{r})$ est décomposé sur la base des ondes planes de cette manière

$$\phi_{m,\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{m,\vec{q}}(\vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} \quad (3.08)$$

L'équation (3.07) devient alors

$$V_x^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i(\vec{k} + \vec{G}_1)\vec{r}_1} V_{\vec{k}}(\vec{G}_1, \vec{G}_2) e^{-i(\vec{k} + \vec{G}_2)\vec{r}_2} \quad (3.09)$$

Où $V_{\vec{k}}(\vec{G}_1, \vec{G}_2)$ représente le potentiel de Fock dans l'espace des vecteurs \vec{k} et dont l'expression explicite s'écrit

$$V_{\vec{k}}(\vec{G}_1, \vec{G}_2) = -\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{m,\vec{q}} f_{m,\vec{q}} \sum_{\vec{G}_3} C_{m,\vec{q}}(\vec{G}_1 - \vec{G}_3) \tilde{w}_{ee}(|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2) C_{m,\vec{q}}(\vec{G}_2 - \vec{G}_3) \quad (3.10)$$

$\tilde{w}_{ee}(|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2)$ est la transformée de Fourier du noyau d'interaction qui est donnée pour le cas de l'interaction coulombienne par

$$\tilde{w}_{ee}(|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2) = \frac{1}{|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2} \quad (3.11)$$

Dans le cas d'un noyau erf, il devient

$$\tilde{W}_{ee}^{lr,\mu}(\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|2) = \frac{e^{(\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|2)/4\mu^2}}{(\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|2)} \quad (3.12)$$

3.1.3 Validation de la méthode

Une vérification de la validité de méthode a été effectuée sur le dimer de Chrome (Cr_2). Les résultats obtenus avec cette méthode sont en très bonne accord avec les résultats expérimentaux, En effet le calcul prédit une structure avec une distance interatomiques de 1.687 Å et une structure anti ferromagnétique.

3.2 Revue et application

On peut distinguer deux apparences dans l'approximation qui sépare le terme bi-électronique :

- L'interaction coulombienne peut être considérée comme une interaction de longue portée.
- L'évaluation de l'interaction de longue portée est coûteuse en termes de temps de calculs.

D'où l'idée de se racheter dans une approche d'ordre zéro et de traiter les effets de longue portée d'une manière perturbative.

La séparation de portée nous servira à corriger les défauts constatés de la DFT :

- Le problème lié à la quasi-dégénérescence par un traitement à l'aide des approches de type fonctions d'onde des effets de longue portée.
- L'approche économique du problème qui traite les effets de quasi-dégénérescence est l'approche (CI-DFT).

Une réduction significative du besoin d'une base conséquente pour la description du point de coalescence inter-électronique de la fonction d'onde s'opère grâce à la bonne description des effets de courte portée obtenue avec une approximation locale de la fonctionnelle d'échange-corrélation de courte portée[56]

3.2.1 Approche dans le cadre spécifique de la DFT

La DFT est limitée par certains points, comme l'inclusion des forces de dispersion et les défauts dont le mauvais comportement asymptotique, une idée d'une correction de longue portée a été proposée par le groupe de Tsuneda et Hirao, repose sur la contribution d'une fonctionnelle d'échange hybride par une séparation de portée. ainsi, il est possible de corriger le mauvais comportement des fonctionnelles locales par le calcul d'un terme d'échange de longue portée en termes d'orbitales (terme HF) avec un noyau d'interaction réduit suivant l'équation (3.02).

Il faut ajouter à la partie d'échange de longue portée, son complémentaire de courte portée par l'intermédiaire d'un traitement par une fonctionnelle de la densité adéquate.

L'expression pour un noyau de type fonction erreur (erf) est la suivante

$$E_x^{LDA,sr}[\rho] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int dr \rho^{4/3}(\vec{r}) \left\{ 1 - \frac{8}{3}a \left[(2a-4a^3) \exp\left(-\frac{1}{4a^2}\right) - 3a+4a^3 + \sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2a}\right) \right] \right\} \quad (3.13)$$

$$\text{Avec } a = \mu / 2K_F$$

$$K_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

La solution la plus simple, adoptée par le groupe de Tsuneda et Hirao, réside dans l'utilisation de la séparation de portée uniquement dans le terme de densité d'énergie, en la remplaçant par la densité d'énergie du gaz d'électrons libres avec une interaction de courte portée, et en gardant intact le facteur d'amélioration rendant compte des inhomogénéités de la densité

$$E_x^{sr,\mu}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{sr,\mu}[\rho] f_x^{PBE}(S) \quad (3.14)$$

La connaissance seule de la densité d'énergie du gaz homogène avec une interaction du type $\operatorname{erfc}(\mu r)/r$ est suffisante. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\varepsilon_x^{sr,\mu}[\rho] = \rho^{1/3}(r) \left\{ 1 - \frac{8}{3}a \left[2a-4a^3 \right] \exp\left(-\frac{1}{4a^2}\right) - 3a+4a^3 + \sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2a}\right) \right\} \quad (3.15)$$

Une autre solution proposée par J. Toulouse qui rend compte de la séparation de portée dans le terme de densité d'énergie que dans le facteur d'amélioration. La dérivation de cette fonctionnelle repart de la construction initiale de la fonctionnelle PBE, l'idée centrale de cette construction est de garder une formule identique pour le facteur d'amélioration de PBE pour l'échange qui dépend du paramètre de séparation μ .

$$f_x^{PBE}(S,\mu) = 1 + a(\mu) \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{b(\mu)}{a(\mu)} S^2} \right) \quad (3.16)$$

Il existe aussi une autre solution qui consiste à décrire le trou d'échange dans le cas d'une interaction modifiée en prenant en compte les inhomogénéités de la densité développée par Heyd et Scuseria, qui sert de base à la fonctionnelle HSE03. Leur idée est basée sur la simple construction même si les fonctionnelles hybrides sont à ce jour les fonctionnelles les plus perforantes.

Dans l'espace direct, il faut ne garder que la partie courte portée de l'interaction car c'est la partie longue portée de l'échange Hartree Fock qui est demandeuse en temps de calcul en utilisant par exemple une séparation de la portée à l'aide de la fonction erreur basée sur la fonctionnelle PBE0.

Le schéma HSE03 s'écrit :

$$E_{xc}^{HSE03} = \frac{1}{4} E_x^{HF, sr} + \frac{3}{4} E_x^{PBE, sr} + E_x^{PBE, lr} + E_c^{PBE} \quad (3.17)$$

Les limites pour $\mu \rightarrow 0$ et $\mu \rightarrow \infty$ de l'équation (3.17) donnent les résultats purs de PBE0 et PBE respectivement. Dans le cas moléculaire, cette fonctionnelle améliore légèrement les calculs PBE0, mais c'est surtout au niveau des calculs sur les solides que son intérêt est le plus évident car elle réduit significativement les temps de calcul.

Handy a proposé une séparation comprenant trois paramètres, afin de corriger partiellement le comportement longue portée de la fonctionnelle B3LYP. Le noyau d'interaction s'écrit comme suit :

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - [\alpha + \beta \operatorname{erf}(\mu r)]}{r} + \frac{\alpha + \beta \operatorname{erf}(\mu r)}{r} \quad (3.18)$$

avec $\alpha \leq 1$, $\beta \leq 1$ et $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$

α Contrôle l'ajout d'échange HF sur les différentes portées et β incorpore la contrepartie décrit par la DFT.

La fonctionnelle B3LYP devient Cam-B3LYP, cette dernière ne réduit pas les résultats des calculs donnés par la forme originale.

Une autre type d'application, pour lequel les idées de la séparation de portée sont apparues récemment est le traitement des forces de dispersion. La construction proposée par les japonais consiste à utiliser une fonctionnelle d'échange de courte portée de type GGA, avec un terme d'échange de longue portée de type HF, combinée à un terme de corrélation du type Andersson – Lundqvist (ALL).

Une étude complète d'une fonctionnelle du même type sera présentée, on va utiliser la fonctionnelle HSE03 .

3.2 .2 La fonctionnelle HSE03

La fonctionnelle de Heyd et Scuseria offre une solution moins coûteuse en temps que le calcul de la fonctionnelle PBE0.elle utilise une solution alternative pour une fonctionnelle d'échange de courte portée avec correction de gradient [56]

Echantillonnage dans l'espace réciproque

En reprenant les expressions des potentiels non locaux d'échange dans l'espace réciproque pour les deux types d'interaction : en pleine interaction et l'interaction de courte portée .La différence constatée est uniquement due à la fonction erfc dans l'espace réciproque

$$\begin{aligned}
 V_{\vec{k}}(\vec{G}_1, \vec{G}_2; \mu) &= -\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{m, \vec{q}} f_{m, \vec{q}} \sum_{\vec{G}_3} \frac{c_{m, \vec{q}}^*(\vec{G}_2 - \vec{G}_3) c_{m, \vec{q}}(\vec{G}_1 - \vec{G}_3)}{|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2} \\
 &= -\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{m, \vec{q}} f_{m, \vec{q}} \sum_{\vec{G}_3} \frac{c_{m, \vec{q}}^*(\vec{G}_2 - \vec{G}_3) c_{m, \vec{q}}(\vec{G}_1 - \vec{G}_3)}{|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2} * (1 - \exp|\vec{k} - \vec{q} + \vec{G}_3|^2 / 4\mu^2)
 \end{aligned}
 \tag{3.19}$$

L'interaction d'échange à portée séparée peut être vue comme un échange écranté, pour lequel la représentation du noyau de coulomb dans l'espace réciproque est de la forme générale.

$$\frac{1}{4\pi\epsilon(|\vec{G}|)|\vec{G}|^2}
 \tag{3.20}$$

Cet effet d'écrantage offre un avantage dans la description d'un système massif qu'on va présenter par la suite. Prenons une supercellule construite à partir de N cellules primitives, les vecteurs \vec{A}_i de la supermaille sont des nombres entiers proportionnels aux vecteurs \vec{A}_i de la maille élémentaire. Nous savons qu'après $r_\mu^c = 2 / \mu$ le noyau d'interaction de courte portée est déjà quasiment nul. Lorsque la distance entre premiers voisins des images périodiquement répétées de la supercellule R_{NV} est supérieure à $2 r_\mu^c$, le potentiel d'échange HF de courte portée peut être représenté exactement en échantillonnant la zone de Brillouin uniquement au point Γ . Autrement dit

$$V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \mu) = -\frac{1}{2} \sum_m f_{m,\Gamma} u_{m,\Gamma}^*(\vec{r}_1) u_{m,\Gamma}(\vec{r}_2) \frac{\text{erfc}(\mu |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (3.21)$$

Cette formulation est totalement équivalente à la représentation du système massif en utilisant une seule cellule primitive et un échantillonnage de $(n_1 \times n_2 \times n_3)$ dans la zone de Brillouin.

$$V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \mu) = -\frac{1}{2} \sum_{m, \vec{q}} f_{m, \vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_2} u_{m, \vec{q}}^*(\vec{r}_2) u_{m, \vec{q}}(\vec{r}_1) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} \frac{\text{erfc}(\mu |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (3.22)$$

Où l'ensemble des vecteurs \vec{q} est donné par

$$\{\vec{q}\} = \{i\vec{G}_1 + j\vec{G}_2 + k\vec{G}_3\} \quad (3.23)$$

$\vec{G}_{1,2,3}$ sont les vecteurs du réseau réciproque de la cellule.

D'après les équations précédentes, il est clair que le nombre des points q nécessaires pour effectuer le calcul du potentiel HF d'échange de courte portée décroît avec r_μ^c , d'où μ augmente. De plus, la portée maximale est limitée par le noyau d'interaction et modifiée aussi par l'extension spatiale de la fonction d'onde qui est un facteur non-négligeable. Il est alors possible de réduire la grille d'intégration de l'espace réciproque dans la zone de Brillouin dans le cas d'un calcul d'un échange écranté. Par exemple, on réduit la somme sur les vecteurs \vec{q} dans l'équation (3.22) sur un sous-ensemble $\{\vec{q}_k\}$, appartenant à l'ensemble $(N_1 \times N_2 \times N_3)$ des \vec{k} pour lesquels nous avons la relation suivante

$$\left\{ \vec{q}_{\vec{k}} = \vec{k} + \sum_{i=1}^3 m_i \frac{C_i}{N_i} \vec{G}_i \in \text{BZ}(m_i = -N_i, \dots, N_i) \right\} \subset \{\vec{k}\} \quad (3.24)$$

Avec \vec{G}_i Sont les vecteurs de maille dans l'espace réciproque et C_i Sont des facteurs entiers de réduction de grille le long d'une direction de l'espace réciproque selon \vec{G}_i .

On va présenter maintenant un nouveau type d'étude au niveau moléculaire d'une fonctionnelle hybride, qui consiste à combiner les effets d'une fonctionnelle d'échange de courte portée allié à un échange HF de longue portée (contrairement à HSE03) afin d'améliorer un grand nombre de propriétés [56].

3.3 Formalisme RSHX

Le groupe de *Hirao* à proposés de tester une fonctionnelle hybride du même type avec une approximation du type LDA pour la partie d'échange et de corrélation de courte portée. Avant, seule la fonctionnelle GGA a été testé à séparation de portée dans l'échange dans certaines études des propriétés liées au comportement asymptotique du potentiel d'échange. Sans effectuer une étude systématique des autres propriétés, par exemple, les enthalpies de formation et les potentiels d'ionisation, pour cela nous nous attacherons à montrer que la méthode RSHXLDA (Range Separated Hybrid eXchange) est une solution intéressante et offre une possibilité pour l'étude poussée du paramètre de séparation μ [56]

3.3.1 Une nouvelle fonctionnelle hybride

Les fonctionnelles hybrides usuelles sont les seules à pouvoir fournir des résultats les plus proches des données expérimentales. L'utilisation de ces fonctionnelles nécessitant l'évaluation de l'échange Hartree-Fock, reste assez restreinte dans le cas des solides. Bien que la combinaison uniforme d'une partie d'échange HF avec une fonctionnelle d'échange, reste insuffisante pour corriger toutes les erreurs inhérentes à la méthode DFT. En particulier, les fonctionnelles hybrides ne créent que une petite amélioration au comportement asymptotique erroné du potentiel d'échange. Les solutions utilisant des potentiels corrigés asymptotiquement améliorent la description des énergies orbitales ainsi que la forme des orbitales. Cependant l'accès à l'information sur l'énergie totale reste encore impossible, car la fonctionnelle correspondant est inconnue.

Il est possible d'imaginer sous cette condition, les effets d'une correction de longue portée en utilisant un terme d'échange HF. La densité d'énergie d'échange exacte avec un noyau d'interaction non-modifié est donnée par

$$\varepsilon_x(\vec{r}_1) = -\frac{1}{n(\vec{r}_1)} \int d\vec{r}_2 \frac{|n_2(\vec{r}_1; \vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (3.25)$$

$$n(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \langle \psi | \hat{n}_2(\vec{r}_1; \vec{r}) | \psi \rangle$$

Dans la limite des grandes distances ($r_1 \rightarrow \infty$) il vient que $r_2 \ll r_1$ et en appliquant la règle de sommation sur les éléments de la matrice densité on aura

$$\varepsilon_x(\vec{r}) \sim -1/2r \text{ Pour } r \rightarrow \infty$$

Le potentiel d'échange a le même genre de relation à savoir

$$V_x(\vec{r}) \sim -1/r \text{ Pour } r \rightarrow \infty$$

La substitution par un noyau d'interaction du type longue portée dans les expressions précédentes ne pose aucune difficulté [56]

Expression de l'énergie

En séparant le noyau d'interaction $w_{ee}(r_{12})$ à l'aide de la fonction erf comme donnée par l'équation (2.19), la fonctionnelle d'échange s'écrit aisément comme suit :

$$E_x[\rho] = E_x^{sr,\mu}[\rho] + E_x^{lr,\mu}[\rho] \quad (3.26)$$

Pour le terme d'échange de courte portée on a

$$E_x^{sr,\mu}[\rho] \approx \frac{1}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1) w_{ee}^{sr,\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) h_x^{DF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.27)$$

où h_x^{DF} est un modèle de la DFT du trou de Fermi et pour le terme d'échange de longue portée, on a

$$E_x^{lr,\mu}[\rho] \approx \frac{1}{2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1) w_{ee}^{lr,\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) h_x^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.28)$$

où h_x^{HF} Est le trou de Fermi Hartree-Fock.

En combinant les relations (3.27) et (3.28) avec une fonctionnelle de corrélation usuelle, l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation du schéma RSHX est donnée par

$$E_{xc}^{RSHX}[\rho] = E_x^{sr,\mu,DF}[\rho] + E_x^{lr,\mu,HF}[\rho] + E_x^{DF}[\rho] \quad (3.29)$$

La fonctionnelle RSHX possède un certain nombre de propriétés intéressantes, dans sa paramétrisation LDA, du fait de l'utilisation du trou LDA, et que le trou HF assure quant à lui un bon comportement asymptotique [56]

3.3.2 Application au niveau moléculaire

Détails techniques

La DFT n'est pas une théorie qui est basée sur plusieurs approximations successives qui mènent à l'amélioration des résultats, il faut aussi évaluer la qualité des résultats fournis par une fonctionnelle donnée. Les critères d'évaluation sont de nature multiple : énergétique, géométrique,...

Un premier test important concerne l'aspect énergétique est la comparaison des enthalpies de formation théoriques et expérimentales d'un ensemble des petites molécules [56]

Thermochimie

Les erreurs des enthalpies de formation obtenues avec des bases de taille moyenne, se situent aux alentours de 5 à 6 kcal/mol, et peuvent descendre jusqu'à 3 kcal/mol et même un peu moins, pour les fonctionnelles hybrides, B3LYP et PBE0, dans de grandes bases. Il est important de noter qu'en aucun cas le score d'une fonctionnelle mesurée par son erreur absolue moyenne (MAE), n'est une fonction monotone de la qualité de la base; c'est ce qui est nécessaire d'utiliser des bases précédemment validées.

Le but n'est pas de trouver une fonctionnelle qui dépasse les fonctionnelles PBE0 et B3LYP concernant les enthalpies de formation, mais juste d'assurer que le schéma RSHX constitue une alternative raisonnable, qui améliore grandement la description faite par

l'approximation locale simple et puisse servir de point de départ pour des approximations plus sophistiquées.

La construction RSHX est compétitive au niveau de la description des enthalpies de formation en comparaison des fonctionnelles GGA standards, et que le schéma RSHXPBE, offre une alternative intéressante aux fonctionnelles hybrides standards [56].

Propriétés géométriques

Afin de décrire correctement la chimie d'un problème, il faut obtenir de bonnes géométries. En testant la fonctionnelle RSHXLDA dans le cas d'optimisations de longueurs de liaison, celle-ci souffre de l'augmentation du nombre d'électrons, mais cette fonctionnelle produit des géométries raisonnables pour de petites molécules, et il conviendrait de poursuivre cette étude en s'intéressant à des molécules de tailles plus importantes. Si les enthalpies de formation ainsi que les géométries sont correctement décrites par le schéma RSHX, nous devons maintenant nous intéresser à des propriétés plus en rapport avec l'idée d'une correction du comportement de longue portée [56]

Energies orbitales, potentiels d'ionisation

Il a été montré, dans le cadre de la DFT, que le potentiel d'ionisation (IP) d'un atome neutre est l'opposé de l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'affinité électronique (EA) de l'atome neutre correspond à l'énergie de la HOMO de l'ion négatif, ces affirmations ne sont plus valables, dans le contexte d'une approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation locale pour un atome et nous constatons une large surestimation de l'énergie de la HOMO alors que, l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est abaissée. Il en résulte une large sous-estimation du gap HOMO-LUMO dont l'origine se trouve dans le mauvais comportement asymptotique du potentiel d'échange.

Ce phénomène se reproduit aussi bien au niveau d'une molécule qu'en condition périodique où la structure de bandes de solides semi-conducteurs est souvent catastrophique. Ainsi la comparaison de l'énergie de la HOMO en rapport au potentiel d'ionisation expérimental est donc un bon test de la qualité d'une approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation au niveau atomique. La plus simple solution est de

corriger partiellement ce défaut en utilisant une fonctionnelle hybride, qui produirait des gaps raisonnables.

Le caractère HF prononcé des orbitales virtuelles obtenues dans l'approximation RSHXLDA, mène à une sévère surestimation des gaps, mais son caractère non-local impose aux états inoccupés de sentir effectivement un potentiel différent, car à N électrons, plutôt que de voir le potentiel des états de valence qui lui est à $(N-1)$ électrons, ce qui fait une opposition du comportement des résultats des fonctionnelle LDA et GGA qui sous-estiment les gaps, alors que les fonctionnelles hybrides les surestiment très peu [56]

Conclusion générale

Ce travail purement théorique, porte sur les différentes approximations de l'équation de Schrödinger à N électrons dont la solution est impossible à résoudre, allons de l'approximation de Born-Oppenheimer et la méthode de Hartree-Fock, en relation avec les techniques des perturbations. Les fondements essentiels de la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory) sont largement utilisés à travers plusieurs codes qui figurent également dans notre mémoire.

Nous avons présenté l'approche et la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité, les différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été bien définies telles que : LDA, GGA et les fonctionnelles hybrides. Puis nous avons introduit la méthode des pseudo-potentiels et le choix des bases de projection pour la fonction d'onde.

Entre autre, nous avons cité les domaines d'application de la DFT et son succès pour déterminer les propriétés optiques, magnétiques, géométriques, et certaines propriétés des molécules complexes comme les Agrégats.

Malheureusement, la DFT est incapable de décrire les interactions non locales du fait que les calculs sont plus coûteux en terme du temps ; de ce fait, nous avons pensé à une séparation de portée et établir une nouvelle fonctionnelle qui sert déjà à faciliter les calculs.

Bibliographe

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 361, (1926)
- [2] Equation de Dirac, Cours du professeur Shaposhnikov, Laura Messio zomai 2012
- [3] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84,457(1927)
- [4] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24,89 (1928).
- [5] P. Kiréev. *La physique des semi-conducteurs*. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975)
- [6] W. Pauli. *Phys. Rev.* 58,716(1940)
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61,126(1930)
- [8] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81,385(1930)
- [10] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil.Soc.* 23, 542(1927))
- [11] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602(1927)
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas" *Phys. Rev.* 136: B, 864 (1964).
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" *Phys. Rev.* 140: A, 1133 (1965)
- [14] D. C. Langreth and J.P. Perdew. *Phys. Rev.* B21, 54 69(1980)
- [15] D.C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446(1981)
- [16] C.D. Huand, D.C. Langreth. *Phys. Scr.* 32,391(1985)
- [17] J.P. Perdew, *Phys. Rev.* B33, 8822(1986)
- [18] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B33, 8800(1986).
- [19] A. D. Becke, *Phys. Rev.* A38, 3098(1988)
- [20] J.P. Perdew, Y. Wang and K. Burke, *Phys. Rev.* B57,16533(1996)

-
- [21] J. P. Perdew, K. Burke and M.Emzerhof,Phys.Rev.Lett.78,1396(1997)
- [22] Perdrew, J. P, Wang, Y, *Phys. Rev. B* **33**, 8800, 1986
- [23] Perdrew, J. P, Wang, Y, *Phys. Rev. B* **40**, 3399, 1989
- [24] Perdrew, J. P, Wang, Y, *Phys. Rev. B* **45**, 13244, 1995
- [25] Becke, A. D . *Phys. Rev. A* 38, 3098, 1988
- [26] Lee, C. Yang, W., Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **37**, 785, 1966
- [27] Colle, K. Salvetti,O. *Theoret. Chim. Acta* **37**, 329, 1975
- [28] Colle. K Salvetti, O. *Theoret. Chim. Acta* **53**, 55, 1979
- [29] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, **21**, p 2222, (1980).
- [30] V. Heine ,The pseudopotential concept ,in H. Ehrenreich, F.Seitz and D. Turnbull, eds, solid state physics vol.24(Academic press, Newyork)1-36(1970).
- [31] U.Von Barth and C.D. Gelatt, Validity of the frozen-c ore approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations .*Phys.Rev.B*21,2222-2228(1980).
- [32] W.E.Picket. Pseudopotential method in condensed matter applications, computer physics report 9,115-198(1989)
- [33] J.C.Phillips, L.Keimman, *Phys .Rev .B*43,1993(1992)
- [34] D.R. Hamann, M. Schluter, and C.Chiang,*Phys.Rev.Lett.*43,1494(1981)
- [35] G. Bachelet, D. Hamann, and M.Schluter,*Phys.Rev.B*28,4199(1982)
- [36] G.P. Kerker. J, *Phys ,(13,L189(1980)*
- [37] N. Troullier , J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- [38] D. Vanderbilt, *Phys .Rev.B*41.7892(1992)
- [39] S.G. Loue .*Phys .Rev .B*, 26:1738,1982.
- [40] F. Bloch ,*Z phys ,59:208,1929.*
- [41] Slater. J.C. *Phys. Rev.*57,(1930)

-
- [42] Becke. A. D. Phys. Rev. A. 38, 3098, (1988).
- [43] Livre introduction à la chimie quantique Phillippe Hiberty, Nguyen trong Anh, edition de l'école polytechnique -2008.ellipses, ISBN 978-2-7302-1485-8
- [44] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [45] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [46] M. Parri Nello and A. Rahman .Phys . Rev . Lett , 45: 1196,1980.
- [47] R Car and M. Parrinello .Phys .Rev .Lett,55:2471, 1985.
- [48] P. Focher and G.L.Chiarotti Progress in computational Phys off Mats-ttilethods , Software and Applications, Eds L. Reatto , F.Manghi ,1995.
- [49] P.Ordej on , E.Artacho and J.M .Soler,Phys.Rev .B53,R10441(1996)
- [50] D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E.Artacho and J.M. Soler , Int .J. Quantum chem .65.453(1997).
- [51] P. Ordejon , D.A. Drabold, R.M. Martin and M. p. Grumbach ,Phys .Rev .B51,1456(1995)
- [52] P.Ordejon , Comp. Mat Science 12,157(1998).
- [53] F. Rabiolle, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, **2000**
- [54] D. A. Vito, thèse de doctorat de l'université de Genève, **2003**.
- [55] Mr. Julien Toulouse .2005.Extenssion multidéterminantale de la method de Kohn et Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée .Thèse doctorat, Université Pierre et et Marie Curie (Paris 6).
- [56] Iann Gerber .2006.Description des forces de van der Waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longue portée .Thèse doctorat , Université Henri Poincaré, Nancy-I.

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude des approximations pour l'équation de Schrödinger à N électrons, Il est continue essentiellement trois parties distinctes :

La première partie, présente l'équation de Schrödinger à N corps, les méthodes ab-initio et la formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La deuxième partie, contient la méthode des pseudo potentiels, les différentes bases de projection utilisées pour la fonction d'onde, l'utilisation des algorithmes et le code de calcul (siesta) ainsi que les différents domaines d'application de la DFT.

La dernière partie consiste à faire une séparation de portée de l'interaction électronique dans la DFT.

Abstract :

The work presented in this thesis concerns the study of approximations of the Schrödinger equation with N electrons, it consists essentially of three distinct parts:

The first part presents equation of Schrödinger in N -body, ab-intion methods and the formulation of the density functional theory

The second part contains the method of pseudopotentiel, the different tools used to descript the wave function, the use of algorithms and code calculation (siesta) and the areas of applications of the DFT.

The last part is make a separation of scope of DFT.