

2.1. Hamiltonien d'un système physique

Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système physique/quantique (atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécules ou matériaux solides) sont en principe déterminées par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger généralisée :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

dans laquelle \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps et $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ est la fonction d'onde de toutes les coordonnées (nucléaires $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_I, I = 1, \dots, P\}$, électroniques $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, N\}$ et du temps t) de tous les noyaux et les électrons contenus dans le système (Ψ dépend aussi des coordonnées de spin de tous les électrons, et pour simplifier la notation, on suppose au début que ces dernières sont inclus implicitement dans \mathbf{r}).

L'équation de Schrödinger généralisée est séparable en deux équations, une pour le temps et une autre pour l'espace, vu que la fonction d'onde peut être écrite sous forme d'un produit de deux fonctions comme suit :

$$\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}, t) = \Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\})\Theta(t). \quad (2.2)$$

Pour un système indépendant du temps (non relativiste), l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}), \quad (2.3)$$

dans laquelle E est l'énergie totale du système. La fonction d'onde Ψ doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées électroniques \mathbf{r} ; la condition requise par le principe d'exclusion de Pauli pour décrire correctement le comportement des électrons.

L'opérateur Hamiltonien non relativiste, \hat{H} , associé à un système à plusieurs corps constitué de P noyaux (masse M_I et charge Z_I) décrits par les vecteurs de positions \mathbf{R}_I et de N électrons (masse m) décrits par les vecteurs de positions \mathbf{r}_i , s'écrit en unité atomique (a.u) comme suit :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \\ &= -\sum_I^P \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

où \hat{T}_n et \hat{T}_e sont respectivement les opérateurs énergie cinétique nucléaire et énergie cinétique électronique ; V_{n-n} est l'opérateur interaction coulombienne répulsive inter-noyaux ; V_{e-e} est l'opérateur interaction Coulombienne répulsive inter-électrons ; et V_{e-n} est l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux. $R_{IJ} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ et $r_{iI} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$ sont respectivement les distances inter-noyaux, inter-électrons et électron-noyau.

La résolution de l'équation de Schrödinger (2.3) avec l'Hamiltonien (2.4) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, et ainsi toutes les informations que nous recherchions sur le système physique à étudier. Néanmoins, ce Hamiltonien est trop compliqué ce qui fait la résolution analytique de l'équation (2.3) est irréalisable sauf dans les cas plus simples tels que ceux des atomes hydrogénoïdes ou les molécules H_2^+ . La difficulté de résolution de l'équation (2.3) découle essentiellement du fait qu'il s'agit d'un système multiélément à plusieurs corps de $(3P + 3N + N)$ degrés de liberté, et ainsi la nature de l'interaction de Coulomb de deux corps rend l'équation de Schrödinger (2.3) inséparable. Pour simplifier la résolution analytique de l'équation de Schrödinger il est indispensable de faire appel aux approches de chimie quantique.

2.2. Approximation de Born Oppenheimer

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [1] consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau¹. Les noyaux se déplacent plus lentement que les électrons, et par conséquent, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire² [2]. De ce fait, on peut considérer que, dans une molécule, les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes. Si les noyaux sont considérés fixes, leur terme d'énergie cinétique peut être négligé ($T_n = 0$), et le terme énergie potentiel V_{n-n} décrivant l'interaction électrostatique entre eux devient une constante évaluée pour une géométrie donnée, et en conséquence V_{n-n} n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du

¹ Le plus léger de tous les noyaux, les protons (^1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse 2.10^4 [3].

² Les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient bougés suffisamment pour changer appréciablement l'environnement moléculaire

système. Le terme potentiel V_{e-n} qui décrit l'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ($V_{e-n} = V_{\text{ext}}$).

L'Hamiltonien résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer se nomme l'Hamiltonien électronique depuis qu'il n'est constitué que par des contributions de type électroniques : monoélectronique pour T_e et V_{e-n} , et biélectronique pour V_{e-e} :

$$\hat{H}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.5)$$

Ce Hamiltonien décrit les mouvements des N électrons dans le champ électrostatique créée par les P noyaux considérés comme fixes.

La solution de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien électronique (2.5),

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2.6)$$

est la fonction d'onde électronique décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux,

$$\Psi_e = \Psi_e(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}). \quad (2.7)$$

La fonction d'onde électronique, Ψ_e , dépend explicitement des coordonnées électroniques ($3N$ coordonnées spatiale plus N coordonnées de Spin) et ne dépend que paramétriquement³ des coordonnées nucléaires. Les coordonnées nucléaires n'apparaissent pas de manière explicite dans Ψ_e , et ainsi c'est le cas de l'énergie électronique,

$$E_e = E_e(\{\mathbf{R}_I\}). \quad (2.8)$$

L'énergie électronique regroupe les contributions des trois énergies : T_e (énergie cinétique des électrons), E_{e-e} (énergie potentielle due à l'interaction inter-électrons) et E_{e-n} (énergie potentielle due à l'interaction électron-noyau) :

$$E_e = T_e + E_{e-e} + E_{n-e} \quad (2.9)$$

L'énergie totale du système doit également inclure l'énergie de répulsion nucléaire des noyaux considérés fixes :

³ Nous désignons ici par la dépendance paramétrique que, pour des arrangements nucléaires différents, Ψ_e est une fonction différente des coordonnées électroniques.

$$E_{\text{tot}} = E_e + \sum_{I=1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.10)$$

Les équations (2.5) à (2.10) constituent le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps (2.3).

En effet, grâce à Born-Oppenheimer, le traitement du problème multi-corps ($N + P$) de départ possédant $4N + 3P$ degrés de liberté est réduit à celui de N électrons avec $4N$ degrés de liberté. Néanmoins, ce dernier reste encore difficile à étudier en raison de :

- (i) La fonction d'onde électronique totale dépend des coordonnées de tous les électrons constituant le système et ne peut pas être décomposée en contributions de particules isolées, car les électrons interagissent fortement les uns avec les autres et leurs déplacements sont ainsi corrélés.
- (ii) La difficulté réside toujours dans le terme V_{e-e} décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle, qu'est contrairement à T_e et V_{e-n} , il couple les coordonnées de tous les électrons en interaction, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène.

Cependant, un deuxième niveau d'approximations est indispensable pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. En général, ces approximations ont lieu soit sur les fonctions d'ondes comme dans le cas des méthodes de Hartree et Hartree-Fock (HF), soit sur l'Hamiltonien ; le cas de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour *Density Functional Theory*,). La méthode Hartree-Fock fonctionne bien pour les atomes et les molécules mais elle est moins précise pour le cas du solide tandis que la DFT est bien adaptée pour les solides. Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock.

2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le principe fondamental de cette théorie (la DFT) c'est que toutes les propriétés physico-chimiques d'un système physique à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Du point de vue historique, l'origine de la DFT revient au modèle théorique développé par Thomas et Fermi [3, 4] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les

contributions de Hohenberg et Kohn [5] d'une part et Kohn et Sham [6] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT moderne que l'on utilise aujourd'hui. Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendant de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, Hohenberg et Kohn [5] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la DFT telle qu'elle est admise aujourd'hui.

2.3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn

La DFT adéquate au traitement des systèmes solides est développée par Hohenberg-Kohn en 1964 sur la base de leurs théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, et à travers lui l'énergie totale, comme fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Les deux théorèmes, sur lesquelles se repose la DFT moderne, fondus et démontrés par Hohenberg et Kohn, s'appliquent à tous système de N électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et dont l'état fondamental (ground-state : GS) est non-dégénéré. Ces deux théorèmes s'énoncent comme suit :

Théorème 1 :

Le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$. Comme $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ définit à son tour l'Hamiltonien \hat{H} , toutes les propriétés de l'état fondamental à plusieurs particules sont déterminées par $\rho(\mathbf{r})$.

Il découle de ce premier théorème que la densité de l'état fondamental détermine le potentiel externe et ainsi l'Hamiltonien du système électronique à une constante près. Elle détermine ainsi la fonction d'onde de l'état fondamental, qui devrait être obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Puisque la résolution de l'équation de Schrödinger électronique donne accès à toutes les fonctions d'onde (états fondamentaux et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes, ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental [2].

Comme l'énergie totale de l'état fondamental du système multiélectronique est une fonctionnelle de la densité $\rho_0(\mathbf{r})$, ses trois composantes T_e , E_{ee} et E_{en} doivent être aussi des fonctionnelles de $\rho_0(\mathbf{r})$. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie électronique de l'état fondamental s'écrit :

$$E_0 = T[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho_0]. \quad (2.11)$$

En général, pour une densité $\rho(\mathbf{r})$ donnée, la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ d'un système de N électrons interagissant dans un potentiel V_{ext} peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho]. \quad (2.12)$$

Les trois termes de $E[\rho]$ sont séparables en deux groupes, ceux qui dépendent directement du système, $E_{ne}[\rho]$, et ceux qui sont universels dans le sens que leurs formes dépendent uniquement de la densité $T[\rho]$ et $E_{ee}[\rho]$. On définit la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn $F_{\text{HK}}[\rho]$ qui regroupe les termes universels par l'expression :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.13)$$

F_{HK} est une fonctionnelle universelle⁴ de la densité électronique uniquement. Nous réécrivons ainsi, la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ comme suivant :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.14)$$

Néanmoins, l'expression analytique exacte de $F_{\text{HK}}[\rho]$ est inconnue, de même que celle de ses composantes $T[\rho]$ et $E_{ee}[\rho]$. On ne sait que l'expression de l'énergie $E_{ee}[\rho]$ donnée par l'équation :

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{ncl}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho], \quad (2.15)$$

dans laquelle $J[\rho]$ est l'énergie Coulombienne classique (appelée souvent énergie de Hartree et notée parfois E_{H}), et $E_{\text{ncl}}[\rho]$ représente la contribution non-classique à l'énergie E_{ee} et regroupe tous les effets non pris dans $J[\rho]$: l'échange, la corrélation de coulomb, et la correction de self-interaction [2].

⁴ Universelle : signifie-la même pour tout système d'électrons, ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système [9].

D'après le premier théorème de Hohenberg-Kohn, la densité de l'état fondamental est, en principe, suffisante pour déterminer toutes les propriétés d'un tel système physique. Cependant, la question qui se pose ici c'est : comment pouvons-nous être sûrs qu'une telle densité est vraiment la densité de l'état fondamental que nous recherchons ? La réponse à cette question est donnée par le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn. Ce dernier précise la façon dont ce problème devrait être abordé.

Théorème 2 :

Le 2^{ème} théorème de Hohenberg-Kohn établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$, et s'énonce comme suit :

On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ en termes de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

En conséquence de ce théorème, il suffit de connaître la fonctionnelle pour déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental⁵. De manière explicite, la fonctionnelle $E[\rho]$ à minimiser sous la contrainte de conservation du nombre total d'électrons, $\int \rho(\mathbf{r}) = N$.

Ainsi, pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ réalise $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, on a toujours

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]. \quad (2.16)$$

En effet, grâce aux deux théorèmes de Hohenberg-Kohn, le problème électronique était déplacé et la résolution de l'équation de Schrödinger électronique consiste à rechercher la minimisation de la fonctionnelle $E[\rho]$: $\delta E[\rho]/\delta\rho = 0$ sous la contrainte $\int \rho(\mathbf{r}) = N$. L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de $E[\rho]$: $E_0 = \min_{\rho} E[\rho]$. Elle peut être calculée en appliquant un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche HF pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\delta E[\varphi]/\delta\varphi = 0$), mais appliqué cette fois à la densité électronique :

$$\left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (2.17)$$

⁵ Les états excités, quand à eux, doivent être déterminés par d'autres moyens.

La minimisation se fait par l'intermédiaire du formalisme de Lagrange, en établissant un Lagrangien avec comme restriction la N -représentabilité de la densité (la contrainte $\int \rho(\mathbf{r}) = N$) [2]:

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right], \quad (2.18)$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange inconnu (μ de cette contrainte est le potentiel chimique électronique). L'application du principe variationnel pour minimiser ce Lagrangien conduit à

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0, \quad (2.19)$$

et comme la différentielle d'une fonctionnelle G s'exprime sous la forme

$$\delta G = \int \frac{\delta G}{\delta g(x)} \delta g(x) dx, \quad (2.20)$$

on peut alors réécrire (2.19) comme suit :

$$\int \left[\delta E[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r}) - \mu \right] \delta \rho(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.21)$$

qu'est équivalente à l'équation d'Euler

$$\frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.22)$$

μ doit être ajustée jusqu'à ce que la contrainte ($\int \rho(\mathbf{r}) = N$) soit satisfaite.

La DFT de Hohenberg-Kohn dit que, si l'on connaît la forme de la fonction universelle $F_{\text{HK}}[\rho]$, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental pour un potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné. Tout le problème réside, maintenant, dans la formulation de cette fonctionnelle et plus précisément provient du terme d'énergie cinétique $T[\rho]$ car son expression en fonction de la densité électronique est inconnue. Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn confirment l'existence de cette fonctionnelle universelle, mais cependant ils ne donnent plus sa forme et n'offrent aucun guide pratique pour sa construction explicite et ainsi ses composantes. C'est en 1965 que Kohn et Sham [6] ont proposé un formalisme qui permet de résoudre la difficulté dans la détermination exacte de F_{HK} . Le formalisme de Kohn-

Sham (KS) a été développé à partir du simple constat que l'énergie cinétique exacte d'un système modèle sans interaction est d'abord facilement calculable, mais surtout constitue une très bonne approximation de l'énergie cinétique exacte.

2.3.2. Approche de Kohn-Sham

L'idée de base de l'approche de Kohn-Sham consiste à remplacer le système réel de N électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) évoluant dans un potentiel effectif, qui peut être étudié facilement. Cette idée de Kohn-Sham repose sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la même densité exacte de l'état fondamental du système réel par un système fictif de particules indépendantes.

Maintenant, considérons qu'un système d'électrons fictif sans interaction équivalent au système réel est existé. Le point de départ est un Hamiltonien de référence dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux ($V_{ee} = 0$) et ne sont soumis qu'au potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. L'Hamiltonien du système s'écrit alors dans cette approximation comme suit :

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i). \quad (2.23)$$

Le potentiel effectif se comporte de telle sorte que la densité extraite de la résolution des équations associées à \hat{H}_{KS} , soit égale à la densité du système réel. Si c'est le cas, les théorèmes de Hohenberg-Kohn s'assurent que l'énergie de l'état fondamental du système fictif est égale à celle du système réel. Comme \hat{H}_{KS} ne contient pas le terme d'interaction électron-électron, sa fonction d'onde de l'état fondamental se décrit exactement par une fonction d'onde Ψ^{KS} antisymétrique par rapport à l'échange, donnée par un déterminant de Slater des spin-orbitales mono-électroniques $\varphi_i(\mathbf{r})$ appelées orbitales de Kohn-Sham. Par analogie avec la méthode de HF, les orbitales moléculaires de ce déterminant s'obtiennent par la résolution de l'équation de Kohn-Sham monoélectronique (pour la simplicité, nous ignorons la possibilité de dépendance de spin⁶) :

$$\hat{H}_{\text{KS}} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

⁶ Cette dernière présenterait, par exemple, dans les systèmes magnétiques ou les systèmes à couche ouverte. Les expressions dépendant du spin, cependant, sont des extensions directes à ce qui précède et seront présentés dans la suite.

$$\text{Avec } \hat{H}_{\text{KS}} = -\nabla^2/2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

\hat{H}_{KS} est l'opérateur Hamiltonien monoélectronique de Kohn-Sham.

Une fois les orbitales monoélectronique de Kohn-Sham sont calculées, la densité et ainsi que l'énergie cinétique, $T_s[\rho]$, peuvent être déterminées exactement. Pour les systèmes à couches fermées, ces deux quantités s'expriment en fonction des orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.26)$$

$$\text{et } T_s[\rho] = - \sum_{i=1}^{N/2} \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.27)$$

La fonctionnelle universelle de Kohn-Sham, $F_{\text{KS}}[\rho]$, s'écrit ainsi sous la forme :

$$F_{\text{KS}}[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| + E_{\text{XC}}[\rho], \quad (2.28)$$

où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique du système fictif définie par (2.27). Le deuxième terme est l'énergie électrostatique classique de Hartree, E_{H} (noté aussi $J[\rho]$). $E_{\text{XC}}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation incluant la corrélation cinétique, $T_{\text{C}}[\rho]$, résultante de la différence entre $T_s[\rho]$ et $T[\rho]$, ainsi que la contribution non-classique de l'énergie, E_{ncl} , non prise dans l'énergie de Hartree. L'énergie E_{ncl} regroupe tous les effets de correction self-interaction, d'échange et de corrélation de Coulomb, décrits précédemment⁷.

$$E_{\text{XC}}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{\text{ec}}[\rho] - E_{\text{H}}[\rho]) = T_{\text{C}}[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (2.29)$$

En remplaçant $F_{\text{HK}}[\rho]$ par l'expression de $F_{\text{KS}}[\rho]$ dans l'équation (2.14) on obtient finalement la fonctionnelle d'énergie électronique de Kohn-Sham :

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.30)$$

Les orbitales de Kohn-Sham s'obtiendront par résolution des équations de Kohn-Sham à un électron (2.24), mais jusqu'à ce point on ne connaît pas la forme du potentiel effectif V_{eff} .

⁷ Rappelons ici que la partie d'échange provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde décrivant le système multi-fermions. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui permet de réduire l'énergie Coulombienne du système électronique, c'est cette contribution qu'est appelée énergie d'échange. Cette dernière est exactement connue pour le gaz homogène d'électrons. L'énergie Coulombienne peut être réduite encore si les électrons de spins opposés sont aussi séparés spatialement, et c'est cette différence qui est appelée énergie de corrélation.

Tout ce qu'on sait sur lui c'est qu'il doit être choisi de sorte qu'il reproduit exactement la densité du système réel. Pour déterminer sa forme, on doit minimiser E_{KS} , en appliquant le principe variationnel de Hohenberg-Kohn présenté dans la précédente section. On peut ici se servir des équations (2.17) à (2.22) :

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left\{ E_{KS}[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2.31)$$

Remplaçons l'expression de $E_{KS}[\rho]$ dans cette dernière équation, on trouve

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (2.32)$$

Le terme $\delta T_s[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r})$ se détermine en considérant l'Hamiltonien \hat{H}_{KS} (2.25). La fonctionnelle de l'énergie correspondante à \hat{H}_{KS} est

$$E_{V_{\text{eff}}}[\tilde{\rho}] = T_s[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (2.33)$$

On connaît que le système réel et le système fictif ont la même énergie de l'état fondamental puisqu'ils partagent la même densité ρ . Appliquons le principe variationnel à $E_{V_{\text{eff}}}[\tilde{\rho}]$, sa dérivée fonctionnelle s'annule pour ρ_0 , et par conséquent on trouve l'équation d'Euler

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu_{\text{eff}} \quad (2.34)$$

μ_{eff} ; le potentiel chimique du système fictif devrait coïncider avec celui du système réel μ .

En comparant (2.32) et (2.34), on obtient l'expression suivante pour $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad , \quad (2.35)$$

Le deuxième et le troisième terme de l'équation précédente représentent respectivement, le potentiel de Hartree V_H et le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} ;

$$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \quad (2.36)$$

$$\text{et } V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \delta E_{XC}[\rho] / \delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

Le potentiel V_{eff} dépend des orbitales de Kohn-Sham, solutions de l'équation (2.24), à travers la densité ρ . Cette équation se résout de manière auto-cohérente, en imposant que la densité utilisée pour construire V_{eff} coïncide avec celle obtenue à partir des solutions φ_i via (2.26).

En conclusion, grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn-Sham, la résolution du problème électronique dans le formalisme de la DFT revient tout simplement à résoudre d'une manière self-consistante le système des équations de Kohn-Sham. La DFT dit que si l'on connaît la forme de $E_{\text{XC}}[\rho]$ ou celle du potentiel associé $V_{\text{XC}}[\rho]$, alors la résolution des équations de Kohn-Sham sera réalisable de manière exacte via une approche itérative ou de façon équivalente, une minimisation de $E_{\text{KS}}[\rho]$ sera possible.

En effet, Kohn-Sham ont rassemblé toutes les ignorances au sujet du problème électronique dans le terme E_{XC} , et ils ont essayé de mettre cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif aussi petite que possible (en réalité, E_{XC} est beaucoup plus petite que E_{ne} , T_{S} et E_{H} ; trois énergies qui déterminent de façon générale les propriétés des systèmes électroniques⁸). Afin de rendre la DFT pratiquement utilisable, différentes approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange-corrélation inclus dans le terme énergétique E_{XC} .

2.3.3. Approximations de l'échange-corrélation dans la DFT

2.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée principale de l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) est de considérer un système électronique inhomogène comme étant localement homogène, puis utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante à un gaz homogène d'électrons qu'est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange-corrélation est connue avec précision⁹. Cette approximation (LDA) consiste à considérer la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme étant localement constante et uniforme. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle d'échange-corrélation et l'influence des variations de la densité autour d'un point \mathbf{r} sur l'échange-corrélation est négligée.

L'énergie d'échange-corrélation dans la LDA s'exprime alors de la manière suivante :

⁸Bien que $E_{\text{XC}}[\rho]$ est encore une contribution importante depuis que l'énergie de liaison de nombreux systèmes est d'environ la même grandeur que lui, de sorte qu'une description précise de l'échange-corrélation est cruciale pour la prédiction des propriétés de liaison [3].

⁹ La LDA découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons (HEG) (Un gaz homogène d'électrons HEG est un système d'électrons de densité uniforme dans son état fondamental)

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} , \quad (2.38)$$

où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\mathbf{r})$; $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{XC}^{HEG}[\rho]$.

La densité d'énergie ε_{XC} , dans la LDA, est une propriété locale ne dépend que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$ en chaque point \mathbf{r} dans l'espace.

$E_{XC}^{LDA}[\rho]$ se décompose en deux contributions : échange $E_X^{LDA}[\rho]$ et corrélation $E_C^{LDA}[\rho]$;

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho] . \quad (2.39)$$

Pour un gaz homogène d'électrons, l'énergie d'échange est donnée, avec précision, par la formule de Dirac [7] :

$$\begin{cases} E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ \varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (2.40)$$

$$\text{avec } C_X = -(3/4)\sqrt[3]{3/\pi} . \quad (2.41)$$

La densité d'énergie d'échange, ε_X^{LDA} , peut être exprimée en fonction de la distance inter-électrons moyenne, r_s , comme suit :

$$\begin{cases} \varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{9}{4\pi^2}}\frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} \text{ u.a} \\ r_s = \sqrt[3]{3/(4\pi\rho)} \text{ (en unité atomique, u.a)} \end{cases} . \quad (2.42)$$

Pour la deuxième partie de la fonctionnelle d'échange-corrélation, la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Cependant, depuis le début des années 1970 plusieurs paramétrisations ont été proposées ; Barth et Hedin (1972) [8], Vosko et al (1980) [9], et Perdew et Zunger (1981) [10], etc... Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [11].

Dans l'approximation de Perdew et Zunger (utilisée dans notre travail), l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issue de calculs quantiques Monte-Carlo effectués par

Ceperley et Alder. Perdew et Zunger ont paramétré la fonctionnelle de corrélation de Ceperley et Alder pour le gaz d'électrons à spin polarisé (P) et à spin non-polarisé (U).

$$\varepsilon_c^{\text{PZ}}[\rho] = \begin{cases} A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + Dr_s, & r_s \leq 1, \\ \gamma / (1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s), & r_s > 1. \end{cases} \quad (2.43)$$

Pour $r_s \leq 1$, l'expression ci-dessus provient de l'approximation de phase aléatoire (RPA), et a été calculé par Gell-Mann et Brueckner (1957) [12]. Elle est valide dans la limite des systèmes électroniques plus denses, et fixe les valeurs des coefficients principaux $A^U = 0.0311$ $B^U = -0.048$. Les coefficients restants ont été ajustés sur les résultats de Monte Carlo quantique de Ceperley et Alder : $C^U = 0.002$ et $D^U = -0.0116$. À basse densité ($r_s > 1$), Perdew et Zunger ont utilisé l'approche de Padé ajustée aux résultats de Ceperly et Alder, où ils ont obtenu les valeurs numériques $\gamma^U = -0.1423$, $\beta_1^U = 1.0529$ et $\beta_2^U = 0.3334$, pour le gaz non-polarisé.

Dans les systèmes impliquant des électrons non appariés (systèmes magnétiques), il est nécessaire de tenir compte du spin. Pour ce faire, on utilise la LSDA (Local Spin Density Approximation), qu'est l'extension de la LDA aux systèmes à spin polarisé. Cette approximation (LSDA) consiste essentiellement à remplacer la densité d'énergie d'échange-corrélation par une expression à spin polarisé.

Les approximations de la densité local (LDA et LSDA) sont des approximations très réussies pour de nombreux systèmes, en particulier ceux qui possèdent une densité électronique tout à fait uniforme, et aussi pour les systèmes avec des densités moins uniformes comme les molécules et les solides. La LDA s'est révélée aussi appropriée aux calculs des atomes libres et des molécules servant la branche de la chimie quantique ; cette approximation donne des énergies d'ionisation des atomes, des énergies de dissociation des molécules et des énergies de cohésion, avec une précision de 10 à 20%. En générale, elle donne des longueurs de liaisons et des géométries pour les molécules avec une précision surprenante environ 1%. La LDA assure une bonne description pour les systèmes métalliques, avec une sous-estimation du paramètre de réseau approximativement de 2% et énergie de cohésion de 25%. Pour les systèmes solides possédant des liaisons fortes la LDA reproduit avec quelques pour cent près les valeurs expérimentales des longueurs et angles de liaisons,

fréquences de vibration, constantes élastiques, les constantes diélectriques et les coefficients piézoélectriques, même si la LDA montre une légère tendance à les sous-estimer.

En effet, les conditions d'homogénéité des densités de charge électroniques sont difficiles à satisfaire par les solides non métalliques, expliquant ainsi les quelques limites manifestées la LDA pour ce type de systèmes. L'utilisation de la LDA dans les calculs des structures de bandes des semi-conducteurs et des isolants a montré une sous-estimation importante pour les largeurs de bandes interdites, de 40 à 50%. La LDA a rencontré une difficulté dans la description des systèmes fortement corrélés tels que les oxydes de métaux de transition depuis qu'elle a échoué de reproduire l'ouverture du gap d'énergie au niveau de Fermi induite par la corrélation dans ce type de matériaux [13]. Ce défaut est surmonté par l'introduction d'une correction en termes d'interaction intrasite U de Hubbard apportée à cette approximation et donnant lieu à la version LDA+ U [14].

2.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour remédier aux défauts des méthodes LDA et L(S)DA, l'approximation du gradient généralisé (GGA pour *Generalized Gradient Approximation*) considère des fonctions d'échange-corrélation dépendantes non seulement de la densité en chaque point r ($\rho(\mathbf{r})$), mais aussi de son gradient ($\nabla\rho(\mathbf{r})$), afin de tenir compte de la non-homogénéité de la densité exacte¹⁰. Dans le cadre de cette méthode, l'énergie d'échange-corrélation peut donc s'écrire sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.44)$$

Dans la GGA, l'échange et la corrélation sont traités séparément, comme dans le cas de la LDA :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho], \quad (2.45)$$

Les approximations pour les deux termes (l'échange et la corrélation) sont recherchées individuellement. La partie d'échange de la GGA est celui qui a reçu plus d'attentions, contrairement à la LDA. De manière générale, l'énergie d'échange GGA s'écrit sous la forme :

¹⁰ En fait, la plupart des corrections et des fonctionnelles apportées aujourd'hui à l'échange-corrélation sont nées de l'idée consistant alors à tenir compte des variations locales de la densité à travers son gradient.

$$E_X^{\text{GGA}} = E_X^{\text{LDA}} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.46)$$

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = |\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})| / \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

$F(s_{\sigma})$ est une fonction du gradient réduit s_{σ} de densité de spin σ . $s_{\sigma}(\mathbf{r})$ peut être vu comme une mesure locale de l'inhomogénéité.

Deux classes principales existant pour la fonction du gradient réduit $F(s_{\sigma})$. La première est basée sur une fonctionnelle d'échange GGA développée par Becke en 1988 (B88) [15], dans laquelle $F(s_{\sigma})$ est donnée par l'expression suivante :

$$F^{B88}(s_{\sigma}) = \beta s_{\sigma}^2 / (1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}), \quad (2.48)$$

où β est un paramètre empirique déterminé par ajustement via la méthode des moindres carrés aux énergies d'échange, obtenues à partir de calculs de type Hartree-Fock, des atomes de gaz rares ($\beta = 0.0042$ u.a). La fonctionnelle B88 sert la base de nombreuses autres fonctionnelles, y compris la fonctionnelle FT97 proposée par Filatov et Thiel [16], l'échange de la PW91 de Perdew [17], et les fonctionnelles CAM(A) et la CAM(B) développées par Handy et ses collaborateurs [18]. La deuxième classe de fonctionnelles d'échange GGA utilise pour $F(s_{\sigma})$ une fonction rationnelle du gradient réduit de densité. Les plus connus sont les premières fonctionnelles de Becke (B86) [19] et Perdew (P86) [20], la fonctionnelle LG proposée par Lacks et Gordon [21], la PBE96 de Perdew-Burke-Ernzerhof [22].

Les fonctionnelles de corrélation GGA possèdent des formes analytiques encore plus compliquées et la physique sur laquelle elles se reposent n'est pas très évidente. Parmi les plus populaires on cite comme exemples la partie corrélation de la fonctionnelle de Perdew P86 [19]. Les paramètres qui composent son expression analytique ont été ajustés pour reproduire exactement l'énergie de corrélation de l'atome de Néon. Celles de Perdew-Wang (PW91) [17] et Perdew-Bourke-Ernzerhof (PBE) [22]. Ces dernières sont basées sur les propriétés exactes sans l'aide des paramètres empiriques. La plus populaire des fonctionnelles de corrélation est celle proposée par Lee-Yang-Parr (LYP) [23], elle a la particularité de ne pas être fondée sur le modèle de gaz uniforme d'électrons et elle découle de l'expression de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium calculée avec la fonction d'onde corrélée de Colle et Salvetti [24].

En principe, chaque fonctionnelle d'échange pourrait être combinée avec n'importe quelle des fonctionnelles de corrélation, mais seulement quelques combinaisons sont

actuellement en cours d'utilisation. La partie d'échange est presque exclusivement choisie d'être la fonctionnelle de Becke qui est soit combiné avec la fonctionnelle de corrélation de Perdew (P86) ou celle de Lee-Yang-Parr (LYP), notées BP86 et BLYP. Parfois la fonctionnelle de corrélation PW91 est utilisée aussi, correspondant à 'BPW91'.

Comme un exemple de fonctionnelles d'échange-corrélation GGA, l'expression de la fonctionnelle proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22], celui utilisée dans la présente thèse, est :

$$E_X^{\text{PBE}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_X^{\text{LDA}}[\rho] F_X(s) d\mathbf{r}, \quad (2.49)$$

$$\text{avec } F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa}, \quad s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} \quad \text{et } k_F = \sqrt[3]{3\pi^2\rho} \quad (2.50)$$

$$\kappa = 0.804 \quad \text{et } b = 0.21951.$$

La fonctionnelle de corrélation est donnée par :

$$E_C^{\text{PBE}} = \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_C^{\text{LDA}} + H(r_s, t)] d\mathbf{r}, \quad (2.51)$$

$$\text{où } H(r_s, t) = \gamma \log \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right), \quad (2.52)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp(-\varepsilon_C^{\text{LDA}} / \gamma) - 1 \right]^{-1}, \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho} \quad \text{et } k_s = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (2.53)$$

$$\gamma = 0.031090690869 \quad \text{et } \beta = 0.066724550$$

Introduisant semi-localement les non-homogénéités de la densité à travers un développement de l'énergie de l'échange-corrélation en série de puissance de la densité et de ses gradients, les approches GGA ont amélioré les résultats de la LDA pour les cas atomiques et moléculaires. Leur succès dans le cas des solides est sensiblement dépendant de la nature des systèmes traités et des propriétés recherchées. Pour les systèmes métalliques à base de métaux de transitions TMs, les fonctionnelles GGA a offert une meilleure description de leurs propriétés de l'état fondamental que la LDA : les énergies de cohésion calculées pour les métaux de transitions par la GGA sont meilleures que celles obtenues par la LDA. Le traitement des solides semi-conducteurs et des isolants sur la base d'une application de la GGA a révélé une sous-estimation (par rapport à l'expérimental) des valeurs de leurs bande interdite (gap d'énergie) presque de même ordre que la LDA. En pratique, les fonctionnelles GGA permettent une amélioration significative des résultats calculées par rapport à la LDA,

mais on doit noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

2.4. Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham, on doit résoudre l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.54)$$

$$\text{avec } \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.55)$$

N est le nombre d'électrons, et f_i sont les nombres d'occupations correspondant aux états propres à un électron [25].

Le potentiel externe V_{ext} représentant l'interaction électrons-noyaux et le potentiel de Hartree V_{H} sont donnés comme suivant :

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_{I=1}^P Z_I / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I| \quad (2.56)$$

$$V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (2.57)$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} est défini par l'une des expressions donner par (GGA, LDA, ...).

Afin de résoudre les équations de de Kohn-Sham (2.54 à 2.57) on doit effectuer deux choix très importants :

- ✓ La manière de traiter l'interaction électron-noyau ;
- ✓ Trouver un moyen mathématique pour représenter les orbitales monoélectronique, c.-à-d., choisir une base de projection pour les orbitales de Kohn-Sham, $\varphi_i(\mathbf{r})$.

La figure 2.1 montre les principaux choix existants dans le cadre de la DFT pour les différents termes de l'équation de Kohn-Sham (2.54). Dans notre choix on doit retenus les principes généraux suivants :

- (i) Dans le cas des éléments légers, l'énergie cinétique peut être traitée de façon non-relativiste, tandis qu'une formulation relativiste améliore significativement les calculs sur les systèmes comportant des éléments lourds, tels que les terres rares.

- (ii) Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie pour les $\varphi_i(\mathbf{r})$.
- (iii) Les bases de type *orbitale localisée* ou *orbitales atomiques* (i.e. : numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées pour les systèmes périodiques et les systèmes aperiodiques (molécules).
- (iv) Les bases d'*ondes planes* sont adaptées pour le traitement des systèmes périodiques (cristaux).
- (v) Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base de fonction d'ondes. Par exemple, une base d'*ondes planes* pure n'a de signification qu'avec l'utilisation d'un *pseudopotential*, ainsi qu'une base d'*ondes planes augmentées* (APW) est typiquement utilisée dans un traitement *tous électrons* (AE), en appliquant les conditions aux limites périodiques.

Les choix d'implémentation se font afin de minimiser le coût des calculs, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

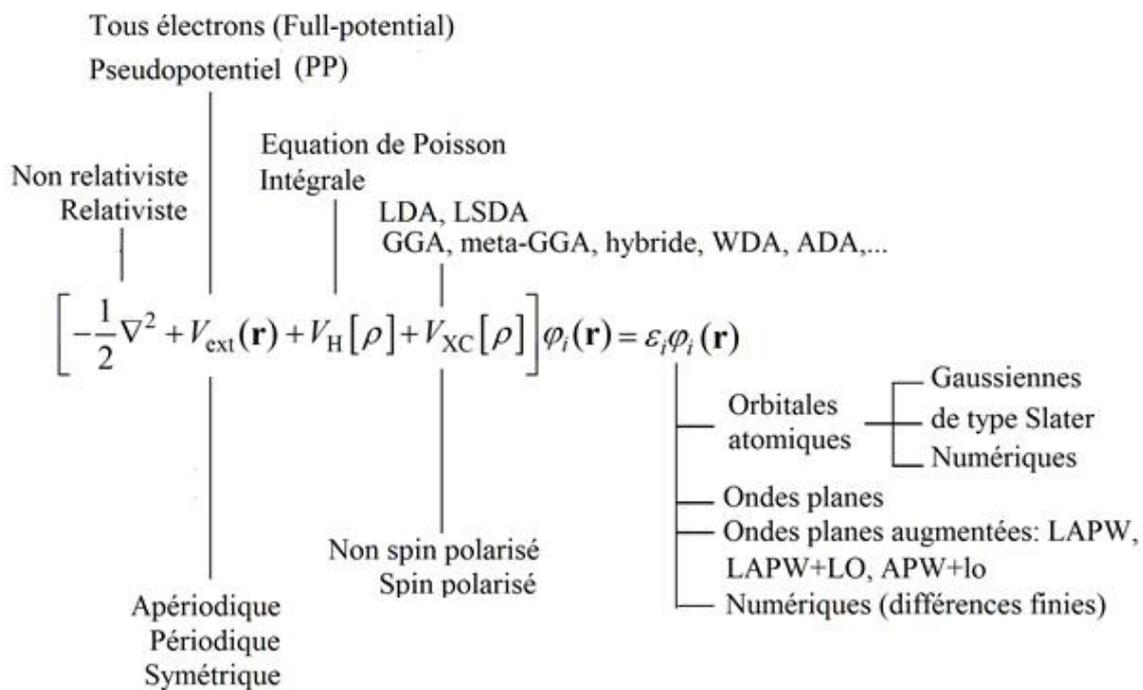


Figure (2.1): Représentation schématique des principaux choix disponibles dans le cadre de la DFT.

2.4.1. Cycle autocohérent de résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham implique généralement l'utilisation d'une procédure itérative et auto-cohérente, comme décrite sur la figure 2.2. Le point de départ d'un calcul self-consistant de ce type est une structure cristalline, ou fréquemment des positions atomiques d'une cellule donnée. Pour chaque type d'atome constituant le système étudié, on calcul la densité de charge par un calcul atomique qui n'est rien d'autre que la résolution itérative et auto-cohérente de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé. Compte tenu des positions atomiques dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal ρ_{in} , qui devienne le point de départ du cycle self-consistant $\rho_{\text{in}} = \rho^{\text{systeme}} = \sum_{\text{at}} \rho^{\text{at}}$. Ensuite, à partir de ρ_{in} on calcule le potentiel de Kohn-Sham, leurs différentes composantes se calculent séparément. (i) Le potentiel externe est typiquement la somme des potentiels nucléaires centrés aux positions atomiques ; $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_n V_n$. (ii) Le potentiel de Hartree peut être calculé soit par intégration directe de la densité (équation 2.58), ou par résolution de l'équation de Poisson ($\nabla^2 V_{\text{H}} = -4\pi\rho$). L'équation de Poisson est couramment utilisée dans le cas des solides, tandis que le calcul direct de l'intégrale de l'équation (2.58) est souvent employé si les fonctions de base utilisées sont de type gaussien [2]. (iii) Le potentiel d'échange-corrélation est défini par la dérivée par rapport à la densité de l'énergie d'échange-corrélation, donnée par une des approximations LDA, GGA, ...etc. Après calcul du potentiel et résolution de l'équation séculaire : $(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) = 0$ (\mathbf{H} représente la matrice Hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice des recouvrements), la nouvelle densité de charge ρ^{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire (ρ^{out} se calcul à partir des orbitales de Kohn-Sham φ_i moyennant l'équation (2.56)). On compare ensuite ρ^{out} et ρ^{in} , si elles sont différentes, on détermine une nouvelle ρ_{in} en mélangeant ρ^{out} et ρ^{in} et on recommence le cycle auto-cohérent. Les deux densités de charge ρ^{in} et ρ^{out} sont combinées selon la relation

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \rho_{\text{out}}^i, \quad (2.58)$$

dans laquelle l'exposant i indique le rang de l'itération et α est le paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence ($0 < \alpha \leq 1$). Le calcul se converge quand ($\rho_{\text{out}} = \rho_{\text{in}}$).

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système ; si une optimisation de géométrie est à accomplir, les forces sont aussi minimisées via un second cycle auto-cohérent (Figure 2.2).

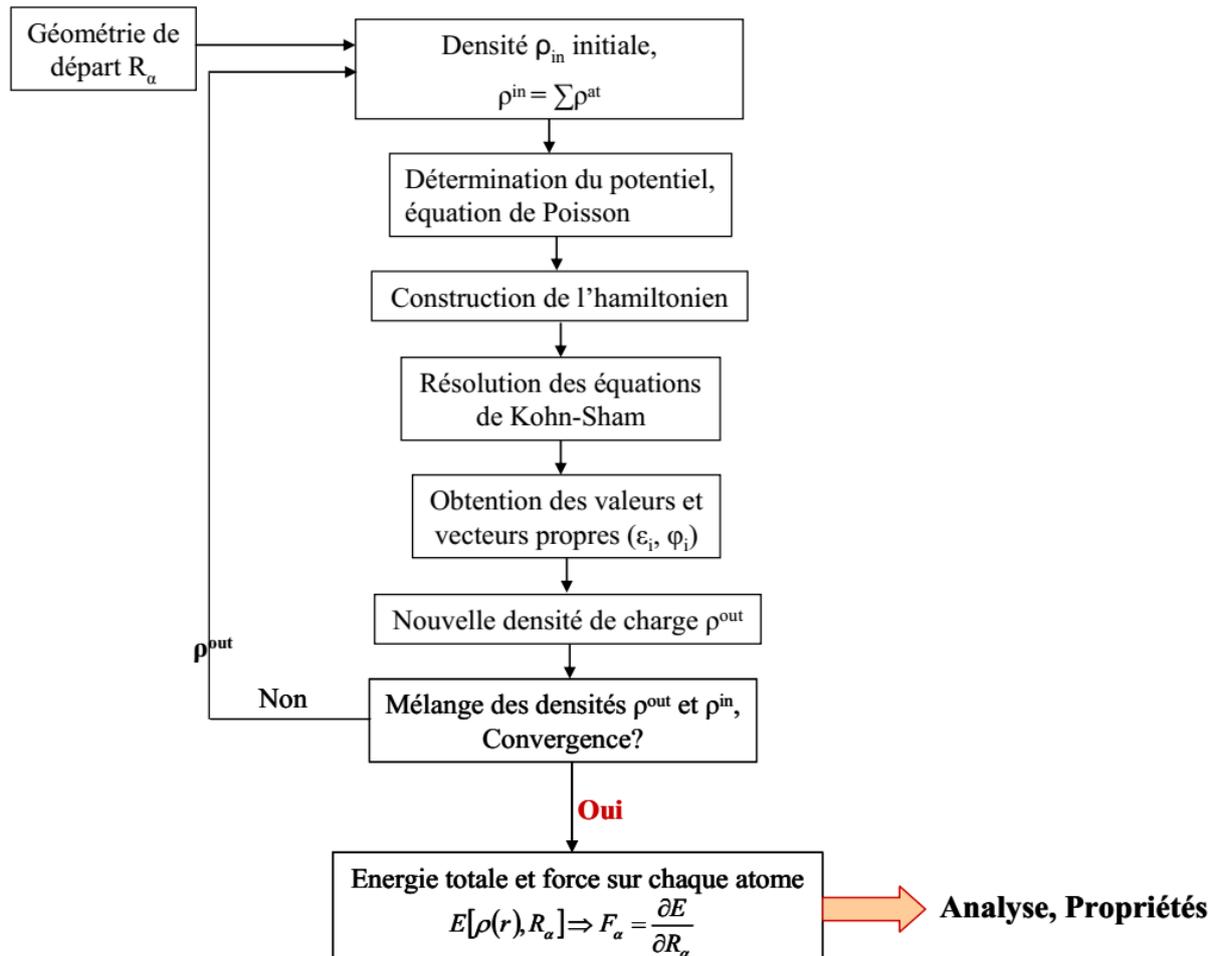


Figure (2.2) : Représentation du cycle self-consistant de résolution des équations de Kohn-Sham

2.4.2. L'approche d'ondes planes

2.4.2.1. Symétrie cristalline et théorème de Bloch

2.4.2.1.1. Symétrie cristalline

L'une des caractéristiques fondamentales des systèmes cristallins est la symétrie de translation. Dans les réseaux cristallins les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau :

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (2.59)$$

où $\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ est le vecteur de translation du réseau directe, avec \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 sont les vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau suivant les trois directions de l'espace, et l_1 , l_2 et l_3 sont des entiers.

Notamment, la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham sont ainsi périodiques et ont \mathbf{R} comme vecteur de translation :

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (2.60)$$

$$\text{et } V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.61)$$

En conséquence, l'Hamiltonien électronique et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur Hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\varphi_i(\mathbf{r})$ doit dépendre de cette périodicité.

2.4.2.1.2. Théorème de Bloch

Le Théorème de Bloch [26] énoncé que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique peut être écrite sous forme d'onde plane $e^{i(\mathbf{k},\mathbf{r})}$ qui multiplie une fonction $u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k},\mathbf{r})} u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \quad (2.62)$$

$$\text{avec } u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \quad (2.63)$$

\mathbf{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (1^{ère} ZB) du réseau réciproque du cristal (appelé aussi vecteur de Bloch), et caractérisant la fonction d'onde $\varphi_j(\mathbf{r})$ et les valeurs propres correspondantes ε_j .¹¹

Des deux équations (2.62) et (2.63) on peut écrire pour tout vecteur \mathbf{R} appartenant au réseau de Bravais :

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i(\mathbf{k},\mathbf{R})} \varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}), \quad (2.64)$$

$e^{i(\mathbf{k},\mathbf{R})} \varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r})$ représente la partie périodique de la fonction d'onde.

¹¹ Pour un \mathbf{k} donné il existe plusieurs états propres indépendants.

2.4.2.2. Développement des $\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r})$ sur la base d'ondes planes

En général, dans l'espace réel, toute fonction d'onde peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes de vecteur \mathbf{G} (vecteur de l'espace réciproque). D'où on peut écrire $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ comme suit

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.65)$$

où $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ sont les coefficients de Fourier. L'expression générale de la fonction d'onde $\varphi^{(k)}(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\varphi^{(k)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.66)$$

On définit maintenant les fonctions de base d'ondes planes

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.67)$$

Pour différents états propres j les fonctions peuvent s'écrire en termes des fonctions d'onde de base tel que :

$$\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}). \quad (2.68)$$

Le facteur de phase, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, peut être incorporé dans la définition des fonctions de base :

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.69)$$

et par conséquent, on écrit :

$$\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

Les coefficients d'ondes planes $c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ prennent la forme suivante en termes de la fonction d'onde de l'espace réel :

$$c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \Omega^{-1/2} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.71)$$

2.4.2.3. Équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

En substituant l'équation (2.70) dans l'équation (2.54) et en intégrant sur tout l'espace, on obtient l'écriture de l'équation de Kohn-Sham dans l'espace de Fourier (dans la base d'ondes planes) [27,28] :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}| \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \varepsilon_{j\mathbf{k}} c_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}'). \quad (2.72)$$

avec
$$-\frac{1}{2} \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \nabla^2 | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle = -\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}, \quad (2.73)$$

et
$$\begin{aligned} \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \hat{V} | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle &= \Omega^{-1} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V_{\text{ext}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{H}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{XC}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \end{aligned}, \quad (2.74)$$

$\hat{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ est la transformée de Fourier du potentiel de Kohn-Sham.

Théoriquement, la base d'ondes planes utilisée devrait être infinie d'après l'équation (2.70). Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \mathbf{G} et \mathbf{k} . Les coefficients de Fourier $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ associés à une onde plane de forte énergie cinétique sont négligeables devant ceux associés à une onde plane de faible énergie cinétique ($c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ diminuent avec l'augmentation de $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$). Les $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ prennent des valeurs négligeables pour $|\mathbf{G}| \rightarrow \infty$, de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre de termes fini, c.-à-d., limité à toutes les ondes possédant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure (cutoff) qu'est l'énergie associée au vecteur de coupure \mathbf{G}_{cut} au-delà duquel les $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ sont considérés nuls :

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cut}} \quad (\text{en u.a.}). \quad (2.75)$$

La troncature de la base de projection apportera des erreurs sur le calcul de l'énergie totale et ainsi d'autres quantités physiques. Ces erreurs peuvent être aisément manipulées en augmentant l'énergie de coupure, mais en conséquence le temps de calcul augmente fortement. Alors, on doit déterminer une énergie de coupure, réaliste concernant le temps de calcul, pour laquelle l'énergie totale converge avec la précision voulue.

2.4.2.4. Échantillonnage de la zone de Brillouin

Dans le formalisme de la DFT, le calcul de la densité électronique conditionne toutes les propriétés de l'état fondamental du système. La densité électronique dans la base d'ondes planes (continue) se calcule en intégrant sur toute la zone de Brillouin en sommant sur toutes les bandes j occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_j \int_{\text{ZB}} \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (2.76)$$

$$\text{avec } \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) = |\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.77)$$

Il est nécessaire, par conséquent, de connaître les fonctions de Bloch $\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r})$ en tout point- \mathbf{k} de la 1^{ère} ZB, ce qui reviendrait à diagonaliser l'équation (2.72) une infinité de fois. En pratique, l'intégrale sur la première ZB dans l'équation (2.76) devrait être approchée par une somme discrète (finie) de $N_{\mathbf{k}}$ points afin d'effectuer un calcul numérique :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\text{ZB}} d\mathbf{k} \rightarrow \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}}. \quad (2.78)$$

L'échantillonnage de la ZB devrait être fait avec un nombre de points- \mathbf{k} qui tient compte la symétrie du cristal ce qui permet de réduire le nombre de termes à calculer dans la somme et par conséquent le temps de calcul.

En introduisant le poids $\omega_{\mathbf{k}}$ de chaque points- \mathbf{k} , $\rho(\mathbf{r})$ peut être définie comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{ZB}} \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\text{irred}}} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{ZBI}} \omega_{\mathbf{k}} \rho_j^{(k)}(\mathbf{r}). \quad (2.79)$$

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. Il faut que le maillage de la zone de Brillouin soit suffisamment dense pour décrire correctement les électrons du système. En fait, différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, on cite comme exemple : la méthode de Monkhorst et Pack [29], la méthode de Evarestov et Smirnov [30], la méthode de Chadi et Cohen [31] et la méthode de Joannopoulos et Cohen [32]. La méthode de Monkhorst et Pack, la méthode implémentée dans le code de calcul CASTEP utilisé pour réaliser nos calculs, a l'avantage de conduire à

l'utilisation d'une grille uniforme de points- \mathbf{k} dans la ZBI (ZB réduite), déterminée par une formule valable pour tous les cristaux :

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{j=1}^3 \frac{2n_j - 2 + \delta_j}{2N_j} \mathbf{G}_j \quad (2.80)$$

avec $\delta_j = (0, 1)$, $n_j = 1, 2, \dots, N_j$, et \mathbf{G}_j est un vecteur primitif du réseau réciproque.

Pratiquement, la densité du maillage doit être optimisée à l'aide des tests de convergence sur l'énergie totale du système considéré et, de ce fait, la précision des calculs peut être facilement contrôlé en augmentant le nombre de points- \mathbf{k} jusqu'à l'obtention de la convergence sur l'énergie totale de tel sorte que l'erreur introduite par le nombre de points- \mathbf{k} choisi, soit négligeable. Notons ici que plus la taille de la cellule est importante et plus la zone de Brillouin est petite et donc le nombre de vecteurs \mathbf{k} à prendre est moins élevé. La taille de la grille de Monkhorst-Pack et la vitesse de convergence dépendent des propriétés physiques modélisées ainsi que de système étudié.

2.4.3. L'approche des pseudopotentiels (PP)

2.4.3.1. Concept des pseudopotentiels

Le formalisme de l'approche des pseudopotentiels de cette approche consiste à remplacer le système atomique {noyau nu + électrons} par un système {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} équivalent à {cœur ionique + électrons de valence}. Reposant sur l'hypothèse que l'ensemble des propriétés physiques des systèmes électroniques sont gouvernées beaucoup plus par les électrons de valence, les électrons du cœur sont retirés du calcul et remplacés eux et le fort potentiel électrons-noyau par un potentiel doux (un pseudopotentiel) agissant sur des pseudofonctions d'onde plutôt que les fonctions d'onde des électrons de valence¹².

En pratique, les pseudopotentiels se construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c qui définit la sphère à l'intérieur du quelle sont localises les électrons de cœur, le pseudopotentiel et les pseudofonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence (pour $|\mathbf{r}| > r_c$, $V_{PP}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r})$ et $\phi_v^{PP}(\mathbf{r}) = \phi_v^{AE}(\mathbf{r})$, voir Figure 2.3).

¹² Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région du cœur dû au fort potentiel ionique dans cette région, ces oscillations maintenir l'orthogonalité (la contrainte requise par le principe d'exclusion de Pauli) entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence et sont relativement difficiles à décrire utilisant une base d'ondes planes.

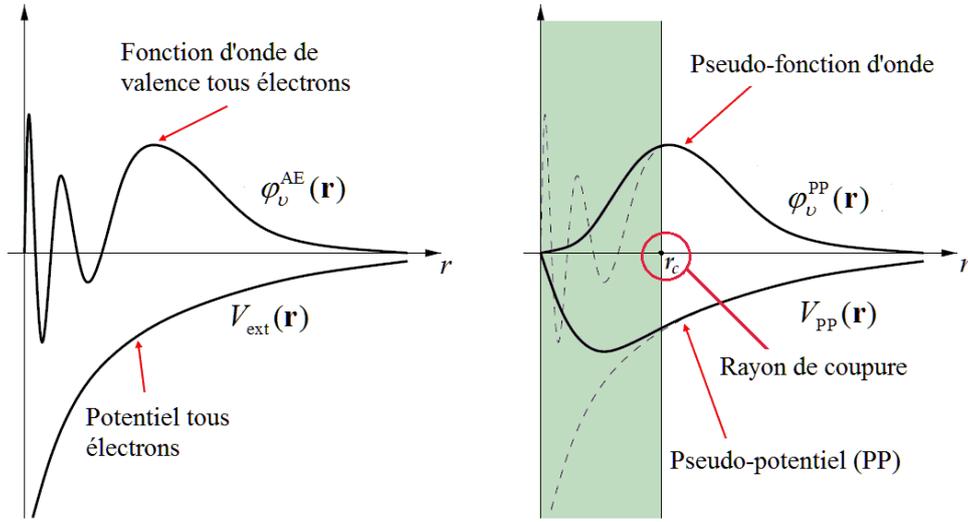


Figure (2.3) : Représentation schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel.

2.4.3.2. Théorie des pseudopotentiels

L'approche des pseudopotentiels a été initialement proposée par Fermi (en 1934) [33] puis Hellmann (en 1935) [34], mais cependant, malgré la simplification apportée aux calculs de la structure électronique, les pseudopotentiels sont restés oubliés jusqu'à la fin des années 50. Ce n'est qu'en 1959, avec les travaux de Phillips et Kleinman [35-36], que les pseudopotentiels ont été relancés à nouveau [37]. Philips et Kleinman [35] ont montré que l'on peut construire pseudofonction d'onde φ_v^{PP} qui n'est pas orthogonale aux états du cœur φ_c par combinaison des fonctions d'ondes du cœur et les fonctions d'onde de valence tous électrons φ_v^{AE} :

$$|\varphi_v^{PP}\rangle = |\varphi_v^{AE}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} |\varphi_c\rangle, \quad (2.81)$$

avec $a_{vc} = \langle \varphi_{\alpha,c} | \varphi_v^{PP} \rangle$. L'équation de Schrödinger pour cette pseudofonction conduit à :

$$H |\varphi_v^{PP}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{AE}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} \varepsilon_c |\varphi_{\alpha,c}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{PP}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} (\varepsilon_{\alpha,c} - \varepsilon_v) |\varphi_{\alpha,c}\rangle, \quad (2.82)$$

avec $\varepsilon_{\alpha,c}$ et ε_v sont respectivement les valeurs propres de cœur et de valence. Ainsi, en introduisant la définition de a_{vc} ,

$$\left[H + \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) |\varphi_{\alpha,c}\rangle \langle \varphi_{\alpha,c}| \right] \varphi_v^{\text{PP}} = \varepsilon_v^{\text{PP}} \varphi_v^{\text{PP}}. \quad (2.83)$$

Par conséquent, les pseudoétats satisfont l'équation de Schrödinger avec une contribution additionnelle, V^{R} à l'Hamiltonien.

$$V^{\text{R}} = \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) |\varphi_{\alpha,c}\rangle \langle \varphi_{\alpha,c}|, \quad (2.84)$$

V^{R} est différent d'un terme potentiel normal depuis qu'il dépend de l'énergie à travers ε_v [25].

L'ajout de V^{R} au potentiel original, \hat{v} , contenu dans l'Hamiltonien donne le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman \hat{V}^{PK} [14] :

$$\hat{V}^{\text{PK}} = \hat{v} + \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) |\varphi_{\alpha,c}\rangle \langle \varphi_{\alpha,c}| \quad (2.85)$$

Ce pseudopotentiel est non-local et dépend de l'énergie propre de l'état électronique l'on veut trouver. En dehors de la région du cœur \hat{V}^{PK} devient égale à \hat{v} de puis que les fonctions d'ondes du cœur se disparaissent. Ainsi, il existe un certain rayon r_c autour d'un atome au-delà duquel la contribution de V^{R} est négligeable [25].

Le potentiel Phillips et Kleinman a ensuite été généralisée [1] sous la forme :

$$\hat{V}^{\text{PP}} = \hat{v} + \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \zeta_c|, \quad (2.86)$$

où ζ_c est un ensemble de fonctions. On écrit de façon générale le pseudopotentiel comme un développement sur les harmoniques sphériques :

$$\hat{V}^{\text{PP}}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_l^{\text{PP}}(r) |lm\rangle \langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} v_l^{\text{PP}}(r) \hat{P}_l, \quad (2.87)$$

avec $\langle r|lm\rangle = Y_{lm}(\theta, \phi)$ les harmoniques sphériques, $\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|$ est l'opérateur de projection du moment angulaire l , et $v_l^{\text{PP}}(r)$ est le pseudopotentiel correspond à l . Ce type de pseudopotentiel est dit pseudo-local ou l -dépendant (local pour la variable r mais pas pour les variables angulaires θ et ϕ)¹³. Dans le cas général, le pseudopotentiel peut s'écrire sous forme

¹³ Si toutes les composantes angulaires du pseudopotentiel sont prises pour être les mêmes, le pseudopotentiel est dit local [6].

d'une somme de parties ; une partie locale (dépendante de r seulement) et en une partie non-locale qui prend en compte la dépendance en l :

$$\hat{V}^{\text{PP}}(r) = v_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \Delta v_l^{\text{PP}}(r) \hat{P}_l, \quad (2.88)$$

$v_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r)$: Le potentiel local (représentant l'interaction de Coulomb écrantée),

$\Delta v_l^{\text{PP}}(r)$: Le potentiel non-local pour la composante de l ($\Delta v_l^{\text{PP}}(r) = v_l^{\text{PP}}(r) - v_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r)$).

l_{max} a typiquement pour valeur 1 ou 2 [2].

2.4.3.3. Pseudopotentiel à norme conservée

Une étape cruciale vers des pseudopotentiels plus réalistes a été donnée par Toppet et Hopfield [38], on suggère que le pseudopotentiel doit être ajusté de telle sorte qu'il décrive la densité de charge de valence avec précision. Sur la base de cette idée, des pseudopotentiels modernes sont obtenus en inversant l'équation de Schrödinger pour l'atome libre Schrödinger pour une configuration électronique de référence donnée [39], et en forçant les pseudofonctions d'onde à se coïncident avec les vraies fonctions d'onde de valence au-delà d'un certaine distance r_c . Les fonctions d'onde pseudo sont également contraintes d'avoir la même norme que les vraies fonctions d'onde de valence. Ces conditions peuvent être écrites comme [37]:

$$\begin{aligned} R_l^{\text{PP}}(r) &= R_{nl}^{\text{AE}}(r) && \text{pour } r > r_c \\ \int_0^{r_c} r^2 |R_l^{\text{PP}}(r)|^2 dr &= \int_0^{r_c} r^2 |R_{nl}^{\text{AE}}(r)|^2 dr && \text{pour } r < r_c \end{aligned} \quad (2.89)$$

où $R_l(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde avec un moment angulaire l . L'indice n dans les vraies fonctions d'onde indique le niveau de valence. La distance r_c , au-delà duquel les vraies et les pseudos fonctions d'ondes (R_l^{PP} et R_l^{AE}) sont égales est également dépendante l .

En plus des deux conditions données dans l'équation (2.89), il y a encore trois autres imposées au pseudopotentiel :

- (i) Les pseudofonctions d'ondes ne devraient pas avoir des surfaces nodales (les fonctions d'onde pseudo ne doit pas avoir des nœuds).

- (ii) Les valeurs propres des fonctions d'ondes pseudo (PP) et tous électrons (AE) doivent être égales pour une configuration électronique choisie de l'atome ;

$$\varepsilon_l^{\text{PP}} = \varepsilon_{nl}^{\text{AE}}. \quad (2.90)$$

- (iii) Les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes pseudo et tous électrons s'accordent pour $r \geq r_c$.

Les potentiels ainsi construits se nomment les pseudopotentiels à norme conservée. Ce sont des potentiels semi-locaux qui dépendent des énergies des niveaux électroniques de référence, $\varepsilon_l^{\text{AE}}$ [37].

2.4.3.4. Construction et génération d'un pseudopotentiel ab-initio

En résumé, pour construire un pseudopotentiel la procédure est la suivante :

- i) Les équations radiales de Schrödinger pour l'atome libre pour sont résolues en tenant compte de tous les électrons, dans une configuration de référence donnée¹⁴ :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{\text{KS}}^{\text{AE}}[\rho^{\text{AE}}](r) \right] rR_{nl}^{\text{AE}}(r) = \varepsilon_{nl}^{\text{AE}} rR_{nl}^{\text{AE}}(r) \quad (2.91)$$

Le potentiel de Kohn-Sham, $v_{\text{KS}}^{\text{AE}}$, est donné par

$$v_{\text{KS}}^{\text{AE}}[\rho^{\text{AE}}](r) = -\frac{Z}{r} + v_{\text{H}}[\rho^{\text{AE}}](r) + v_{\text{xc}}[\rho^{\text{AE}}](r) \quad (2.92)$$

$\rho(\mathbf{r})$ est la somme des densités pour les états occupés, et Z est la charge du noyau nu.

- ii) Ensuite, utilisant la condition de conservation de la norme (équation (2.89)), les fonctions d'ondes pseudos sont déterminées¹⁵.
- iii) Maintenant, une fois les pseudofonctions d'onde sont obtenues, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale

¹⁴ Une approximation sphérique est supposée pour le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, et les effets relativistes ne sont pas considérés.

¹⁵ La pseudofonction d'onde radiale $R_l^{\text{PP}}(r)$ est construite selon unes des méthodes disponibles, par exemple celle de Hamann ou Troullier et Martins.

iv) En connaissant de la fonction d'onde de pseudo, le pseudopotentiel (écrané par les électrons de valence) se détermine par inversion de l'équation de Kohn-Sham radiale pour la pseudofonction d'onde et la densité électronique de valence

$$v_{l,\text{scr}}^{\text{PP}}(r) = \varepsilon_l^{\text{PP}} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r^2 R_l^{\text{PP}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{\text{PP}}(r)]. \quad (2.93)$$

Le pseudopotentiel résultant, $v_{l,\text{scr}}^{\text{PP}}$, contient encore des effets d'écranage (screening effects) à cause des électrons de valence qui doivent être soustraites pour donner :

$$v_l^{\text{PP}}(r) = v_{l,\text{scr}}^{\text{PP}}(r) - v_{\text{H}}[\rho^{\text{PP}}](r) - v_{\text{XC}}[\rho^{\text{PP}}](r) \quad (2.94)$$

avec
$$\rho^{\text{PP}} = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^l |r R_l^{\text{PP}}(r)|^2$$

où l_{max} est le moment angulaire le plus élevé présenté dans l'atome isolé dans la configuration de référence. Notons ici, que seulement une pseudofonction d'onde par composante de moment angulaire entre dans la pseudodensité de valence, ρ^{PP} [25].

Les rayons de coupure, r_c , ne sont pas des paramètres ajustables du pseudopotentiel. Le choix d'un r_c donné établit uniquement la région où les pseudos et les vraies fonctions d'ondes se coïncident. Par conséquent r_c peut être considéré comme une mesure de la qualité du pseudopotentiel. La plus petite valeur possible de r_c est déterminée par l'emplacement de la surface nodale la plus extérieure des vraies fonctions d'onde. Pour un rayon de coupure proche de ce minimum, le pseudopotentiel est très réaliste, mais aussi très forte. Si de très grands rayons de coupure sont choisis, les pseudopotentiels seront doux et presque indépendant angulaire du moment angulaire, mais aussi très irréaliste. Un potentiel doux (lisse) conduit à une convergence rapide des calculs à base ondes planes. Le choix du rayon coupure idéal est alors le résultat d'un équilibre entre la taille de la base d'ondes considérée et la précision pseudopotentiel [37].

Différentes approches ont été proposées pour générer des pseudopotentiels réalisant les conditions précédentes (équation (2.89)-(2.70)); une des paramétrisations les plus utilisées pour les pseudofonctions d'onde est celle proposée en 1979 par Hamann et al (HSC) [40] et qui a été ensuite raffiné par Bachelet et al (BHS) [41]. Ces derniers ont calculé les pseudopotentiels exacts pour tous les éléments du tableau périodique. Kerker [42] a présenté une approche alternative employant des représentations analytiques simples pour les

pseudofonctions d'onde à l'intérieur de rayon de coupure r_c , et qui rapporte des pseudopotentiels de qualité comparable. L'approche de Kerker a été encore raffinée par Troullier et Martins [43,44]. La méthode de calcul BHS a été très efficace, car elle a séparé les calculs ab initio de la génération des pseudopotentiels (voir pour plus de détail les livres de référence [2] et [25]).

En réalité, si les pseudopotentiels à norme conservée sont bien transférables¹⁶, c'est souvent au prix d'une énergie de coupure et ainsi un temps de calcul assez important. Dans la plupart des cas, une énergie de coupure d'ondes planes plus élevée est requise quand il y a des orbitales étroitement liés possédant une fraction importante de leur poids à l'intérieur de la région de cœur, tel que les métaux de transition et les terres rares. Dans le cadre des pseudopotentiels à norme conservée, on ne peut pas diminuer le cutoff sans perdre cette information (la conservation de norme), on parle alors des pseudopotentiels durs. Également, pour le cas des systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour que l'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée ; le pseudopotentiel le plus dur est celui qui fixe l'énergie de coupure. Afin de remédier à ce défaut, Vanderbilt [45] a proposé une méthode différente pour la construction des pseudopotentiels, s'affranchissant de la condition de conservation de norme tout en maintenant les autres. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde lisses dans les régions du cœur, et s'appellent *pseudopotentiels ultradoux* (ultrasoft ; USPP).

2.4.3.5. Pseudopotentiels ultra doux (US-PP)

Un but des pseudopotentiels est de créer des pseudofonctions qui sont aussi "lisse" que possible, et ainsi sont exactes. Dans les calculs à base d'ondes planes des fonctions d'ondes de valence sont développées en composantes de Fourier, et le coût calculs dépend fortement du nombre de composantes de Fourier nécessaires dans le calcul. Ainsi, pour maximiser la douceur "smoothness" des pseudofonctions, il faut minimiser le nombre de composantes de Fourier (dans l'espace de Fourier) nécessaire pour décrire les propriétés de valence à une précision donnée. Les pseudopotentiels à norme conservée atteignent l'objectif de précision, généralement à un certain sacrifice de douceur.

En 1990, Vanderbilt introduit l'approche des 'pseudopotentiels ultradoux' dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont conditionnées à être égales aux fonctions d'onde

¹⁶ Transférable signifie qu'un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire les autres avec précision.

tous électrons au-delà de r_c (comme dans le concept de conservation de la norme), mais elles sont autorisées à être aussi lisses que possible à l'intérieur de r_c . Afin de permettre aux pseudofonctions d'ondes d'être aussi lisses que possible à l'intérieur du rayon r_c , la contrainte de conservation de norme est abandonnée. Dans ce cadre, des grands rayons r_c sont considérées réduisant ainsi l'énergie de coupure des ondes planes requise dans les calculs. Trois difficultés (complications) en résultant de ce choix :

- ✓ Premièrement, comme les pseudofonctions sont égales aux fonctions d'ondes tous électrons dans l'espace interstitiel (ont la même norme), mais ne possèdent pas la même norme à l'intérieur de r_c , elles sont nécessairement non normalisées. Le non normalisation introduira un recouvrement non diagonal dans l'équation séculaire.
- ✓ Deuxièmement, la pseudodensité de charge n'est pas obtenue par le calcul de la somme des modules carrés des fonctions d'ondes comme c'était le cas avec les pseudopotentiels à norme conservée. Ceci produit, en plus, une mauvaise densité de charge. Un terme augmenté doit être ajouté à la pseudodensité calculée dans la région de cœur.
- ✓ Une troisième complication, mais moins importante est la relaxation de la norme conservée qui entraînera une baisse de la transférabilité des pseudopotentiels.

Cependant, les pseudopotentiels proposés par Vanderbilt ont été présenté pour une utilisation dans des calculs à grandes échelles, pour lesquels le coût de génération des pseudopotentiels est quasiment négligeable face au coût des calculs [25].

La construction de Vanderbilt commence par la forme séparable généralisée, multi-référence, des pseudopotentiels non-locaux, en redéfinissant l'opérateur potentiel non-local comme [2]:

$$\Delta \hat{V}_l^{\text{US}} = \sum_{i,j} D_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (2.95)$$

$$\text{où } D_{ij}^l = B_{ij}^l + \varepsilon_{il} Q_{ij}^l \quad (2.96)$$

de sorte que

$$\Delta \hat{V}_l^{\text{US}} = \sum_{i,j} B_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| + \sum_{i,j} \varepsilon_{il} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|. \quad (2.97)$$

Les fonctions $|\beta_{lm}^i\rangle$ sont construites sous forme de combinaisons linéaires appropriées d'un ensemble de fonctions d'onde locales $|\zeta_{lm}^i\rangle$ à partir de la pseudofonction d'onde atomique de référence $|\Phi_{ilm}^{PP}\rangle$. $|\beta_{lm}^i\rangle$ peut être obtenu en utilisant la procédure de Hamann [40] pour obtenir des pseudopotentiels à des énergies arbitraires:

$$\begin{aligned} |\beta_{lm}^i\rangle &= \sum_j (B^{-1})_l^{ij} |\zeta_{lm}^j\rangle, \text{ où} \\ |\zeta_{lm}^i\rangle &= (\varepsilon_l - \hat{T} - \hat{V}_{loc}^{PP}(r)) |\Phi_{lm}^{PP}\rangle \text{ et } \Phi_{lm}^{PP} = Y_{lm}(\theta, \phi) R_l^{PP}(r) \end{aligned} \quad (2.98)$$

avec $B_l^{ij} = \langle \Phi_{ilm}^{PP} | \zeta_{lm}^j \rangle$ ¹⁷. Q_{ij}^l est un indicateur de conservation de norme généralisé :

$$Q_{ij}^l = \langle \Phi_{AE}^{ilm*} | \Phi_{AE}^{ilm} \rangle_{r_c} - \langle \Phi_{PP}^{ilm*} | \Phi_{PP}^{ilm} \rangle_{r_c} \quad (2.99)$$

L'indice " r_c " signifie que le produit intérieur est calculé à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c . Les éléments diagonaux correspondent à la condition de conservation de norme usuelle pour les différentes énergies de référence, et les éléments non diagonaux correspondent aux fonctions d'ondes à des énergies de référence différentes. Par conséquent, la condition pour hermiticité est un critère généralisé de la conservation de norme, c.-à-d., $Q_{ij}^l = 0$.

Le premier terme de l'équation (2.98) est le même que les pseudopotentiels séparables généralisés à norme conservée, tandis que le second terme ne s'annule que si la condition de conservation de norme généralisée $Q_{ij}^l = 0$ est imposée. Si ce n'est pas le cas, alors la relation entre la norme de la fonction d'onde tous électrons et la norme de la pseudofonction d'onde est [2]:

$$\langle \Phi_{AE}^{ilm} | \Phi_{AE}^{ilm} \rangle_{r_c} = \langle \Phi_{PP}^{ilm} | \Phi_{PP}^{ilm} \rangle_{r_c} + Q_{ij}^l = \langle \Phi_{PP}^{ilm} | (1 + \sum_{i,j} Q_{ij}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|) | \Phi_{PP}^{ilm} \rangle_{r_c}. \quad (2.100)$$

On définit ici l'opérateur de recouvrement non-local, \hat{S} tel que :

$$\hat{S} = 1 + \sum_l \sum_{i,j} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|, \quad (2.101)$$

¹⁷ Ces éléments de la matrice ne dépendent pas de nombre quantique m parce que la partie azimutale est la même dans les deux fonctions d'onde $|\Phi_{ilm}^{PP}\rangle$ et $|\zeta_{lm}^j\rangle$.

ainsi l'équation (2.100) prend une forme plus condensée (la condition de conservation de norme) :

$$\langle \phi_{\text{AE}}^{ilm} | \phi_{\text{AE}}^{ilm} \rangle_{r_c} = \langle \phi_{\text{PP}}^{ilm} | \hat{S} | \phi_{\text{PP}}^{ilm} \rangle_{r_c}. \quad (2.102)$$

Avec cette définition, si l'Hamiltonien s'écrit comme

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{loc}}^{\text{PP}} + \sum_{l'} \Delta V_{l'}^{\text{sep}} + \sum_{l'} \sum_{i,j} \varepsilon_{il} Q_{ij}^{l'} \sum_{m'=-l'}^{l'} |\beta_i^{lm'}\rangle \langle \beta_j^{lm'}|, \quad (2.103)$$

Les pseudofonctions d'onde $|\phi_{\text{PP}}^{ilm}\rangle$ sont les solutions d'un problème atomique de valeurs propres généralisées

$$\begin{aligned} \hat{H} |\Phi_{\text{PP}}^{ilm}\rangle &= \varepsilon_{il} |\Phi_{\text{PP}}^{ilm}\rangle + \sum_{l'} \sum_{i,j} \varepsilon_{il} Q_{ij}^{l'} \sum_{m'=-l'}^{l'} |\beta_i^{lm'}\rangle \langle \beta_j^{lm'} | \Phi_{\text{PP}}^{ilm}\rangle \\ &= \varepsilon_{il} \hat{S} |\Phi_{\text{PP}}^{ilm}\rangle. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Pour ce problème aux valeurs propres généralisées,

$$-\frac{1}{2} \left\{ [rR_l(\varepsilon, r)]^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln R_l(\varepsilon, r) \right\}_{r_c} = \langle \Phi_{\text{PS}}^{ilm} | \Phi_{\text{PS}}^{ilm} \rangle_{r_c} + Q_{ii}^l, \quad (2.105)$$

et le critère de transférabilité devient que la norme de la fonction d'onde de tous électrons devrait être assortie par celle de pseudofonction d'onde plus les éléments diagonaux de \hat{Q} . Les éléments de la matrice Q_{ii}^l représentent la quantité de charge manquant dans la pseudofonction d'onde de moment angulaire l , calculée utilisant l'énergie de référence ε_{il} .

Par conséquent, en relaxant la contrainte de conservation de norme, toutes les fonctions d'onde à des énergies de référence différentes peuvent être traitées indépendamment en demandant seulement la correspondance des dérivées logarithmiques au rayon de coupure r_c . Pratiquement, cela signifie que le rayon r_c peut être choisie assez grand, au-delà du maximum de la fonction d'onde radiale. Pour des grands rayons de coupure, la dérivée de la fonction d'onde est plus petite, et ainsi, puisqu'il n'y a aucune contrainte sur la norme, les pics aigus dans la pseudofonction d'onde peuvent être évités, ainsi ayant pour résultat des fonctions d'onde plus lisses. En principe, il semble comme si on a à résoudre une équation de valeur propre généralisée pourrait augmenter le coût informatique du calcul. Les éléments de matrice de l'opérateur de recouvrement (2.101), cependant, ont la même forme que ceux de

l'opérateur pseudopotentiel non-local (2.95), et les deux peuvent être pris ensemble sans encourir aucune dépense informatique significative supplémentaire.

Dans ce schéma, même si les fonctions d'onde pseudo et tous électrons sont identiques au-delà de rayon de coupure, la charge incluse dans la région pseudisée est différente. Puisque dans un calcul self-consistent de type Kohn-Sham, le potentiel dépend de la densité de charge si la densité de charge de valence est définie seulement par la pseudofonction d'onde, alors le manque de charge dans la région pseudisée rendra le potentiel de Kohn-Sham incorrect. Ceci peut être pris en considération en écrivant la densité de charge de valence comme

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \sum_n |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 + \sum_l \sum_{i,j} \rho_{ij}^l Q_{ij}^l(\mathbf{r}) \quad (2.106)$$

où la première somme porte sur les états occupés,

$$\rho_{ij}^l = \sum_n \sum_{m=-l}^l \langle \beta_i^{lm} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \beta_j^{lm} \rangle \quad (2.107)$$

$$\text{et } Q_{ij}^l(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{AE}}^{ilm*}(\mathbf{r}) \Phi_{\text{AE}}^{jlm}(\mathbf{r}) - \Phi_{\text{PP}}^{ilm*}(\mathbf{r}) \Phi_{\text{PP}}^{jlm}(\mathbf{r}). \quad (2.108)$$

Intégrant cette densité, on trouve

$$\begin{aligned} \int \rho_v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} &= \sum_n \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle + \sum_n \sum_l \sum_{i,j} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l \langle \varphi_n | \beta_j^{lm} \rangle \langle \beta_i^{lm} | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_n \langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_n \rangle. \end{aligned} \quad (2.109)$$

Si les solutions du problème autocohérent de valeurs propres généralisées, sont normalisées selon $\langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$, alors la densité de charge $\rho_v(\mathbf{r})$ s'intègre exactement au nombre d'électrons de valence dans le système. Les fonctions $Q_{ij}^l(\mathbf{r})$ sont un sous-produit de la procédure de génération de pseudopotentiel, et sont calculés une fois pour toutes de la même manière que les pseudopotentiels. Les quantités ρ_{ij}^l représentent une sorte de matrice de densité, qui dépend des orbitales auto-cohérentes.

L'équation séculaire auto-cohérente retenir la même forme aux valeurs propres généralisées (2.104), où le potentiel local inclut les contributions usuelles de l'interaction électron-électron de Hartree et l'échange-corrélation $V_{\text{loc}}[\rho,(\mathbf{r})] = V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho_v(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[\rho_v(\mathbf{r})]$. En outre, en

raison de la non-localité de l'opérateur de recouvrement \hat{S} , il y a aussi une contribution de ces deux termes pour la partie non-locale du potentiel, dont les éléments de la matrice deviennent

$$\bar{D}_{ij}^l = D_{ij}^l + \int \{V_H[\rho_v(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho_v(\mathbf{r})]\} Q_{ij}^l(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.110)$$

L'équation séculaire est obtenue par la minimisation de la fonctionnelle d'énergie avec le terme de pseudopotentiel non-local modifié, en conservant la contrainte de normalisation généralisée. Très intéressant, selon le deuxième terme de (2.110), la contribution de pseudopotentiel non-local dépend autocohérent de la densité de charge, s'adaptant elle-même aux changements dans la configuration de charge dues à l'environnement. Cette fonction est censée améliorer la transférabilité au-dessus des pseudopotentiels à normes conservées, non-polarisables.

Les quantités $Q_{ij}^l(\mathbf{r})$ qui représentent la densité de charge de valence manquante dans la région pseudisée peuvent être des fonctions assez raides et, dans l'esprit de NLCC, ils doivent être pseudisée au-dessous d'un certain petit rayon de coupure R_{cc} . Dans des applications à l'état solide, toutes les sommes sur les états dans les expressions ci-dessus doivent être complétées avec des sommes sur les points-k dans la zone de Brillouin.

Une importante particularité de ce pseudopotentiel est le fait que comme les procédés d'itérations sont auto-cohérents, la contribution de l'augmentation de charge à l'intérieur de la sphère change avec les fonctions d'onde. Cette charge contribue au potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham. Comme cette contribution est décrite comme étant une partie du pseudopotentiel, on peut estimer que le pseudopotentiel se développe durant le calcul. Dans tous les cas, l'évolution de l'augmentation de la charge et sa contribution au potentiel permettent de grandes valeurs de r_c (donnant des pseudopotentiels très lisses) qui seront utilisées dans la construction de Vanderbilt, sans sacrifier l'exactitude du calcul [2].

Les conditions suivantes sont satisfaites dans ce formalisme :

- ✓ Les valeurs propres pseudo sont égales à celles de tous électrons, et les orbitales correspondantes correspondent exactement à l'extérieur des rayons de cœur.
- ✓ Les propriétés de diffusion sont correctes à chaque énergie de référence. Ainsi, la transférabilité peut être systématiquement améliorée en augmentant le nombre de ces énergies.
- ✓ La densité de charge de valence est précisément égale à la densité de valence tous électrons dans la configuration de référence.

2.5. Détails de calculs

2.5.1. Description du Code de calcul

L'ensemble des résultats de calculs que nous allons présenter dans la suite de ce manuscrit sont obtenus en employant un code de calcul *ab-initio* connue sous le nom de "CASTEP" (Cambridge Sequential Total Energy Package). Le code CASTEP, développé à l'origine en 1988 par Payne et *al* [27,46,47], emploie le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité plus les pseudopotentiels à ondes planes pour calculer l'énergie totale et ainsi les différentes propriétés physico-chimiques d'un système donné.

Le potentiel électron-ion est décrit au moyen des pseudopotentiels *ab initio* avec les deux formulations ; pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultrasoft (ultrasoft). Des procédures de minimisation directe de l'énergie sont utilisées pour obtenir d'une manière auto-cohérente, les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur \mathbf{G} appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points- \mathbf{k} car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points- \mathbf{k} .

CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [29]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points- \mathbf{k} de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

2.5.2. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP

Deux algorithmes SCF (Self-consistent field) sont implémentés dans le code CASTEP pour déterminer l'état fondamental électronique d'un système donné : Density Mixing (DM) [48] et EDFT [49]. L'algorithme DM est généralement plus rapide, mais ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence.

L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour le système à étudier.

Dans l'algorithme DM, la somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le potentiel fixe au lieu de la minimisation autocohérente de l'énergie totale. La nouvelle densité électronique obtenue à la fin de la minimisation (ρ_{out}) est combinée avec la densité initiale (ρ_{in}) et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Dans ce schéma, CASTEP supporte quatre méthodes de mixture : mixture linéaire (linear mixing), mixture de Kerker (Kerker mixing), mixture de Broyden (Broyden mixing), et mixture de Pulay (Pulay mixing), dans l'ordre croissant de robustesse. L'approche basée sur le gradient conjugué (conjugate gradient-based approach) est utilisée pour minimiser la somme des valeurs propres.

Le code CASTEP supporte également un schéma plus traditionnel pour la relaxation électronique (All bands/EDFT), impliquant la minimisation de l'énergie totale. Les fonctions d'onde électroniques sont projetées en utilisant un jeu de base d'ondes planes et les coefficients d'expansion sont variés de façon à minimiser l'énergie totale. Cette minimisation est effectuée en utilisant une méthode de toutes bandes (all-bands) qui permet la mise à jour simultanée de toutes les fonctions d'onde. Le schéma utilise une technique de gradients conjuguée préconditionné [27].

Le principal avantage de la méthode *density-mixing* est sa robustesse pour les systèmes métalliques, en particulier pour les surfaces métalliques. La technique de minimisation traditionnelle de l'énergie totale pourrait devenir instable dans un système métallique avec la cellule allongée dans une dimension, qui est la configuration typique pour les calculs de supercellule sur les surfaces. La technique *density-mixing* converge aussi bien pour les cas isolants et les cas métalliques, et offre au moins un facteur de trois dans l'augmentation de la vitesse pour les isolants de taille moyenne.

2.5.3. L'optimisation de la géométrie d'équilibre

Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière auto-cohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon) [50], à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte

externe telle que la pression hydrostatique. L'approche consiste à évaluer la matrice Hessienne de l'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis. La minimisation s'effectue de façon telle que le minimum global d'énergie soit atteint. L'optimisation de géométrie est une procédure indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système.

2.5.4. Structure de bandes et densité d'états

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière du cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (energy band gap), i.e., la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure.

Pour explorer la structure de bandes électroniques d'un tel matériau, on doit d'abord effectuer un calcul d'énergie à un point (single-point energy calculation) afin de déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres correspondantes. Ces valeurs propres sont calculées en considérant un nombre élevé de points- \mathbf{k} suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, et les résultats obtenus peuvent être ainsi utilisés pour générer les diagrammes de structure de bandes d'énergie et de densité d'états électroniques.

La densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique. Les caractéristiques telles que la largeur de la bande de valence et le gap d'énergie dans les isolants sont utiles pour interpréter qualitativement les données spectroscopiques expérimentales. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique produite, par exemple, par une contrainte externe telle que la pression.

La densité d'états électroniques totale (TDOS, pour *Total Density of States*) et la densité présente sous forme d'un histogramme, le nombre d'états monoélectronique est en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [51,

52] qui sont réalisées par la projection des orbitales mono électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille [53]. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (*s*, *p*, *d*, ou *f*) des atomes constitutifs du système.

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande *n*, la densité d'états est définie :

$$N_n(E) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(E - E_n(\mathbf{k})), \quad (4.111)$$

où $N_n(E)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité d'états est basée sur le fait que le $N_n(E)dE$ est proportionnelle au nombre de vecteurs d'ondes permis dans la $n^{\text{ième}}$ bande dans la fenêtre d'énergie de E à $(E + dE)$. La densité d'états totale, $N(E)$, est obtenue par sommation sur toutes les bandes. L'intégrale de $N(E)$ de moins l'infini jusqu'au niveau de Fermi donne le nombre total d'électrons dans la maille unitaire.

Le code CASTEP utilise un schéma d'interpolation linéaire simplifié développé par Ackland [54]. Cette méthode est basée sur une interpolation linéaire dans des parallélépipèdes formés par les points de jeu de Monkhorst-pack, suivie par l'échantillonnage d'histogramme de l'ensemble résultant des énergies de bandes.

2.5.5. Calcul des charges

Le calcul des charges atomiques et des éventuels transferts de charge est une donnée très utile en chimie. Ces dernières n'étant pas observables dans les molécules et les solides, elles ne sont pas données de façon explicite comme résultant d'un calcul de chimie quantique. Avec l'utilisation de bases de projection, le calcul des charges se fait généralement par une analyse de la population électronique dite de Mulliken [55]. Cependant cette analyse n'est pas applicable lors de l'utilisation d'ondes planes ; en raison de la nature délocalisée des états de base, elle ne fournit aucune information concernant la localisation des électrons dans le système (les fonctions d'ondes ne sont pas associées à un atome en particulier). Dans le code CASTEP, l'analyse de la population de Mulliken est effectuée en utilisant une projection des états ondes planes sur une base localisée en utilisant une technique décrite par Sanchez-Portail et *al.* (1995) [56]. L'analyse de la population des états projetés résultante est ensuite effectuée

en utilisant le formalisme de Mulliken. Cette technique est largement utilisée dans l'analyse des calculs de structure électronique réalisées avec des jeux de base LCAO.

2.5.6. Calcul des paramètres optiques

L'étude des paramètres optiques d'un solide est importante dans la recherche de base, les applications industrielles, le domaine d'optoélectronique et les dispositifs photoniques. [57] À partir de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, les autres paramètres optiques sont faciles à les identifier. La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ est calculée à l'aide des règles de sélection par le moment des éléments de la matrice entre les fonctions d'onde occupées et inoccupées. Concernant la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ qui peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig. [58]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.112)$$

P : représente la valeur principale.

Il existe deux contributions de la fonction diélectrique concernant le type de la transition soit inter-bande ou bien intra-bande. Le dernier est important uniquement pour le cas des métaux et l'autre tenir en compte les transitions directes et les transitions indirectes. Dans notre cas en négligeant les transitions indirectes qui tiennent en compte la diffusion des phonons qui a une faible contribution dans $\varepsilon(\omega)$ [59]. Les autres constantes optiques telles que : l'indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient d'extinction $k(\omega)$, coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, le spectre de la fonction de la perte optique $L(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$ sont calculés à partir de la valeur de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

2.5.7. Méthode de calcul des constantes élastiques

Les méthodes pratiques de détermination des coefficients d'élasticité à partir des calculs de premiers principes fixent généralement soit la contrainte (stress) ou la déformation (strain) à une valeur finie, optimisent tous les paramètres libres de la structure, et calculent l'autre propriété (la déformation ou la contrainte, respectivement). Avec un choix judicieux de la déformation appliquée, les coefficients élastiques peuvent alors être déterminés. L'application d'une déformation homogène donnée (strain) et le calcul de la contrainte en résultant nécessite

beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les positions ioniques exigent l'optimisation. C'est la méthode implémentée dans le code CASTEP (finite strain method). Il y a d'autres méthodes plus sophistiquées pour le calcul des constantes élastiques à partir des calculs de la DFT (par exemple, basé sur la méthode de la réponse linéaire), mais elles impliquent des changements significatifs apportés au code DFT lui-même, plutôt que d'utiliser l'output d'un calcul standard DFT pour une cellule unitaire déformée.

2.5.8. Calcul des propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des matériaux considérés dans cette thèse ont été calculés en employant le programme de calcul appelé GIBBS élaboré par Blanco et ses collaborateurs [60,61]. Le point de départ d'un calcul de propriétés thermodynamiques moyennant GIBBS est un tableau de data énergie totale du système en fonction du volume $E(V)$. L'effet thermique peut être ensuite introduit dans les calculs via l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz A_{vib} qui se présente dans l'expression de l'énergie de Gibbs $G^*(V; P, T)$ définie comme suivant :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V; T) \quad (2.113)$$

Cette énergie est une fonction de volume, pression et température ($V; P, T$) uniquement.

L'énergie vibrationnelle A_{vib} est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en termes de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelle) $g(\omega)$:

$$A_{\text{vib}}(V; T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega. \quad (2.114)$$

L'étape suivante consiste à utiliser le modèle de Debye pour la densité d'états des phonons pour écrire la contribution vibrationnelle A_{vib} comme [61]

$$A_{\text{vib}}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right], \quad (2.115)$$

où $D(\theta/T)$ est l'intégrale de Debye définie par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (2.116)$$

Θ est la température de Debye, n est le nombre d'atomes par formula unit (par molécule).

Pour un solide isotrope la température de Debye s'exprime comme suit [60] :

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}, \quad (2.117)$$

où M est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique défini par l'équation :

$$B_s = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right), \quad (2.118)$$

et $f(\sigma)$ est donnée par

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{2/3} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (2.119)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir la situation d'équilibre (P, T) en minimisant (4.6) par rapport à V ou de façon équivalente, en résolvant

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (2.120)$$

De cette manière, le volume $V_{opt}(P, T)$ qui minimise G^* donne tous deux l'équation d'états thermique $V(P, T) = V_{opt}(P, T)$ et le potentiel chimique $\mu(P, T) = G^*(V_{opt}(P, T); P, T)$.

Le module de compressibilité isotherme est défini par l'expression

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (2.121)$$

dans laquelle V est le volume d'équilibre. $B_T(P, T)$ peut être également exprimer comme suivant [60] :

$$B_T(P, T) = \left[V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \right]_{V_{opt}(P, T)}, \quad (2.122)$$

Pour simplifier le processus de minimisation/dérivation impliqué dans les équations (2.121) et (2.122), il est nécessaire d'ajuster les valeurs numériques de $G^*(V; P, T)$ et $E(V)$ à une fonction analytique appropriée¹⁸.

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et une température données a été obtenu, d'autres propriétés thermodynamiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermodynamiques appropriées. Par exemple, l'énergie de vibration interne (U_{vib}), la capacité thermique ($C_{V, \text{vib}}$), et l'entropie (S_{vib}) dans le modèle quasi-harmonique de Debye s'expriment comme suit :

$$U_{\text{vib}} = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right]. \quad (2.123)$$

$$C_{V, \text{vib}} = 3nk_B \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right]. \quad (2.124)$$

Une autre propriété pertinente est le paramètre de Grüneisen, définie comme

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V}. \quad (2.125)$$

La dilatation thermique (α), la capacité thermique à pression constante ($C_{P, \text{vib}}$), et le module de compressibilité adiabatique sont données par :

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V, \text{vib}}}{B_T V}, \quad (2.126)$$

$$C_{P, \text{vib}} = C_{V, \text{vib}} (1 + \alpha \gamma T), \quad (2.127)$$

$$B_s = B_T (1 + \alpha \gamma T). \quad (2.128)$$

2.5.9. Paramètres de calculs

Nous avons sélectionné l'expression du terme d'échange-corrélation F_{XC} qui inclut une correction de l'approximation de gradient généralisé GGA (PBE) Perdew, Berke et Erenzehof

¹⁸ La technique de minimisation/dérivation, i.e., la procédure de lissage des fonctions G^* et E considérée dans le programme GIBBS est bien décrite dans les références [60,61].

[22], L'approximation de la densité local LDA (CA-PZ) Ceperley, Alder et Perdew et Zunger [11] pour le cas des composés SnMg_2O_4 et SnZn_2O_4 .

En ce qui concerne les deux composés CaCu_2Si_2 et SrCu_2Si_2 , on a utilisé une correction de gradient généralisé Wu et Cohen GGA(WC) [62].

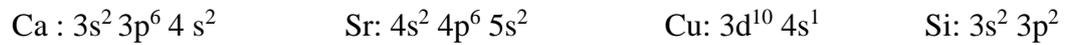
Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément les pseudopotentiels ultradoux de Vanderbilt extraits de la bibliothèque de Materials Studio.

Les états de valence considérés au cours de nos calculs constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit :

- Pour le système SnX_2O_4 (X= Mg et Zn) :



- Pour le système XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr) :



Dans un calcul de premier principe, on se base sur deux points : la taille de la base d'ondes planes par le choix de l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$ et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par le choix de nombre de points-k dans l'espace du réseau réciproque. Ce dernier paramètre dépend fortement de la taille ainsi que la symétrie de la structure que nous voulons calculer. Il est important de noter que l'utilisation des pseudopotentiels ultradoux permet de réduire l'énergie de coupure utilisée pour obtenir des bons résultats. Puisque nos matériaux possèdent des paramètres structuraux proches pour les deux cubiques SnX_2O_4 (X= Mg et Zn) et les deux tétragonaux XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr). Dans ce travail, nous avons utilisé les mêmes critères, d'énergie de coupure et nombre de points-k pour chaque système à étudier. Les tests de convergences que nous avons effectués nous ont conduits à choisir une énergie de coupure de 380 eV pour SnX_2O_4 (X= Mg et Zn) et de 410 eV pour XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr). L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé en utilisant 30 points-k dans la partie irréductible et de 10 point-k pour XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr) , qui correspondant à l'ensemble points de Monkhorst-Pack $5 \times 5 \times 5$ et $8 \times 8 \times 5$ pour SnX_2O_4 (X= Mg et Zn) et XCu_2Si_2 (X= Ca et Sr) respectivement . Concernant le calcul des propriétés optiques pour le SnX_2O_4 (X= Mg et Zn), Qui sont calculées avec une densité de maillage de $12 \times 12 \times 12$ équivalent à 56 points-k.

Références bibliographiques

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457.
- [2] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press UK, 2006).
- [3] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [4] E. Fermi. *Z. Phys*, 48: i 3 (1928).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [6] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [7] P.A.M. DIRAC, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [8] U. Van Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [9] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [10] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [11] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [12] M. Gell-Mann and K.A. Brueckner, *Phys. Rev.* 106 (1957) 364.
- [13] R. N. Schmid, E. Engel and R. M. Dreizler, *in Application of Implicit Density Functional Theory to 3rd Transition Metals Monoxides Dimension*, (NIC series, Vol. 9, 2002) p213.
- [14] V.I. Anisimov, J. Zaanen and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [15] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 1988.
- [16] M. Filatov and W. Thiel, *Mol. Phys.* 91 (1997) 847
- [17] J.P. Perdew, *dans Electronic Structure of Solids*, Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [18] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy. *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 6264.
- [19] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 4524.
- [20] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822.
- [21] D. J. Lacks et R. G. Gordon, *Phys. Rev. A*, 47 (1993) 4681.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [23] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [24] R. Colle and O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta*, 37 (1975) 329.
- [25] David J. Singh and Lars Nordstrom, *Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Springer Science, New York, USA 2006).
- [26] F. Bloch. *Z. Phys*, 59 (1929) 208.
- [27] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos , *Reviews of Mod. Phy*, 64 (4)1992

- [28] A. Zunger, J. Ihm and M.L. Cohen, *Journal of Physics*. C 12 (1979) 4409.
- [29] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [30] R.A. Evarestov and V.P. Smirno. *Phys. Status Solidi*, 119 (1983) 9.
- [31] D.J. Chadi and M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747.
- [32] J.D. Joannopoulos and M.L. Cohen. *J. Phys. C* 6 (1973) 1572.
- [33] E. Fermi, *I. Nuovo, Comment* 11 (1934) 157.
- [34] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 61.
- [35] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
- [36] L. Kleinman and J.C. Phillips, *Phys. Rev.* 118 (1960). 1153.
- [37] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [38] W.C. Topp and J.J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7, 1295 (1973)
- [39] A. Zunger and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 18, 5449 (1978)
- [40] D.R. Hamman, M. Schuler, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [41] G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schluter, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [42] G.P Kerker, *J. Phys. C* 13 (1980) L189.
- [43] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
- [44] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev B* 43 (1991) 8861.
- [45] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [46] C.J. Stewart, M.D. Segall, C.J. Pickard , J.P. Hasnipm, M.J. Probert , K. Refson and M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [47] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M.C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [48] G.Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.
- [49] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.4
- [50] T.H. Fischer, J. Almlof, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9768.
- [51] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, and M.C. Payne, *Phys. Rev, B* 54 (1996) 16317.
- [52] M.D. Segall, *Mol. Phys.* 89 (1996) 571.
- [53] D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J.L. Soler, *Solid State Comm.* 95 (1995) 685.
- [54] G.J. Ackland, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2233.
- [55] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- [56] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler, *Solid State Commun.* 95 (1995) 685.
- [57] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comp.Phy. Communi*, 175 (2006) 1.

- [58] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York and London.(1972).
- [59] N.V. Smith, Phys. Rev. B 3 (1971) 1862.
- [60] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comp. Phys. Communi. 158 (2004) 57.
- [61] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Molec. Struct (Theochem) 368 (1996) 245.
- [62] Z. Wu, R.E. Cohen. Phys. Rev B. 73 (2006) 235116.