

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La
Recherche Scientifique

Université : *Mohamed Boudiaf M'sila*

Faculté : *Sciences*

Département : *Physique*

Domaine : *Science de la Matière SM*



Cours : La théorie de la fonctionnelle de la
densité (DFT)

Module : *DFT*

Niveau : *1ère Année Doctorat LMD*

Présentée par

Dr. Ghellab Torkia

Année Universitaire : 2023 /2024

Avant-propos

Le présent cours, intitulé : « La théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT) est élaboré et présenté en conformité au canevas relatif à la formation 1^{ère} Année Doctorat LMD dans le domaine “ Science de la matière (SM) ”.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode basée sur la physique quantique et l'électromagnétisme qui permet d'étudier les structures négatoniques des systèmes composés de plusieurs atomes et d'en déduire leurs propriétés physico-chimiques. Combinée avec des méthodes de physique numérique, elle constitue la base de plusieurs méthodes de calcul ab-initio les plus efficaces et les plus utilisées pour déterminer les valeurs des paramètres qui définissent les propriétés de divers matériaux et structures. Elle peut être en particulier appliquée dans l'étude des nanomatériaux et des nanostructures. Depuis sa première formulation par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham dans les années 1964-65, la théorie et les méthodes numériques associées ont bénéficié de diverses améliorations continues qui les ont rendues de plus en plus efficaces et applicables dans des domaines très variés. Notre exposé commence avec une introduction suivie d'une section concernant le formalisme de la théorie. Nous parlons ensuite des méthodes d'approximations, des diverses extensions du formalisme, des méthodes numériques utilisées dans les calculs pratiques et des applications dans les nanosciences et les nanotechnologies.

Le cours est présenté avec un enchaînement logique, chaque nouveau concept défini est clarifié par des définitions simples et utiles, le tout a été réalisé avec l'esprit de permettre une meilleure assimilation par l'étudiant.

*Cours : La théorie de la fonctionnelle de
la densité (DFT)*

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)		
I.1	Introduction	1
I.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	2
I.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	4
I.4.1	L'approximation de Hartree (1928)	6
I.4.2	L'approximation de Hartree-Fock (1930)	8
I.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	10
I.5.1	L'approximation de Thomas-Fermi	11
I.5.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
I.5.3	Le théorème de Kohn-Sham	16
I.5.4	Les équations de Kohn-Sham	19
I.5.5.1	Résolution des équations de Kohn-Sham	20
I.5.5.2	Le cycle auto-cohérent	22
I.6	Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	25
I.6.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	26
I.6.1.1	La méthode $X\alpha$	27
I.6.1.2	L'approximation de Ceperley et Alder	27
I.6.1.3	L'approximation de Hedin et Lunqvist (H.L)	28
I.6.1.4	La généralité de l'approximation LDA (LSDA)	29
I.6.2	L'approximation de gradient généralisé (GGA)	30
I.6.3	Les fonctionnelles <i>meta-GGA</i>	31
I.6.4	Les fonctionnelles hybrides	32
I.6.5	L'approximation <i>EV-GGA</i>	34
I.6.6	L'approximation <i>mBJ</i>	34
Références		38

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite du premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recourt à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer et elle repose sur un certain nombre de résultats formels essentiellement les théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham. La DFT permet de traiter des systèmes de taille importante avec une bonne précision dans la mesure où elle permet une excellente prise en compte des interactions électroniques.

I.1. Introduction

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenables pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés, mais les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*). Pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques...) et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Car la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [1].

Dans ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (comme un premier niveau des approximations) consiste à la

séparation des mouvements nucléaires et électroniques. Puis on passe au deuxième niveau des approximations, on montre deux méthodes Hartree-Fock et *DFT*, l'approximation de Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'ondes multiélectroniques en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, et *DFT* où l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger.

I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [1] :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) = i \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} \quad (\text{I-1})$$

Dans laquelle

- ✓ H_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;
- ✓ La fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;
- ✓ \vec{R}_I et \vec{r}_i représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{I-2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$.

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, T_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, V_T .

$$H_T = T_T + V_T \quad (I-3)$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (*i.e.* traitement non-relativiste de l'énergie cinétique), peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (I-4)$$

Dans laquelle les termes $T_n, T_e, V_{n-e}, V_{e-e}$ et V_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités *S.I* :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n .$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e .$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (I-5)$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à $(N+M)$ particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- 2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2], s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, m_e/M_n , est en effet toujours inférieur à 5.10^{-4} et est ordinairement inférieur à 10^{-5} (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande de transition électronique, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions c'est-à-dire l'inverse des fréquences de phonons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $\psi_R(\vec{r})$.

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \quad (\text{I-6})$$

Où \vec{R} est le jeu de toutes les coordonnées nucléaires et \vec{r} est la même quantité pour tous les électrons contenus dans le système.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont réduits à une charge positive qui est devenue « externe » au nuage électronique. Le problème à $(N+M)$ corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux.

Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non-adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$. Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équations (I-4) et (I-5)) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équations (I-7) et (I-8)) :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \left(+V_{n-n} = V_{ext} = C^{ste} \right) \quad (I-7)$$

Soit

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = C^{ste} \right) \quad (I-8)$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($T_n = 0$), la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien sont l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électrons-électrons et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux, alors l'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique.

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (I-9)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_\alpha^0 - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) = E_e(\vec{R}_\alpha^0) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) \quad (I-10)$$

Où \vec{R}_α^0 décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyaux au repos.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_n , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation le degré de complexité est réduit mais reste difficile à appliquer dont la fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en contribution à une seule

particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu. En raison de cette difficulté d'autres approximations sont introduites. A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolutions de l'équation dont les premiers sont celles de Hartree [3] et Hatree-Fock [3, 4] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité.

I.4.1. L'approximation de Hartree (1928)

La difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [3] fut le premier à proposer une approximation qui est basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à n électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système.

De ce fait, la fonction d'onde ψ à n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-11})$$

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement : l'équation de Schrödinger à n électrons se ramène à n équations de Schrödinger à 1 électron :

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-12})$$

Dont $V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnées \vec{R} et $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (self-Consistent Field method, *SCF*) comme moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger (I-2) ; on détermine, en premier lieu, l'énergie totale E qui se compose de deux parties :

- La première partie $E^{(1)}$ est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (\text{I-13})$$

Tel que E_{ii} est obtenue par :

$$E_{ii} = \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) \right) \psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (\text{I-14})$$

► La deuxième partie $E^{(2)}$ de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons i et j (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n J_{ij} \quad (\text{I-15})$$

Le facteur de $\frac{1}{2}$ est pris en compte dans l'équation précédente pour éviter le double comptage de J_{ij} et J_{ji} .

Le terme J_{ij} est appelé l'intégrale de Coulomb ; il est écrit en fonction de la densité partielle

$\rho_i(r) = |\psi_i(\vec{r}_i)|^2$ des électrons indépendants :

$$J_{ij} = \iint \frac{\rho_i(r) \rho_j(r)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{I-16})$$

Après avoir établi l'expression de l'énergie totale E , on la minimise ensuite par rapport aux variations des orbitales atomiques $\psi_i(\vec{r}_i)$ qui sont soumises aux n^2 conditions d'orthonormalisation des orbitales $\psi_i(\vec{r}_i)$; nous introduisons donc n^2 multiplicateurs de Lagrange qu'on note ε_i ; l'équation aux variations s'écrit donc :

$$\delta \left(E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \left(\int |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d\vec{r}_i - 1 \right) \right) = 0 \quad (\text{I-17})$$

Les équations correspondantes aux multiplicateurs de Lagrange ε_i mènent à un ensemble d'équations de Schrödinger à 1 électron dans un potentiel effectif qui prend en compte l'interaction avec le champ électrostatique des autres électrons, comme proposé par Hartree :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-18})$$

Avec :

$$V_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) = V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \underbrace{\int \frac{\sum_{i \neq j}^n |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'}_{V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)} \quad (I-19)$$

$$V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \int \frac{\sum_{i \neq j}^n |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (I-20)$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles $\psi_1^{(1)}(\vec{r})$, $\psi_2^{(1)}(\vec{r})$, On calcule le potentiel effectif $V_{eff}^{(1)}(\vec{r}, \vec{R})$. On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales $\psi_1^{(2)}(\vec{r})$, $\psi_2^{(2)}(\vec{r})$, $\psi_n^{(2)}(\vec{r})$, ce qui nous donne un autre potentiel $V_{eff}^{(2)}(\vec{r}, \vec{R})$ et ainsi de suite. On réitère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel $V_{eff}^{(n)}(\vec{r}, \vec{R})$ qui est identique au potentiel de l'étape précédente $V_{eff}^{(n-1)}(\vec{r}, \vec{R})$.

L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli.

L'approximation de « Hartree-Fock » [3, 4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe lesquels des deux électrons.

I.4.2. L'approximation de Hartree-Fock (1930)

L'approximation de Hartree-Fock est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I-21})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation.

ψ représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin-orbite. Inter-changer deux électrons revient à inter-changer deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de ψ . Le principe de Pauli est donc satisfait puisque les fonctions d'ondes des deux électrons occupant le même état spin-orbite ne peuvent pas exister. Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques $\psi_i(\vec{r})$, (orthonormées) qui minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\psi(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater et l'hamiltonien des quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-22})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe, $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree (défini dans la section précédente) et $V_x(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_x(\vec{r}) = -\int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 \quad (\text{I-23})$$

En toute rigueur les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_x(\vec{r})$ sont les potentiels moyens incluant tous les électrons j autres que l'électron i considéré ; par conséquent, ces termes dépendent de l'électron i considéré (on devrait les noter V_{Hi} et V_{Xi}). Toutefois, on peut convenir d'inclure dans la sommation l'électron i lui-même, et alors seulement les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_x(\vec{r})$ deviennent indépendants de i ; mais ce faisant on ajoute artificiellement la répulsion coulombienne de l'électron avec lui-même (self énergie), ce qui est non physique, mais n'introduit pas une erreur trop grande si la fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$ est assez délocalisée.

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde ψ fait donc apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en \vec{r} et celui situé en \vec{r}' .

Donc, la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange. Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position.

Pour la résolution auto-consistante de l'équation (I-22), on procède de la manière suivante :

- i) Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono électroniques.
- ii) La résolution de ces équations fournit un nouveau jeu de fonctions mono électroniques d'où les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ sont réévalués.
- iii) On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas (critère de convergence stationnaire).
- iv) Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

L'énergie totale correspondante devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange) :

$$E = E_{cinétique} + E_{ext} + E_H + E_X \quad (\text{I-24})$$

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelée énergie de corrélation. Son estimation est un des enjeux majeurs des calculs ab initio. Ce dernier terme, qui apparaît dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux, peut être pris en compte grâce à l'approche de Khon-Sham dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, (*DFT*) « Density Functional Theory » en *Anglais*.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde ψ comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. En fait l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts des travaux de Thomas-Fermi, (1927) [5, 6] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. En 1930 Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de

la densité électronique [7]. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche. Ce terme a été intégré dans la théorie de la fonctionnelle de densité où le problème à M électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\vec{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de $3M$ de la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$. Alors contrairement à la méthode de Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$, la *DFT* exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ici, les M électrons, ($3M$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la *DFT* consiste donc, en une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique. La *DFT* s'appuie sur les deux théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [8].

I.5.1. L'approximation de Thomas-Fermi

La Théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [5, 6] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogènes pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivante :

$$E_\alpha = \int E_\alpha [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I-25})$$

Où $E_\alpha[\rho(\vec{r})]$ représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume $V = L^3$ on a un certain nombre fixe des électrons N et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température 0 K [5].

Pour chaque élément volumique $d^3\vec{r}$ il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi R_f [9] :

$$V = \frac{4}{3}\pi R_f^3(r) \quad (\text{I-26})$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3L^3} \pi R_f^3(r) \quad (\text{I-27})$$

D'après la distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I-28})$$

Avec E_f est l'énergie de Fermi. Par contre l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{I-29})$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme suit :

$$E(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{3}{5}} \rho^{\frac{3}{5}} \quad (\text{I-30})$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_{TF} = C_k \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (\text{I-31})$$

Avec $C_k = 3(3\pi^2)^{2/3}/10 = 2.871 \text{ u.a.}$, c'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitale et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, Dirac [7] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

I.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3M$ (où M représente le nombre d'électrons du système ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté

d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions. Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8] présentée ci-après.

- Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante.

Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn [8], en raison de la correspondance biunivoque existante entre le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ *i.e.* : $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow V_{ext}(\vec{r})$, permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième), l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit : $E(\rho(\vec{r}))$. Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn [8]. Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la *DFT* comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, M , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable O est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $O = O[\rho(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la *DFT*, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$\rho(\vec{r}) \Rightarrow H \Rightarrow |\psi(\rho(\vec{r}))\rangle \Rightarrow O[\rho(\vec{r})] = \langle \psi(\rho(\vec{r})) | O | \psi(\rho(\vec{r})) \rangle$. Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) : $E = E(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$; $O = O(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$.

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E(\rho(\vec{r}))$ selon l'expression :

$$E(\rho(\vec{r})) = F_{HK}(\rho(\vec{r})) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (I-32)$$

Dans laquelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [8] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\left. \frac{\partial E(\psi)}{\partial \psi} \right) = O$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_{\rho_0(\vec{r})} = O \quad (I-33)$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème [8] peut être énoncé de la façon suivante :

- Pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ et un nombre d'électrons M donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E(\rho(\vec{r})) : \left. \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_{\rho_0(\vec{r})} = O$ en appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = M \quad (\text{I-34})$$

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - M \quad (\text{I-35})$$

La contrainte devient dans ce cas :

$$G[\rho(\vec{r})] = 0 \quad (\text{I-36})$$

Et si l'on introduit une fonction auxiliaire $A[\rho(\vec{r})]$ telle que :

$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-37})$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\delta A[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0 \quad (\text{I-38})$$

Soit $G[\rho(\vec{r})] = 0$:

$$\delta A[\rho(\vec{r})] = \delta \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - M \right) \right\} = 0 \quad (\text{I-39})$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho(\vec{r})]$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \left[\mu \left(\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - M \right) \right] \right\} \\ \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} \left[\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \right] = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \end{aligned} \quad (\text{I-40})$$

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de $\delta A[\rho(\vec{r})]$, il devient :

$$\delta A[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \right] \delta \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0 \quad (\text{I-41})$$

$$\int \left[\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \delta \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int \mu \delta \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I-42})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad (\text{I-43})$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho(\vec{r})]$. D'après l'équation (I-32), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I-44)$$

En remplaçant l'équation (I-44) dans l'expression (I-43), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial F_{HK}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I-45)$$

Dans laquelle la quantité μ représente le potentiel chimique du système. Cette équation de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme *DFT*.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn et Sham [10] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [8].

I.5.3. Le théorème de Kohn-Sham

C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham [10] qui s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, c'est-à-dire le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

- 1- Le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $\rho(\vec{r})$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter électronique comme des "corrections" aux autres termes.
- 2- Des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Première approximation : transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif

Selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [8], la fonctionnelle $E(\rho(\vec{r}))$ peut être écrite selon l'expression :

$$E(\rho(\vec{r})) = F_{HK}(\rho(\vec{r})) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (I-32)$$

Dans laquelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

La fonctionnelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ est indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et est par conséquent valable quel que soit le système étudié. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $T_e(\rho(\vec{r}))$, et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons $V_{e-e}(\rho(\vec{r}))$.

$$F_{HK}(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) \quad (I-46)$$

La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules M soit préservé : $\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = M$ fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$, n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham [10] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif de particules de type fermions non interactifs, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel. L'interaction de coulomb classique entre les électrons décrits à travers leur densité de charge (c'est-à-dire le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter électronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$:

$$T_e(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + (T_e(\rho(\vec{r})) - T_s(\rho(\vec{r}))) \quad (\text{I-47})$$

$$T_e(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + E_c(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I-48})$$

Où : $T_s(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$T_e(\rho(\vec{r}))$: est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction.

$E_c(\rho(\vec{r}))$: est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = E_H(\rho(\vec{r})) + (V_{e-e}(\rho(\vec{r})) - E_H(\rho(\vec{r}))) \quad (\text{I-49})$$

$$V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = E_H(\rho(\vec{r})) + E_x(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I-50})$$

Avec $E_H(\rho(\vec{r})) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r}$ fonctionnelle correspondant à la composante

d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron.

$E_x(\rho(\vec{r}))$: est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

$$F_{HK} = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = T_s + E_c + E_x + E_H \quad (\text{I-51})$$

$$F_{HK} = T_s + E_{xc} + E_H / E_{xc} = E_c + E_x \quad (\text{I-52})$$

$$F_{HK}(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + E_H(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I-53})$$

La fonctionnelle $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est appelée « énergie d'échange-corrélation » et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique :

$$E_{xc}(\rho(\vec{r})) = [T_e(\rho(\vec{r})) - T_s(\rho(\vec{r}))] + [V_{e-e}(\rho(\vec{r})) - V_H(\rho(\vec{r}))]$$

de sorte que l'approche de Kohn-Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ entière dans un terme

unique de faible amplitude : $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$. La différence entre l'énergie cinétique réelle,

$T_e(\rho(\vec{r}))$, et l'énergie des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $T_s(\rho(\vec{r}))$, étant

relativement faible, elle est fréquemment négligée, expliquant l'appellation d'« énergie d'échange-corrélation » donnée à la fonctionnelle qui traduit uniquement la différence entre

l'énergie coulombienne du système réel, $V_{e-e}(\rho(\vec{r}))$, et l'énergie coulombienne des fermions

non interactifs de Kohn-Sham, $V_H(\rho(\vec{r}))$.

Deuxième approximation : formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitale

La formulation exacte de l'énergie cinétique, T , pour le système à l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum n_i \langle \phi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2 m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 | \phi_i \rangle \quad (\text{I-54})$$

Où les ϕ_i sont les spin-orbitales naturelles et n_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition : $0 \leq n_i \leq 1$.

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [8], une fonctionnelle de la densité :

$$T_s(\rho(\vec{r})) = \sum^M \langle \phi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2 m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 | \phi_i \rangle \quad (\text{I-55})$$

L'équation (I-55) n'est valable que dans le cadre des fonctions d'onde décrivant un système à N orbitales dépourvues de toute interaction mutuelle ($n_i = 1$ pour les N orbitales et $n_i = 0$ pour le reste).

I.5.4. Les équations de Kohn-Sham

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT (I-45) s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [8], selon l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial F_{HK}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{Équation de type Euler-Lagrange})$$

D'où : $E(\rho(\vec{r})) = F_{HK}(\rho(\vec{r})) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad / \quad F_{HK} = T_s + E_{XC} + E_H$

μ : le potentiel chimique électronique du système.

$$\mu = \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-56})$$

$$\mu = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-57})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\rho(\vec{r})) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-58})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\rho(\vec{r})) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I-59)$$

Où $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivé fonctionnel de E_{xc} par rapport à $\rho(\vec{r})$:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})}.$$

Et où $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M |\phi_i(\vec{r})|^2$ (I-60)

Au sein du modèle de particules de type fermions non interactives, la densité électronique peut être décrite comme une somme de densités mono-particule.

L'approche de Kohn-Sham réduit ainsi le problème « à plusieurs électrons » en des équations mono-électronique.

L'équation (I-57) est identique à celle issue des théorèmes de Hohenberg et Kohn (I-45) à la différence presque du système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham qui est un système de fermions non-interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est ainsi de la forme :

$$H_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad (I-61)$$

Les équations ((I-59) – (I-61)) correspondent aux équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (I-61) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif « amélioré » peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (*i.e.* correspondant au critère de convergence fixé).

I.5.5.1. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante :

$$H_{KS} \phi_m(\vec{r}) = \left(\frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{ext} + V_H + V_{XC} \right) \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (I-62)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{ext} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + V_{XC} \right) \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{I-63})$$

L'idée commune à l'ensemble des techniques de chimie quantique employées à l'heure actuelle, à la fois celles de type Hartree-Fock et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $\phi_m(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\phi_p^b(\vec{r})$ selon :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^P C_p^m \phi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{I-64})$$

Où $m = n, \vec{k}$

\vec{k} : vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin dans le cas d'un réseau cristallin.

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m

nécessaires pour exprimer $\phi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\phi_p^b(\vec{r})$.

Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisée pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'ondes appartiennent à l'espace des fonctions qui possèdent une dimension P infinie. Par conséquent, P dans l'équation (I-64) est en toute rigueur infinie. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte $\phi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\phi_m(\vec{r})$.

Ayant choisi une base et, de ce fait, une valeur finie de P , l'équation de Schrödinger (I-61) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | H | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I-65})$$

Dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement :

$$(H_{ij} - \epsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{I-66})$$

Où $H_{ij} = \langle \phi_i^b | H | \phi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices hamiltoniennes et de recouvrement.

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de

Brillouin irréductible. Ce système d'équations séculaires est linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il constitue un problème de détermination des valeurs propres ε_m et des fonctions propres que l'on connaît bien dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, et est couramment résolu à partir de méthodes numériques standard.

La diagonalisation de la matrice hamiltonienne fournit P valeurs propres et P jeux de coefficients qui expriment chacune des P fonctions propres dans une base donnée. La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de P est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

I.5.5.2. Le cycle auto-cohérent

L'équation (I-61) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent (**Figure (I.1)**). La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum \rho_{at} \quad (\text{I-67})$$

- L'opérateur de Coulomb des équations de la *DFT* peut ensuite être évalué soit explicitement en résolvant l'équation de Poisson ($\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r})$), soit en calculant les intégrales de Coulomb pour une base donnée en utilisant la densité « fittée ». La première procédure est la plus communément utilisée dans le cas des solides où les calculs du potentiel coulombien impliquent la sommation sur le réseau entier. Lorsque des fonctions de base de type gaussienne sont utilisées, la deuxième procédure est en revanche la plus adaptée.

- Le calcul du potentiel d'échange-corrélation, $V_{xc}(\vec{r})$ est typiquement réalisé sur une grille numérique dans l'espace réel et les résultats sont ensuite « fittés » ou exprimés sous une forme analytique appropriée. L'équation de Schrödinger mono-particule est alors résolue.

Lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice : $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0$. En suivant le principe « d'*Aufbau* », les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée :

$$\rho_{out}(\vec{r}) = \sum |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-68})$$

Cette dernière étape met un terme au premier cycle. A ce stade, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité

à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie $\rho_{out}(\bar{r})$ et la densité d'entrée de ce cycle $\rho_{in}(\bar{r})$.

Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulée de la façon suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I-69)$$

Où α représente le paramètre de mélange et i correspond à la $i^{ème}$ itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, ρ_{in}^{i+1} , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence (la différence entre $\rho_{in}(\bar{r})$ et $\rho_{out}(\bar{r})$) fixé initialement soit atteint. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence ($\rho_{out}(\bar{r}) - \rho_{in}(\bar{r})$) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

En nous plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de pouvoir appliquer la *DFT* en pratique. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation sont de nature fondamentale, tandis que pour pouvoir résoudre en pratique les équations de Kohn et Sham le traitement numérique introduit des approximations supplémentaires, qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio.

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham est formellement en $(M)^3$ et cette caractéristique implique que la *DFT* est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de tailles importantes, solides) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

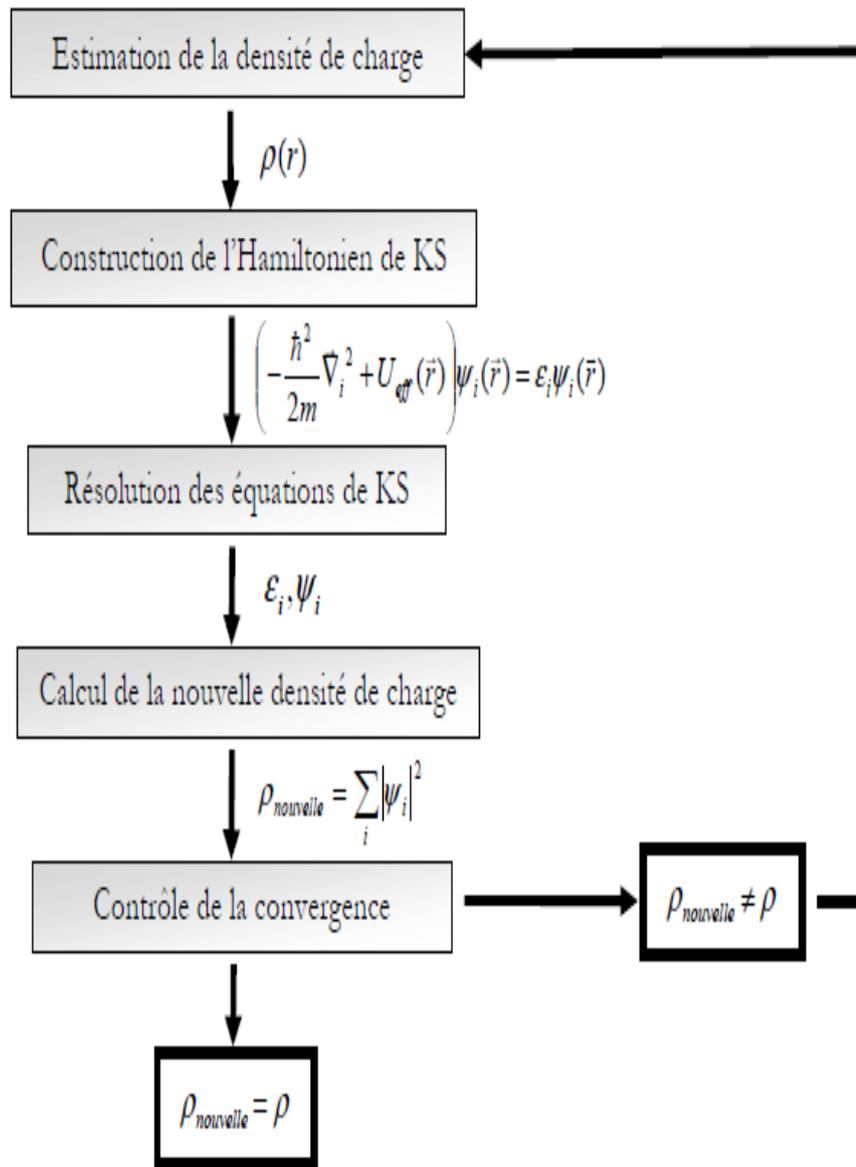


Figure (I.1) : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

I.6. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation, $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$. Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

- L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde φ .
- La corrélation dynamique désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons du cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cette contribution est due à la charge de l'électron mais elle est en revanche indépendante de la nature du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock. On peut ainsi considérer que cette contribution correspond à la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie déterminée au niveau Hartree-Fock.
- La corrélation non-dynamique fait référence aux autres déficiences de la prise en considération des effets de corrélation électronique. Il s'agit en particulier de la contribution de corrélation gauche-droite due à la localisation instantanée des électrons sur des fragments différents. Cet effet revêt une importance dans le cas des processus de dissociation moléculaire qui ne peuvent pas être décrits correctement sans faire appel à cette corrélation. A titre d'exemple, si l'on considère la dissociation d'une molécule homo-atomique, l'échange réduit la probabilité de pair (c'est-à-dire la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 lorsqu'un électron est situé en \vec{r}_1) de façon égalitaire pour chacun des deux fragments. La corrélation non dynamique permet de pallier cette

déficiance en diminuant la probabilité de pair au niveau du site de l'électron de référence (\vec{r}_1) et d'augmenter cette probabilité sur l'autre site (\vec{r}_2).

L'approche de Khon-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation reposent sur un certain nombre d'approximations.

I.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est celle de la densité locale (LDA) [11]. L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogènes. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charge d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charge d'un gaz homogène. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1) Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- 2) La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{I-70})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité uniforme $\rho(\vec{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-71})$$

Le terme $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ peut-être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})) \quad (I-72)$$

Où le terme d'échange, terme dit « échange de Dirac » et donné par :

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) = -C_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} / C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I-73)$$

$$E_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) = -C_x \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (I-74)$$

La partie corrélation, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [12], Vosko-Wilk-Nussair [13], Perdew-Zunger [14] à l'aide de calculs *Monté-carlo* quantiques variationnels (Variational Quantum *Monté-Carlo* VQMC) effectués par Ceperley et Alder [15].

I.6.1.1. La méthode X α

En 1951 Slater a formulé cette méthode et il a donné l'énergie d'échange comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ sous la forme suivante :

$$E_{X\alpha}(\rho(\vec{r})) = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho(\vec{r})^{\frac{3}{4}} d^3\vec{r} \quad (I-75)$$

Où α est un paramètre ajustable.

L'énergie d'échange $E_{X\alpha}(\rho(\vec{r}))$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et contient un paramètre ajustable et prend des valeurs entre 0.7- 0.8 pour la plupart des atomes [16]. Mais ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome pour le gaz d'électron homogène, sa valeur exactement 3/2 avec la méthode X α [17], Slater a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, le potentiel de Kohn-Sham est donné par :

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I-76)$$

I.6.1.2. L'approximation de Ceperley et Alder

Dans cette approximation l'énergie $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -c_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (I-77)$$

Avec :

$$c_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-78})$$

Ce qui donne :

$$V_x = -\frac{c_x}{3} (\rho)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{I-79})$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [14] par un calcul de *Monté Carlo*. Ainsi en posant :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-80})$$

r_s : Le paramètre de séparation inter électronique. Selon la valeur de r_s on peut définir la relation de V_c comme suit :

$$V_c = \begin{cases} 0.03 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s & r_s < 1 \\ -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445 r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (\text{I-81})$$

I.6.1.3. L'approximation de Hedin et Lunqvist (H.L)

L'approximation de Hedin et Lunqvist [18] est la plus utilisée, pour déterminer séparément le terme d'échange et de corrélation. Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi \alpha r_s} \quad (\text{I-82})$$

Où r_s : est le paramètre d'un gaz d'électron vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s \alpha)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I-83})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (\text{I-84})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme suit :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[(1 + X^3) \log \left(1 + \frac{1}{X} \right) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{I-85})$$

$C = 0.045$, $X = \frac{r_s}{A}$ avec $A = 21$.

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = \frac{Ce^2}{2 \log\left(1 + \frac{1}{X}\right)} \quad (\text{I-86})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la *LDA* doit alors être étendue à l'approximation de la Densité de Spin Locale (*LSDA* : Local Spin Density Approximation).

I.6.1.4. La généralité de l'approximation *LDA* (*LSDA*)

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules proches de leur état de dissociation, l'approximation *LSDA* donne des résultats meilleurs que l'approximation *LDA*. Dans *LDA* les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales *KS* spatiales. En revanche, *LSDA* distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés par conséquent l'énergie d'échange-corrélation est définie par [19, 20] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I-87})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de la *LDA* fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais également pour des cas plus inattendus comme les matériaux caractérisés par des liaisons iono-covalentes ou comportant des métaux de transition. En revanche, elle échoue dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis de \vec{r} tels que ceux impliquant des électrons *f*. Appliquée à l'étude de molécules ou matériaux appropriés, la fonctionnelle *LDA* fournit généralement des accords satisfaisants avec l'expérience concernant les propriétés structurales et vibrationnelles, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases (de structures similaires).

D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau *LDA*. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique. Les améliorations de l'approche *LDA* se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type *GGA*, meta-*GGA* et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

I.6.2. L'approximation de gradient généralisé (GGA)

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. En revanche, les fonctionnelles *GGA* ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non-locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) en un point donné, (\vec{r}) et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock. Cette propriété non-locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de fonctionnelles.

Dans le formalisme de la *GGA*, la contribution de $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

Les fonctionnels non locaux, où dépend du gradient de la densité $|\nabla\rho(\vec{r})|$ fournissent une augmentation considérable de l'exactitude des énergies et des structures prévues, mais avec un coût en plus. Les fonctionnels non locaux disponibles sont : *PW91* (Perdew-Wang Generalized-Gradient approximation) [21], *PBE* (Perdew-Burke-Ernzerhof Functional) [22] et *RPBE* (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional) [23].

La plupart des corrections de *LDA* utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$, à travers son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$.

La *GGA* permet dans de nombreux cas de mieux décrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité que la (*LDA*) [24].

L'énergie d'échange-corrélation par particule $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ en (*GGA*) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{inhom}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I-88)$$

Où ε_{xc}^{inhom} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz inhomogène d'électrons, de densité non uniforme $\rho(\vec{r})$.

Comme $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ en *LDA*, en *GGA*, ε_{xc}^{inhom} doit être paramétré sous forme analytique afin de faciliter les calculs. De même il existe différentes formes de $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ en *LDA*, il existe différentes paramétrisations de la fonction ε_{xc}^{inhom} en *GGA*.

Cependant, l'amélioration par rapport à la *LDA* n'est pas toujours systématique car la *GGA* sur corrige parfois la *LDA* [25, 26].

Bien que l'approximation *GGA* et ses différentes versions aient largement montré leur efficacité (liaisons moléculaires, magnétisme dans les métaux, cohésion, propriétés électroniques de surface de métaux et de semi-conducteurs, ...), elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Elles échouent toujours à déterminer les largeurs de bandes interdites. La sous-estimation du gap qui peut atteindre 50% par rapport aux datas expérimentaux [Yin (1982) ; Hamann (1979) ; Heyd (2005)]. Ceci provient du fait que la *DFT* ne traite pas les états excités. Autrement dit, les fonctionnelles de la *LDA/GGA* ne tiennent pas compte de la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation : Généralement, pour un potentiel indépendant des orbitales (c.-à-d. le même potentiel pour toutes les orbitales), l'énergie de la bande interdite calculée à partir des valeurs propres diffère de l'énergie de gap réelle (le potentiel d'ionisation I moins l'affinité électronique A) par un terme Δ dit (discontinuité du potentiel d'échange-corrélation) [Perdew (1982) ; Sham (1983)] [27].

I.6.3. Les fonctionnelles *meta-GGA*

Plus récemment, des fonctionnelles dépendant explicitement – en plus du gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$, et de la densité électronique – de l'information semi-locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitalaire, $\nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r})$, ou par la densité d'énergie cinétique orbitalaire, $\tau_{\sigma}(\vec{r})$, ont été développées ($\sigma = \uparrow, \downarrow$; $\rho_{i\sigma} = |\phi_{i\sigma}(\vec{r})|^2$) [28-31]. De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type *meta-GGA*.

Une fonctionnelle d'échange-corrélation de type *meta-GGA* peut être définie selon l'expression :

$$E_{xc}^{meta-GGA}(\rho(\vec{r})) \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau_{\sigma}(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (I-89)$$

$\nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r})$: le laplacien de la densité de spin orbitalaire.

$\tau_{\sigma}(\vec{r})$: l'énergie cinétique orbitalaire de Kohn et Sham

$$\text{Avec } \tau_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum \left| \frac{\nabla \phi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2 \quad (\text{I-90})$$

Les fonctionnelles de type meta-*GGA* abaissent en effet les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% [32, 33].

Cependant, ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné, \vec{r} , et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées « hybrides » par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (*LDA*, *GGA*, meta-*GGA*) qui constituent des fonctionnelles *DFT* « pures ». Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau *DFT*.

I.6.4. Les fonctionnelles hybrides

La construction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme d'énergie d'échange exact. Ce formalisme a conduit à l'avènement de fonctionnelles Hartree-Fock-*GGA* dont la précision surpasse celle des *GGA* pures. En 1993, Becke suggère de prendre en compte une fraction d'échange exacte Hartree-Fock dans l'expression de $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ [34]. La contribution d'échange étant plus importante en valeur absolue que la partie corrélation, l'utilisation de l'expression d'échange exacte à la place d'une fonctionnelle approchée dépendant explicitement de la densité semble plus appropriée. La justification théorique de ce point provient de la relation dite de connexion adiabatique : introduisant un paramètre $\lambda \in [0 ; 1]$ définissant l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}^{Hybride} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (\text{I-91})$$

Cette équation établit une connexion entre le système de référence de Kohn-Sham de particules indépendantes ($\lambda = 0$) et le système réel en interaction totale ($\lambda = 1$), à travers un paramètre de couplage, λ , qui représente l'amplitude de l'interaction électronique. Ces deux systèmes extrêmes sont connectés par un continuum artificiel de systèmes dans lesquels les électrons

interagissent partiellement. On fait ainsi varier progressivement le paramètre d'interaction, λ , de 0 jusqu'à 1. À $\lambda = 0$, les électrons sont sans interaction, et seule la partie échange, due à l'antisymétrie de la fonction d'onde, intervient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation. Sa valeur est calculée de manière exacte à partir du déterminant de Slater. Pour $\lambda = 1$, les électrons interagissent et la valeur d' $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ n'est pas connue. Les fonctionnelles *LDA* ou *GGA* sont cependant de bonnes approximations de sa valeur. Pour chaque valeur de λ , l'hamiltonien du système est adapté de manière à ce que la densité électronique demeure égale à celle du système réel, afin de rendre celle-ci indépendante de λ .

La détermination de l'énergie d'échange-corrélation dans le formalisme de la Connexion Adiabatique s'effectue de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} &= \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} dE_{xc}^{\lambda} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}) h_{xc}^{\lambda}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &= \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}) \bar{h}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{aligned} \quad (\text{I-92})$$

Une façon simple mais efficace de traiter le problème rencontré pour $\lambda = 0$ est de remplacer le trou *GGA*-modèle à $\lambda = 0$ par le trou exact. Ce schéma conduit à l'expression suivante de l'échange-corrélation :

$$E_{xc} = E_{xc}^{DFT} + a_0 (E_x^{Exact} - E_x^{DFT}) \quad (\text{I-93})$$

Dans laquelle a_0 représente l'amplitude du caractère non-local du trou d'échange-corrélation réel. Ce paramètre est obtenu à partir d'un « *fit* » de données expérimentales.

Ces fonctionnelles apportent de ce fait une amélioration importante comparativement aux fonctionnelles « *DFT* pures » dans la mesure où elles incluent explicitement le caractère de non-localité, en étant fonction des orbitales non seulement en une position donnée, \vec{r}_1 , mais également à toute distance finie, $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

Bien que la fonctionnelle *B3LYP* [34-37] ait montré un certain succès, à prédire une large gamme de propriétés moléculaires, elle n'est pas adaptée à l'étude des systèmes périodiques et plus précisément à l'étude des systèmes métalliques ; l'énergie de cohésion est réduite de plus de 25% pour les métaux et de plus de 40% pour les métaux nobles et de transition [38]. La comparaison de l'énergie de corrélation *LYP* avec l'énergie de corrélation exacte du gaz d'électron homogène suggère que cette erreur contribue à hauteur de 50% de l'erreur totale sur l'énergie de cohésion des métaux. Les 50% restants sont dus à la surestimation des énergies d'échange et de corrélation des atomes et molécules par rapport à ceux obtenus par calculs de

type clusters couplés [38]. Plus récemment, la fonctionnelle hybride *AM05* d'Armiento et Mattsson [39] a montré de très bons résultats pour les solides et notamment pour l'étude des surfaces [40]. Elle se base sur la construction de fonctionnelles indépendantes à partir de différents systèmes modèles, puis de leur fusion en utilisant un index de fonctionnelle de la densité [41] qui détermine localement la nature du système. Concrètement, la fonctionnelle hybride *AM05* est construite à partir de deux systèmes modèles : Pour les régions représentant localement les phases massives du système, le gaz d'électrons homogènes est utilisé, et pour les régions représentant localement une surface, une fonctionnelle de surface est dérivée du gaz d'Airy [42] et des surfaces du jellium.

I.6.5. L'approximation *EV-GGA*

Il est bien connu que la *LDA* et la *GGA* sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la *GGA* qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle *EV-GGA* [43], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (*Bulk modulus*) sont en désaccord avec l'expérience.

I.6.6. L'approximation *mBJ*

La structure électronique des solides périodiques peut être calculée en utilisant les équations de Kohn et Sham données par :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{m_e} + V_{eff,\sigma}^{KS} \right) \phi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i,\sigma} \phi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (I-94)$$

$\phi_{i,\sigma}(\vec{r})$: sont les fonctions d'onde mono électronique.

Le potentiel effectif de Kohn et Sham s'écrit comme suit :

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{XC,\sigma} \quad (I-95)$$

$V_{eff,\sigma}^{KS}$: est la somme du potentiel externe, le potentiel de Hartree et le terme d'échange - corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange-corrélation nécessite des approximations.

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (*LDA*) et l'approximation de gradient généralisée (*GGA*). Bien que *LDA* et *GGA* sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liés à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, la stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés. Telle que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants.

Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [26] notée (*mBJ*) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [44]. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que *LDA* [10] ou *PBE* (la version du *GGA* pour les solides) [4].

Alors une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [44], a été récemment publiée par Tran et Blaha [26]. Il s'agit du potentiel *mBJ* « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel *TB* : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab-initio *Wien2k* [Code].

Tran et Blaha [45] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (*BJ*) [44] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-à-d le potentiel effectif optimisé (*PEO*) « the optimized effective potentiel (*OEP*) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel *BJ* combiné au potentiel de corrélation de la *LDA* donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Plaha [26] ont introduit une simple modification du potentiel *BJ* original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [46-48] et la méthode [49-52].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [44] est comme suit :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BJ}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I-96})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla \psi_{i,\sigma}(r)|^2 : \text{La densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r) : \text{La densité d'énergie cinétique.}$$

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right); \text{ Le potentiel de Becke-Roussel.}$$

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien $x_\sigma(r)$ et est déterminé par une équation non-linéaire impliquant $\rho_\sigma(r), \nabla\rho_\sigma(r), \nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$. La fonction $b_\sigma(r)$ est donnée par :

$$b_\sigma(r) = \left(\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-97})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [44]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [44]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$. La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-98})$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système. $\alpha = -0.012$ sans dimension et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$.

L'équation (I-96) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$$V_x^{LDA}(\rho(r)) = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}} \text{ (quel que soit la valeur de } c) \text{ pour une densité d'électrons}$$

constante. En plus, le potentiel BR $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $V_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui

représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock $V_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx V_{x,\sigma}^{Slater}(r)$. Il en résulte que le

potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel V_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (I-96) (sans

$(3c-2)$) se réduit en $-\frac{1}{2}V_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) \left(3\pi^2\right)^{\frac{2}{3}} (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}}$ pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [26] que pour plusieurs solides, le gap d'énergie augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui

mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, *HSE*) [53], Tran et Blaha [26] ont utilisé l'équation (I-96) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (I-96) est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

Références

- [1] C. Kittel. *5^e édition Dunod*. (1996).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 62 (1930) 795.
- [5] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [6] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [7] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 3864.
- [9] Norman H. March, *Elsevier Science & Technology Books*, (1997) 339.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [11] R.M. Dreizler and J. da provincia, *plenum, New York* (1985).
- [12] E. P. Wigner, *Trans. R. Faraday Soc.*, 34 (1938) 678.
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can.J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [14] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [15] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [16] K. Schwartz. *Phys. Rev. B* 5 (1972) 2466.
- [17] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* 3 (1954) 85.
- [18] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4 (1971) 2064.
- [19] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1 (1967) 567.
- [20] N. Elyashar and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [21] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13244.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [23] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413.
- [24] G. Garcia, C. Elsesser, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 9829.
- [25] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 58, (1998) 11266.
- [26] F. Tran and P. Blaha, *Phys Rev. Lett* 102 (2009) 226401.
- [27] S. Mamoun, *Thèse de Doctorat, Université de LORRANE*, (2013).
- [28] V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 460.
- [29] R. Neumann, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 16.
- [30] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 5179.
- [31] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [32] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.* 75 (1999) 889.

- [33] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 2643.
- [34] A. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 1372.
- [35] C. Lee, W. Yang and R. Parr, *Phys. Rev B* 37 (1988) 785.
- [36] S. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *C. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [37] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski and M. Frisch, *Phys. Rev. B* 98 (1993) 11632.
- [38] J. Paier, M. Marsman and G. Kresse, *J. Chem. Phys.*, 127 (2007) 24103.
- [39] A. Mattsson, R. Armiento, J. Paier, G. Kresse and J. Wills, *J. Chem. Phys.*, 128 (2008) 84714.
- [40] R. Armiento, A. Mattsson, *Phys. Rev. B*, vol. 72, (2005) 85108.
- [41] R. Armiento, A. Mattsson, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 165117.
- [42] W. Kohn, A. Mattsson, *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 3487.
- [43] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [44] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [45] F. Tran, P Blaha and K. Schwarz, *J. Phy. Condens. Matter* 19 (2007) 196208.
- [46] J. Heyd, J E. Peralta, G E. Scuseria and R L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174101.
- [47] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber and J G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 154709.
- [48] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber and J G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 249901.
- [49] W G. Aulbur, M. Stadele, and A. Gorling, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 7121.
- [50] S V. Faleev, M V. Schilfgaarde and T. Kotani, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 126406.
- [51] M. Shishkin and G. Kresse, *Phys Rev B* 75 (2007) 235102.
- [52] M. Shishkin, M. Marsman and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 246403.
- [53] A V. Krukau, G E. Scuseria, J P. Perdew and A. Savin, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 124103.