

*République Algérienne Démocratique et populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

**UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



# **MEMOIRE**

**Présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

## **MASTER**

**Spécialité : PHYSIQUE**

**Option : Physique des matériaux**

**Par**

**MEBKHOUT OMAR**

*Sur le thème*

**Etude des propriétés structurale, électronique et  
élastique du dinitrure de silicium  $SiN_2$  dans la phase pyrite**

Soutenu le : 22/ 06 /2014 devant les jurys composé de

|                      |                            |                     |              |
|----------------------|----------------------------|---------------------|--------------|
| M .Kadda AMARA       | Maître de conférences « B» | Université de Saïda | Président    |
| M. Mostafa ZEMOULI   | Maître assistant «A»       | Université de Saïda | Rapporteur   |
| M. Mohammed ELKEURTI | Maître de conférences «A»  | Université de Saïda | Examineur    |
| M.Mourad CHEHROURI   | Maître de conférence « B»  | Université de Saïda | Examineur    |
| M. Fatiha SADAoui    | Doctorante                 | Université de Saïda | Examinatrice |

**Année université 2013 - 2014**

*A la mémoire de mon cher père Allah yerhmo.*

*A ma mère Allah yahfadha*

*A mon frère boufaldja*

*A mes sœurs Rihab , widad ,Hanane, Sabrine et Soltana*

*A ma femme qui n'a ménagé aucun  
effort pour la réussite de ce travail*

*A mon fils m'hamed Allah yahfdo*

*À tous mes Amis*

# Remerciements

*Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.*

*Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etudes **Physico-chimiques** à l'université Tahar Moulay de Saïda.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Mostefa ZEMOULI** pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de ma formation et au cours de l'élaboration de ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur **Kadda AMARA**, Maître de conférences à l'Université de Saïda, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.*

*Je remercie sincèrement **Mr .Mohammed ELKEURTI** Maître de conférences à l'université de Saïda, **Mr. Mourad CHEHROURI** Maître de conférences à l'université de Saïda et M<sup>elle</sup> **Fatiha SAADAoui**, Doctorante université de Saïda d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Mr .Boudali**, Chef département de la Physique à l'université de Saïda.*

*Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements du fond du cœur à ma famille surtout ma mère qui n'a ménagé aucun effort pour être de tous le temps à mes côtés le long de ses années, ma femme et ma sœur Rihab sans oublier les chères sœurs widad, Soltana ,Sabrine , Hanane, et à tous les éléments de notre promotion surtout mes amis Belfodile et Merbouh et à toutes les personnes qui m'ont aidé de prêt ou de loin pour la réussite de ce travail.*

*L'attribution d'une réalité physique quelconque aux calculs de l'histoire passée de l'électron est pure affaire de goût.*

*Werner Heisenberg*

*La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.*

*Albert Einstein*

## SOMMAIRE

|   |    |
|---|----|
| <b>Introduction</b> .....   | 1  |
| <b>I. La théorie de la fonctionnelle de densité</b>   |    |
| <b>I.1.</b> Equation de Schrödinger à un électron.....  | 4  |
| <b>I.2.</b> Hamiltonien exact du cristal.....   | 4  |
| <b>II-2</b> Equation de Schrödinger on utilisant $H_{\text{total}}$ .....   | 4  |
| <b>II-3</b> L'approximation de Born-Oppenheimer.....  | 6  |
| <b>II-4</b> La méthode Hartree- Fock.....   | 8  |
| <b>I-</b> La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....   | 12 |
| <b>III-1</b> Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....  | 12 |
| <b>III-2</b> Les équations de Kohn-Sham.....  | 17 |
| <b>III-2-1</b> L'approximation transformation du système réelinteractif en un système<br>fictif non interactif..... | 19 |
| <b>III-3</b> La fonctionnelle d'échange-corrélation.....  | 22 |
| <b>III-3-1</b> Les effets d'échange et de corrélation électronique.....   | 23 |
| <b>III-3-2</b> La notion de trou d'échange-corrélation.....   | 25 |
| <b>III-3-3</b> La fonctionnelle LDA.....  | 28 |
| <b>III-3-4</b> les fonctionnelles GGA, meta-GA.....   | 31 |
| <b>II-</b> Référence.....   | 35 |
| ..  |    |
| <b>Chapitre II : La Méthode (pseudo potentiel)</b>  |    |
| <b>I-</b> Introduction.....   | 38 |
| <b>II-</b> Méthodologie.....  | 39 |
| <b>III-</b> Conditions sur la pseudofonction.....   | 39 |
| <b>IV-</b> La méthode des pseudo-potentiels (P.M).....  | 40 |
| <b>IV-1</b> Formalisme mathématique.....  | 41 |
| <b>IV-2</b> Les modèles des pseudo-potentiels.....  | 43 |
| <b>IV-2-1</b> Le modèle local .....   | 43 |
| <b>IV-2-2</b> Le modèle non local .....   | 44 |
| <b>IV-2-3</b> Modèle de Gauss.....  | 47 |
| <b>V-</b> Référence.....  | 49 |

Chapitre III : la propriété structurale, électronique, et élastique

|                |  |    |
|----------------|--|----|
| <b>III-1</b>   | La structure pyrite .....                      | 50 |
| <b>III-2</b>   | Les propriétés structurale et élastiques ..... | 51 |
| <b>III-3</b>   | Structure électronique .....                   | 55 |
| <b>III-3-1</b> | Structure des bandes .....                     | 55 |
| <b>III-3-2</b> | Densité des états .....                        | 56 |
| <b>II-4</b>    | références.....                                | 59 |
| <b>III-4</b>   | conclusion .....                               | 60 |

Liste des tables :

|             |       |    |
|-------------|-------|----|
| Table III.1 | ..... | 53 |
|-------------|-------|----|

## Liste des figures

|                |       |    |
|----------------|-------|----|
| Figure I       | ..... | 20 |
| Figure II.1    | ..... | 46 |
| Figure II.2    | ..... | 47 |
| Figure II.3    | ..... | 49 |
| Figure III.1   | ..... | 50 |
| Figure III.2   | ..... | 56 |
| Figure III.3.a | ..... | 57 |
| Figure III.3.c | ..... | 57 |



# Introduction

La physique du solide a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, notamment de leurs propriétés électroniques et optiques. Le développement des matériaux en générale, a toutefois considérablement progressé durant le dernier siècle depuis que les scientifiques ont découvert la relation entre la structure élémentaire de la matière et ses propriétés. La science des matériaux a permis de modéliser des milliers des matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion.

les nitrures d'éléments group 14 comme C, Si, Ge, Sn et Pb. peuvent former des matériaux très intéressants et des découvertes intéressantes ont été faites, telles que la prédiction et la préparation de  $CN_x$ ,  $SiN_x$ , et Composés de  $GeN_x$  et phases cristallines, ils doivent posséder des propriétés mécaniques, optiques et électriques analogues au diamant .

Dans la haute pression (HP) et à haute température (HT) des expériences visant à la préparation d'un  $C_3N_4$  en phase cristalline qui conduit à la découverte d'une haute densité de la phase spinelle de  $Si_3N_4$  ( $\gamma - Si_3N_4$ ). Les études menées sur les  $SiN_x$  amorphes et des groupes  $SiN_2$  montrent que  $CN_2$  et  $SiN_2$  représentent la limite supérieure de x dans les ultra-durs avec un gap large ,  $CN_x$  et  $SiN_x$  des matières qui contiennent habituellement liaisons N-N . Wehrich et al ont supposé les dinitrures comme le  $CN_2$ ,  $SiN_2$ , et  $GeN_2$  en Structure cubique de pyrite ; et les propriétés structurales et électroniques ont été étudiées à l'aide des principes premiers calculs ab-initio .

Dans ce travail, nous utilisons les principes de **DFT** pour les propriétés électroniques, structurales et élastiques de

$SiN_2$ . la Dureté intrinsèque calculée Pour le  $SiN_2$  dans la structure pyrite cubique, est supérieure à 45 GPa, ce qui suggère qu'il est un matériau super-dur.

Ce travail est présenté en trois chapitres.

- La première sera consacrée à la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) et les méthodes de calculs utilisées,.
- La deuxième en l'occurrence du pseudo-potentiel qui a été utiliser dans l'usage de programme CASTEP
- La dernière partie est dédiée à l'exposé des résultats et leur discussion Y compris les propriétés structurales, électroniques et élastiques de notre matériau . .
- En dernier lieu, une conclusion générale

# Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle  
de densité

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

C'est une équation très complexe dont les solutions exactes sont impossibles à trouver. Nous sommes ainsi obligés de trouver des solutions approchées, ce qui implique l'utilisation d'approximations.

Il existe deux voies d'approximation :

- Imposer une forme de solutions approchée des fonctions d'ondes « techniques de Hartree-Fock » en l'approchant par une Slater (déterminant de Slater) ou par une Gaussienne.
- Approximer l'équation elle-même par une forme qu'on peut résoudre, donc jouer sur l'équation de Schrödinger « les autres techniques ab initio », en imposant un modèle du Hamiltonien.

On entend par méthodes ab-initio un certain nombre de techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'un ensemble d'atomes a priori quelconque. Ces techniques trouvent un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux du fait de l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques dans ces trente dernières années.

Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi-empiriques les calculs ab-initio ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Cela ne veut pas dire pour autant que ces méthodes sont

rigoureusement exactes : elles reposent en effet sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas.

Pour l'efficacité technique, on est aujourd'hui capable de traiter avec des stations de travail quelques dizaines d'atomes, ce chiffre pouvant augmenter à quelques centaines voire le millier en utilisant des codes performants sur de machines massivement parallèles.

## I.1. Equation de Schrödinger à un électron

### I-1.1. Hamiltonien exact du cristal

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{I-2})$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,

$V_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

$V_{ne}$ , l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

$V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

$T_e$  l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (1.1) avec  $H_{total}$  conduit à la résolution d'un problème à N corps.

### I-1.2. Equation de Schrödinger En utilisant $H_{total}$ :

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925, appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\psi = \left\{ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{I,l} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right\} \psi = E\psi \quad (\text{I.3})$$

où  $H$  est l'hamiltonien moléculaire et  $\psi$  la fonction d'onde. Les deux premiers termes du hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des  $N$  électrons (indexés  $i$ ) et des  $A$  noyaux atomiques (indexés  $I$ ). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes, leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante.

Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons.

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad , \quad V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad V_{ne} = \sum_{I,l} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (\text{I-4})$$

$$, T_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad , \quad T_n = - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2$$

Et d'après Born-Oppenheimer, les mouvements électronique et nucléaire sont découplés, et au sein du mouvement nucléaire les mouvements de rotation et de vibration le sont également :

$$E = E_{\text{electronique}} + E_{\text{vibration}} \quad (\text{I.5})$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$T_n = -\sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \quad \text{est négligeable} \quad \text{et} \quad V_{nn} = \sum_i^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} = C^{te} \quad (\text{I-6})$$

### I-1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'objectif commun à toutes les techniques *ab initio* est de résoudre l'équation du système comprenant  $N_a$  atomes et  $N_e$  électrons. Il s'agit d'un problème à  $N$  corps qui comme nous l'avons indiqué, n'est résolu que moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique. Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Ainsi les électrons se trouvent à tout instant dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux. Du point de vue mathématique, en considérant le hamiltonien non relativiste des  $N_a$  atomes et  $N_e$  électrons on a, en unité atomiques :

$$\left( \hbar = m_e = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0} = 1 \quad \text{et} \quad T_{electron} = -\frac{1}{2}\Delta \quad \text{et} \quad T_{noyau} = \frac{m}{2M}\Delta \right) \quad (\text{I-7})$$

$$H_t = \sum_{\alpha} -\frac{m}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \sum_j -\frac{1}{2}\Delta_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \sum_{j,\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_j - \vec{R}_{\alpha}|}$$

$m$ : la masse de l'électron, et  $M_{\alpha}$ : la masse du noyau  $\alpha$ .

$$H_n = \sum_{\alpha} -\frac{m}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}$$

et

$$H_e = \sum_j -\frac{1}{2}\Delta_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{j,\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_j - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I-8})$$

Et Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer la fonction d'onde totale du système  $\psi(r_j, R_{\alpha}) = \psi_e(r_j, R_{\alpha}) \cdot \psi_n(R_{\alpha})$  est une solution de l'équation aux valeurs propres :

$$(H_n + H_e)\psi_e(r_j, R_\alpha) \cdot \psi_n(R_\alpha) = E \psi_e(r_j, R_\alpha) \cdot \psi_n(R_\alpha) \quad (\text{I-9})$$

Pour déterminer les états électroniques à un instant donné, nous considérons que, dans l'expression du hamiltonien électronique, les positions  $R_\alpha$ , bien que dépendant du temps, sont des paramètres fixes. Les états électroniques sont alors solutions de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$H_e \psi_e(r_j, R_\alpha) = E_e(R_\alpha) \psi_e(r_j, R_\alpha) \quad (\text{I-10})$$

On obtient :

$$H_n \psi_e(r_j, R_\alpha) \cdot \psi_n(R_\alpha) = (E - E_e(R_\alpha)) \psi_e(r_j, R_\alpha) \cdot \psi_n(R_\alpha) \quad (\text{I-11})$$

En tenant compte de la définition (2) d'hamiltonien  $H_n$ , en multipliant par  $\psi_e^{-1}$  à gauche et en sommant sur tout l'espace des positions électroniques, il vient :

$$[H_n + W(R_\alpha) + W'(R_\alpha)]\psi_n(R_\alpha) = (E - E_e(R_\alpha)) \psi_n(R_\alpha) \quad (\text{I-12})$$

Où les termes  $W$  et  $W'$  peuvent être considérés comme négligeables et donc l'équation de Schrödinger associée au mouvement des noyaux se résume à :

$$H_n \psi_n(R_\alpha) = (E - E_e(R_\alpha)) \psi_n(R_\alpha) \quad (\text{I-13})$$

Qui peut se ramener à l'équation d'un oscillateur harmonique et permet donc de déterminer l'énergie associée à la vibration des noyaux sur les sites cristallographiques  $R_\alpha$ .

Ainsi l'énergie totale du solide est en principe donnée par:



$$E = E_e(R_\alpha) + E_{vibration} \quad (\text{I-14})$$

Ainsi, l'énergie électronique  $E_e(R_\alpha)$  apparaît comme l'énergie d'interaction effective entre les noyaux. C'est justement ce terme qui est déterminé par les méthodes ab-initio.

### I-1.4 La méthode Hartree- Fock :

L'énergie d'interaction noyaux – noyaux (considérés comme fixes) est maintenant une constante  $E_Z$  que l'on peut omettre dans l'écriture du hamiltonien électronique en invoquant par exemple un choix particulier de l'origine des énergies. Le hamiltonien électroniques reste encore fonction d'un grand nombre de particules (le nombre d'électrons)

$$H_e = \sum_j -\frac{1}{2} \Delta_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{j,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_j - \vec{R}_\alpha|} = \sum_j (T_j + V_0(j)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(i,j) \quad (\text{I-15})$$

$T_j$ : énergie cinétique du jème électron.

$V_c(j)$  : énergie d'interaction coulombienne du jème électron.

Il est donc composé des termes  $T_j$  et  $V_c(j)$  ne couplant pas les coordonnées des différents électrons et des termes  $V(i,j)$  correspondant aux interactions électrostatiques entre les différents électrons. Ces termes d'interactions indiquent que les mouvements électroniques sont interdépendants. Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations et donc de trouver une solution analytiquement.

On recherche donc une solution approchée par une méthode variationnelle dont le principe est le suivant.

Principe : toute fonction  $\psi$  pour laquelle le fonctionnel  $E(\psi) = \frac{\int \psi^* H \psi}{\int \psi^* \psi} d\tau$  est stationnaire, est une fonction propre de l'opérateur H pour la valeur propre stationnaire

correspondante. Historiquement, les premières méthodes utilisées surtout par les chimistes pour déterminer  $E_e(R)$  reposent sur l'approximation de Hartree-Fock. On exprime la fonction d'onde multiélectronique  $\psi$  comme un déterminant de Slater construit à partir de  $N_e$  fonctions d'onde mono électroniques  $\psi_i$  pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Ainsi (en supposant les positions des noyaux fixes ce qui permet de ne plus faire référence à leurs coordonnées) :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \Psi_1(x_1) & \Psi_2(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \Psi_1(x_2) & \Psi_2(x_2) & \dots & \Psi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(x_N) & \Psi_2(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I-16})$$

où:  $\psi_j(x) = \varphi_j(r_j)\alpha_j(\xi_j)$  avec  $\xi_j$  la variable de spin ( $\pm \frac{1}{2}$ )

et où les fonctions de spins sont orthonormées :  $\int \alpha^*(\xi_i)\alpha(\xi_j)d\tau = \delta(\xi_i \xi_j)$

En remplaçant la fonction et l'hamiltonien par leur expression, en tenant compte des conditions d'orthonormalisation de chaque fonction d'onde (fonction de spin comprise) on montre que l'énergie électronique peut s'écrire :

$$E_e = \sum_j \int \varphi_j^*(r) \left( -\frac{1}{2} \Delta_r + V_c(j) \right) \varphi_j(r) dr^3 + E_N + E_x \quad (\text{I-17})$$

Où l'on a posé :

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\psi_i^*(r)\psi_j^*(r')\psi_i(r)\psi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{I-18})$$

Et :  $E_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\xi_i, \xi_j) \int \frac{\psi_i^*(r)\psi_j^*(r')\psi_i(r)\psi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3$  (Intégrales d'échanges)

où :  $E_H$  et  $E_x$  représente l'énergie d'interaction électrostatique classique et l'énergie d'échange respectivement.

Pour s'assurer ensuite que  $\Psi$  correspond bien à l'état fondamental d'énergie minimum  $E_{\text{HF}}$  on procède à un calcul variationnel qui conduit à résoudre l'équation aux valeurs propres suivantes :

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi_j(r) + \left(V_c(r) + V^H(r) + V_j^x(r)\right)\varphi_j(r) = \varepsilon_j\varphi_j(r) \quad (\text{I-19})$$

Où l'on a introduit le potentiel coulombien crée sur l'électron  $\mathbf{j}$  par tous les autres électrons  $\mathbf{i}$  :

$$V^H(r) = \int \frac{\sum_i \psi_j^*(r')\psi_j(r')}{|r-r'|} dr'^3 \quad (\text{I-20})$$

Et le potentiel d'échange :

$$V_j^x(r) = \int \frac{n_j^x(r,r')}{|r-r'|} dr'^3 \quad (\text{I-21})$$

Avec la densité d'échange définie par :

$$n_j^x(r,r') = -\frac{\sum_i \delta(\xi_i, \xi_j) \varphi_i^*(r) \varphi_i(r') \psi_j^*(r) \varphi_j(r')}{\varphi_j^*(r) \varphi_j(r)} \quad (\text{I-22})$$

Enfin,  $V_c(r)$  représente l'énergie potentielle associée à l'interaction entre l'électron  $\mathbf{j}$  et les ions du système,  $V^H(r)$  l'énergie potentielle de l'électron  $\mathbf{j}$  placé dans le potentiel créé par tous les autres électrons et  $V_j^x(r)$  représente l'énergie d'échange d'origine purement quantique de l'électron  $\mathbf{j}$ . Pour obtenir l'énergie totale  $E_e$  nous multiplions l'expression (10) par  $\varphi_j^*$  et nous intégrons sur tous l'espace, ce qui conduit à :

$$\sum_j \int \varphi_j^* \left(T_j + V_c(j)\right) \varphi_j d\tau_j = \sum_j \varepsilon_j - 2E_H - 2E_x \quad (\text{I-23})$$

En substituant ce résultat dans l'expression de l'énergie totale (9), on obtient

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_x \quad (\text{I-24})$$

Auquel on ajoute  $E_Z$ , l'énergie d'interaction entre noyaux afin d'obtenir l'énergie du système. On voit donc que l'hamiltonien mono électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un « trou » d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe.

L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à  $N$  corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre le hamiltonien mono électronique de façon auto cohérente : à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante :

On postule une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie  $E_Z$  entre noyaux ainsi que le potentiel  $V_c(r)$  en tout point de l'espace.

On résout de façon cohérente les équations monoélectroniques :

- Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales  $\varphi_n(r)$  généralement construite à partir des orbitales atomiques ou d'ondes planes et l'on calcule, à l'aide de cette base, les potentiels d'interactions  $V_H(r)$  et  $V_X(r)$  que l'on introduit dans les équations monoélectroniques
- La résolution des équations monoélectroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions monoélectroniques à partir desquelles on réévalue les termes  $V_H(r)$  et  $V_X(r)$ .
- On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions monoélectroniques ainsi que les valeurs propres  $\varepsilon_n$  qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale. Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (8) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant  $\Psi$  comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

## **I.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité**

### **I.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn**

Dans le formalisme de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de  $3M$  (où  $M$  représente le nombre d'électrons du système – ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions. Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique,  $\rho(\vec{r})$ , est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn présentés ci-après.

### I.2.2 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn [2], en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe  $V_{ext}$  et la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow V_{ext}$ , permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième),

*L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :*

$$E = E [\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-26})$$

Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn. Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons,  $M$ , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable  $\hat{O}$

est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental :  $\hat{O} = \hat{O}[\rho(\vec{r})]$ . De ce fait, contrairement à la méthode Hartree Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la **DFT**, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de  $\rho(\vec{r})$  dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow |\psi[\rho(\vec{r})]\rangle \Rightarrow \hat{O}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[\rho(\vec{r})] \rangle \quad (\text{I-27})$$

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up ( $\uparrow$ ) et de la densité de spin down ( $\downarrow$ ) :

$$E = E [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] ; \quad O = O [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (\text{I-28})$$

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

$$E [\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I-29})$$

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

### I.2.3. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [2] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ( $\frac{\delta E(\psi)}{\delta \psi} = 0$ ) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :  $\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$  ou  $\rho_0(\vec{r})$  est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système. Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

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

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de :

$$E[\rho(\vec{r})]: \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{I-30})$$

en appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = M \quad (\text{I-31})$$

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

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \quad (\text{I-32})$$

La contrainte devient dans ce cas :  $G[\rho(\vec{r})] = 0$  et si l'on introduit une fonction auxiliaire  $A[\rho(\vec{r})]$  telle que :



$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-33})$$

où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\delta A[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} \delta \rho dr = 0 \quad (\text{I-34})$$

soit :

$$\delta \{E[\rho(\vec{r})] - \mu [\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M]\} = 0 \quad (\text{I-35})$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \right] \right\} \\ &= \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] \\ &= \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \end{aligned} \quad (\text{I-36})$$

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

$$\begin{aligned} \delta A[\rho] &= \int \left[ \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho dr &= \int \mu \delta \rho dr \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \mu \quad (\text{I-37})$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de  $[\rho(\vec{r})]$ . D'après l'équation (I-29), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-38})$$

En remplaçant l'équation (16) dans l'expression (15), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-39})$$

dans laquelle la quantité  $\mu$  représente le *potentiel chimique électronique* du système. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue **l'équation fondamentale du formalisme DFT**.

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

## I.2.4 Les équations de Kohn-Sham

L'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la

mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point  $\vec{r}$  n'est pas influencée par la densité au point  $(\vec{r} + d\vec{r})$ . Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans le fait que la précision obtenue était inférieure à celle de la méthode Hartree-Fock dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté. Dirac a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aurait nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge. C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham qui s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, *i.e.* le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

- 1- le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité  $\rho(\vec{r})$  que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction interélectronique comme des « corrections » aux autres termes ;

- 2- des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la Théorie de Thomas-Fermi.

### I.2.5 L'approximation transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif

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

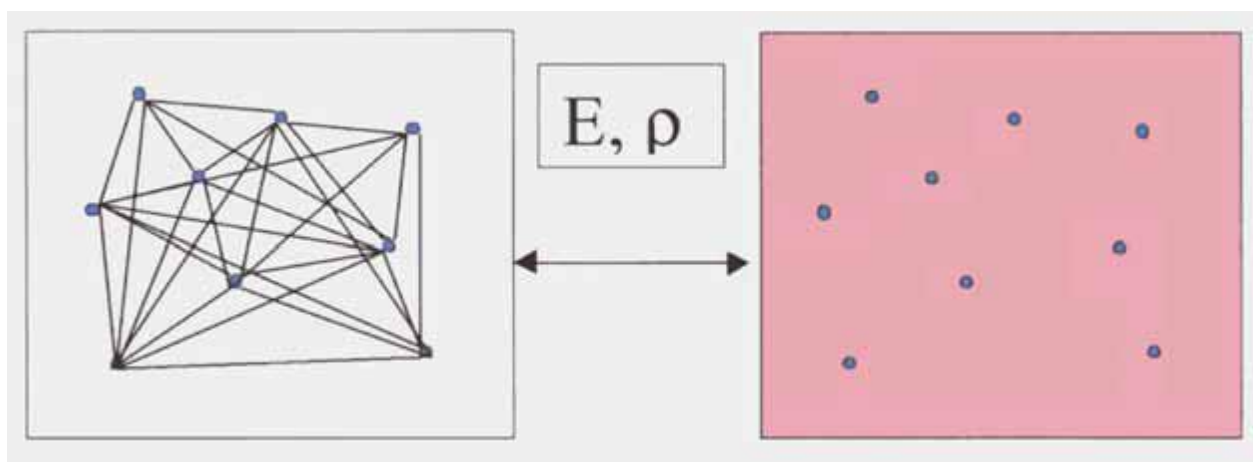
$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I-40})$$

dans laquelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

La fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est indépendante du potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  et est par conséquent valable quel que soit le système étudié. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons,  $T_e[\rho(\vec{r})]$ , et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons  $\hat{V}_{e-e}(\vec{r})$ . La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules  $M$  soit préservé :  $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = M$  fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites.

Malheureusement, la fonctionnelle universelle,  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ , n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions **noninteractifs** placés dans un *potentiel effectif* et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (Figures 1 (a) et (b)).



**Figure 1** : (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle  
(b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

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

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-41})$$

avec  $V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$  et  $E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$

c'es une fonctionnelle correspondant à la composante d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron.

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

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]) \quad (\text{I-42})$$

de sorte que l'approche de Kohn-Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ entière dans un terme unique de faible amplitude :  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  . La différence entre l'énergie cinétique réelle,  $T[\rho(\vec{r})]$  , et l'énergie des fermions non interactifs de Kohn-Sham,  $T_s[\rho(\vec{r})]$  ,étant relativement faible, elle est fréquemment négligée, expliquant l'appellation d'« énergie d'échange-corrélation » donnée à la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  qui traduit uniquement la différence entre l'énergiecoulombienne du système réel  $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  , et l'énergie coulombienne des fermions noninteractifs de Kohn-Sham,  $V_H[\rho(\vec{r})]$  :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]) \quad (\text{I-43})$$

Ce formalisme apporte de ce fait une importante simplification conceptuelle concernant la minimisation de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  (en tenant compte de la contrainte donnée par la conservation du nombre total de particules) pour obtenir les propriétés physiques et chimiques du système réel à l'état fondamental.

### I.2.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) [2,3] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

Dans le formalisme de l'écriture des fonctionnelles d'échange-corrélation, dépendance de  $E_{xc}$  vis-à-vis de la densité électronique est exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une « densité d'énergie » dépendante de la densité électronique,  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I-44})$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie,

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation,

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$$

soit :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-45})$$

La recherche de fonctionnelles d'échange-corrélation est étroitement associée à la notion de trou d'échange-corrélation, qui constitue le concept clé de ce formalisme. La notion de trou d'échange-corrélation sera présentée dans le paragraphe I.3.3.2. Le paragraphe I.3.3.1 apporte préalablement une description plus explicite des effets d'échange et de corrélation.

### I.2.6.1. Les effets d'échange et de corrélation électronique

Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : l'échange et la corrélation. L'effet d'**échange** résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

Les effets de **corrélation** peuvent être subdivisés en deux catégories : la corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique.



La composante *dynamique* désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de coeur. Contrairement à l'effet d'échange, cette contribution est due à la charge de l'électron mais est en revanche indépendante de la nature du spin. Cet effet est négligé au-delà du champ moyen dans l'approche Hartree-Fock originelle. On peut ainsi considérer que cette contribution correspond à la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie déterminée au niveau Hartree-Fock. La déficience du modèle Hartree-Fock provient de la représentation de la fonction d'onde en termes d'une configuration électronique unique, qui est inadaptée pour traiter la corrélation entre les mouvements des différents électrons. L'amélioration du modèle Hartree-Fock résulte de la prise en considération de cet effet de corrélation électronique en utilisant une combinaison linéaire de plusieurs configurations électroniques à travers diverses catégories de méthodes telles que la méthode de perturbation à plusieurs corps Møller-Plesset (MP), l'Interaction de Configuration, ou la méthode des moments (Coupled Cluster).

La corrélation *non-dynamique* fait référence aux autres déficiences de la prise en considération des effets de corrélation électronique. Il s'agit en particulier de la contribution de corrélation gauche-droite due à la localisation instantanée des électrons sur des fragments différents. Cet effet revêt une importance dans le cas des processus de dissociation moléculaire qui ne peuvent pas être décrits correctement sans faire appel à cette corrélation. A titre d'exemple, si l'on considère la dissociation d'une molécule homo-atomique, l'échange réduit la probabilité de paire (la probabilité de trouver un électron en  $\vec{r}_2$  lorsque un électron est situé en  $\vec{r}_1$  de façon égalitaire pour chacun des deux fragments. La corrélation non dynamique permet de pallier cette déficience en diminuant la probabilité de paire au niveau du site de l'électron de référence et d'augmenter cette probabilité sur l'autre site. L'effet de corrélation non-dynamique est pris en considération dans les méthodes de type SCF Multi-Configurationnel, MCSCF (Multi configurational Self Consistent Field).

A la différence de la théorie Hartree-Fock, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle permet ainsi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

### I.2.6.2. La notion de trou d'échange-corrélation

Sur le plan de la détermination de l'énergie d'échange-corrélation,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , il s'est avéré utile d'introduire le concept de **trou d'échange-corrélation** qui a été défini de manière à corriger les erreurs commises du point de vue de l'énergie de répulsion coulombienne interélectronique en supposant un comportement classique de cette énergie, en exprimant

$$V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = \left\langle \psi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle$$

$$\left\langle \psi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I-46})$$

dans laquelle le premier et le deuxième terme de la section de droite représentent respectivement la répulsion interélectronique classique,  $V_H[\rho(\vec{r})]$ , et la correction aux erreurs dues à la simple considération de l'énergie coulombienne classique et la correction aux erreurs dues à la simple considération de l'énergie coulombienne classique ( $V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]$ ). Ce deuxième terme de l'expression (27) fait apparaître la notion de trou d'échange-corrélation moyen,

$$\bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) = \rho(r_2)\bar{h}_{xc}(r_1, r_2) \quad (\text{I-47})$$

$\bar{h}_{xc}(r_1, r_2)$  Représentant quant à elle la fonction de corrélation de pair moyenne. Cette fonction traduit la probabilité de trouver un électron en  $r_2$  si un électron est déjà situé en  $r_1$ . La notation  $\bar{h}_{xc}(r_1, r_2)$  souligne le fait que le trou est centré sur la position de l'électron 1 et est évalué à partir de celle-ci comme une fonction des coordonnées spatiales restantes, définissant  $r_2$ .

La notion de trou d'échange-corrélation permet de rendre compte de la diminution de densité engendrée dans tout l'espace par la présence d'un électron en un point donné,  $\vec{r}_1$  chaque électron tend à créer un fossé de la densité électronique autour de lui de manière à être suffisamment éloigné des autres électrons (Figure 2). Dans la mesure où ce trou d'échange corrélation traduit une diminution de la densité électronique, il est habituellement négatif. Il obéit à la règle de sommation suivante :

$$\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \int \rho(\vec{r}_1) \bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 1 \quad (\text{I-48})$$

Cette équation signifie que la distribution de charge du trou contient exactement un électron et rend compte de la faible probabilité de trouver un électron à proximité de l'électron situé en  $\vec{r}_2$ . Elle indique également que ce trou sera d'autant plus profond qu'il présente un degré de localisation élevé.

Pour chacune des fonctionnelles qui seront présentées ci-après, la règle de sommation fournie par l'équation (28) peut être utilisée pour contrôler la qualité l'approximation effectuée pour le traitement de l'échange-corrélation. En tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une estimation du trou d'échange-corrélation peut être réalisée en considérant qu'il est suffisant, en première approximation, de reproduire les propriétés de moyenne sphérique de ce trou, qui sont déjà beaucoup moins complexes à approcher.

Le trou d'échange-corrélation  $\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , est traditionnellement décomposé en ses contributions d'échange et de corrélation, selon l'expression :

$$\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \overline{\rho_x^{\sigma_1=\sigma_2}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \overline{\rho_c^{\sigma_1, \sigma_2}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I-49})$$

dans laquelle  $\overline{\rho_x^{\sigma_1=\sigma_2}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  et  $\overline{\rho_c^{\sigma_1, \sigma_2}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  représentent, respectivement, le trou d'échange, également appelé **trou de Fermi**, et le trou de corrélation, également appelé **trou de Coulomb**.

Le trou d'échange vérifie la règle de sommation :

$$\int \overline{\rho_x^{\sigma_1=\sigma_2}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (\text{I-50})$$

tandis que le trou de corrélation vérifie cette autre règle de sommation (en conséquence des équations (29) et (30)) :

$$\int \overline{\rho_c^{\sigma_1, \sigma_2}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0 \quad (\text{I-51})$$

Parmi ces deux contributions, le trou d'échange est celui qui permet d'apporter la correction à un effet connu sous le nom de « **self-interaction** ». Cet effet résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes et a pour conséquence d'introduire dans l'expression de la répulsion interélectronique de Hartree,  $V_H[\rho(\vec{r})]$ , des termes d'auto-interaction coulombiennes des électrons. A la différence du trou d'échange – qui est toujours négatif – le trou de corrélation change de signe en fonction de l'éloignement des électrons. Il est négatif à proximité des électrons en raison de la répulsion, mais changera de signe une ou plusieurs fois pour des distances plus importantes de manière à assurer la nullité de l'intégrale. Le trou de corrélation permet de réduire la probabilité de trouver un électron à proximité de l'électron de référence et augmente la probabilité de trouver un électron à une distance plus éloignée de cet électron situé en  $\vec{r}_1$

Comme cela a été présenté précédemment, la fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte non seulement de la différence d'énergie ( $V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]$ ), qui vient d'être énoncée sur la base de la notion de trou d'échange-corrélation, mais

également de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]) \quad (\text{I-52})$$

En pratique cependant, la plupart des fonctionnelles modernes ne tentent pas de reproduire cette fraction d'énergie d'échange-corrélation de manière explicite. Ce terme est soit ignoré en raison de sa faible contribution, soit introduit à partir de la construction d'une fonction de trou analogue à celle présentée précédemment à la différence près qu'elle permet également d'introduire la différence d'énergie cinétique entre les systèmes interactif et non interactif. De plus, pour de nombreuses fonctionnelles, des paramètres empiriques sont introduits par ajustement à des données expérimentales qui permettent d'inclure une certaine correction d'énergie cinétique.

### I.2.7. La fonctionnelle LDA

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), il est supposé que la densité électronique peut être traitée *localement* sous la forme d'un gaz d'électrons *uniforme*. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

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

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

La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I-53})$$

dans laquelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme  $\rho(\vec{r})$ . A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta(\rho(\vec{r}))} \quad (\text{I-54})$$

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée par la **formule de Dirac** (équations (I-55) et (I-56)) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I-55})$$

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) \quad (\text{I-56})$$

dans laquelle :  $C_x = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{\frac{1}{3}}C_x \int [\rho_{\downarrow}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{\frac{4}{3}}(\vec{r})]d\vec{r} \quad (\text{I-57})$$

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{\frac{1}{3}}C_x [\rho_{\downarrow}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{\frac{4}{3}}(\vec{r})] \quad (\text{I-58})$$

L'approximation LSDA peut également être formulée à partir de la densité totale et de la polarisation de spin :

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2}C_x \rho^{\frac{1}{3}}[(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}}] \quad (\text{I-60})$$

Dans  $\zeta = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow}$  laquelle représente la polarisation de spin (différence normalisée entre  $(\rho^\uparrow \text{ et } \rho^\downarrow)$ )

Dans le cas le plus fréquent des systèmes à couches fermées, le formalisme LSDA est identique à celui de la LDA de sorte que l'on emploie très fréquemment le terme LSDA de façon générique pour désigner d'un point de vue global l'approximation de la densité locale.

L'énergie de corrélation d'un gaz uniforme est généralement déterminée à partir de calculs Monte Carlo quantiques variationnels (VQMC) pour différentes densités en utilisant une équation d'interpolation entre les limites non polarisée  $\zeta = 0$  et spin polarisée  $\zeta = 1$  proposée par Vosko, Wilk et Nusair (modèle VWN). L'obtention des paramètres de cette équation, « fittés » à partir des données expérimentales, permet de déterminer l'énergie de corrélation.

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

structurales et vibrationnelles, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases (de structures similaires).

Le traitement relativement correct apporté par une fonctionnelle aussi simple, qui ne parvient pourtant pas à rendre compte correctement de la fonction de corrélation de paire, résulte de son aptitude à fournir une description satisfaisante de la moyenne sphérique du trou d'échange corrélation et des effets d'annulation d'erreur entre l'échange et la corrélation. Cependant, la LDA a tendance à sous-estimer l'énergie d'échange d'environ 10% et à surestimer l'énergie de corrélation d'un facteur proche de 100%. Ainsi, elle surestime généralement les énergies de liaison (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30% et peuvent atteindre 50%) et prédit des longueurs de liaison à l'équilibre plus courtes que celles déterminées expérimentalement. Les différences d'énergie totale ne sont généralement pas fiables. D'un point de vue général, les calculs de différence d'énergie totale, tels que l'évaluation des barrières de diffusion ou de réactions chimiques, sont sous-estimés en utilisant la fonctionnelle LDA.

### **1.2.8. les fonctionnelles GGA, meta-GGA**

Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, *i.e.* non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

#### **1.2.8.1. Les fonctionnelles GGA**

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient,  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . Grâce à cette modification, la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme



du gaz d'électrons. En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non-locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) en un point donné, ( $\vec{r}$ ) et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock. Cette propriété non-locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de fonctionnelles (parties III-3-4-2 et III-3-4-3).

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

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-61})$$

dans laquelle  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes dans les années 1990.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergies d'atomisation est abaissé à 3-7 % lorsqu'une fonctionnelle de type GGA est utilisée tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20-30%. Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer les énergies totales, les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes et à allonger et assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige fortement le résultat obtenu au niveau LDA. Les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des

volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale. En revanche, en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der-Waals, liées à des corrélations de longue portée.

### I.2.8.2. Les fonctionnelles meta-GGA

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

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

$$E_{xc}^{Meta-GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau_{\sigma}(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I-62})$$

dans laquelle la densité d'énergie cinétique orbitaire des orbitales de Kohn-Sham occupées,  $\tau_{\sigma}(\vec{r})$ , s'écrit :

$$\tau_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \left| \frac{\nabla\varphi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2 \quad (\text{I-63})$$

La grandeur  $\tau_{\sigma}(\vec{r})$  fournit une mesure de la « localisation électronique » et peut être utilisée pour déterminer si le modèle localisé du trou d'échange-corrélation constitue une bonne approximation de la vraie fonction d'échange-corrélation pour le système

Considérons certains systèmes par exemple la molécule  $H_2^+$  pour des séparations importantes ne peuvent pas être traités en réalisant cette approximation du trou localisé. Par ailleurs, les trous d'échange-corrélation des liaisons classiques de tout type de système possèdent toujours une petite composante non-locale. En incluant la densité d'énergie cinétique orbitale, les fonctionnelles meta-GGA permettent ainsi d'apporter une amélioration vis-à-vis du modèle GGA. Les fonctionnelles de type meta-GGA abaissent en effet à nouveau les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% .

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

## Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **87**, 457 (1927).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B 136**, 864 (1964).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **B 140**, 1133, (1965).
- [4] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- [5] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [7] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26**, 376 (1930).
- [8] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- [9] I. Shavitt, in *Modern Theoretical Chemistry: Methods of Electronic Structure Theory*,  
H.F. Schaefer, Ed., Plenum Press, New York, Vol. 3, p. 189 (1977).
- [10] G.D. Purvis, R.J. Barlett, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1910 (1982).
- [11]: H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.*, **69**, 399 (1987).
- [12] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **145**, 561 (1966).
- [13] S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [14] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.*, **75**, 889 (1999).
- [15] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C.Fiolhais, *Phys. Rev.*, **B 48**, 4978 (1993).
- [16] D.C. Langreth, M.J. Mehl, *Phys. Rev.*, **B 28**, 1809 (1983).
- [17] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **B 33**, 8800 (1986).
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **B 34**, 7406 (1986).
- [19] J.P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids 91*, Ed. P. Ziesche, H. Eschrig, AkademieVerlag, Berlin (1991).
- [20] A.D. Becke, *Phys. Rev.*, **A 38**, 3098 (1988).
- [21] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, **B 37**, 785 (1988).
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [23] J.P.V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.*, **67**, 460, (1989).
- [24] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.*, **75**, 889 (1999).

- [25] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C.Fiolhais, *Phys. Rev.*, **B 46**, 6671 (1992).
- [26] J V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.*, **67**, 460, (1989).
- [27] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C.Fiolhais, *Phys. Rev.*, **B 48**, 4978 (1993).
- [28] B. Hammer, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3971 (1993).
- [29] B. Hammer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3487 (1995).
- [30] D.R. Hamann, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 660 (1996).
- [31] C.G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4886 (1999).
- [32] V. Ozolins, M. Körling, *Phys. Rev.*, **B 48**, 18304 (1993).

# Chapitre II

## Le pseudo-potentiel

Les bases d'ondes planes utilisent la même résolution dans chaque région de l'espace de sorte que pour décrire à la fois les cœurs ioniques (le noyau entouré du nuage électronique le plus interne) et les états électroniques partiellement localisés autour d'eux, le nombre de vecteurs  $\vec{K}$  nécessaires serait relativement prohibitif pour mener à bien la résolution des équations de Kohn-Sham.

Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la méthode des pseudo-potentiels. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence (les électrons les plus externes) tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant « gelés » dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudo-potentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelé **pseudo-potentiel**.

Ce pseudo-potentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur. Les fonctions d'onde relativement oscillantes dans la région de cœur, résultant de la contrainte d'orthogonalité avec les états de cœur (principe de répulsion de Pauli) et qui seraient relativement difficiles à décrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs  $\vec{K}$  très élevé), sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde qui sont dépourvues de nœuds dans la région du cœur. Le pseudo-potentiel est de ce fait construit de manière à ce que les caractéristiques de déphasage qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'onde soient identiques à celles résultant de l'action du cœur ionique sur les vraies fonctions d'onde de valence, tout en générant des pseudo-fonctions d'onde dépourvues d'oscillations (et par conséquent de nœuds) dans la région du cœur ionique. Au-delà de cette région du cœur ionique, délimitée par  $r_c$ , les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde de valence vraies, qui sont également appelées, par référence à ce modèle de pseudo-potentiel,

fonctions d'onde de valence « tous électrons ». Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou « douces » que les vraies fonctions d'onde et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs  $\vec{K}$  très inférieur à celui nécessaire dans le traitement des vraies fonctions d'onde. On dit également que le potentiel très « dur » du cœur ionique est remplacé par un pseudo-potentiel plus « doux »

## II.1. Méthodologie

La première étape dans la génération d'un pseudo-potentiel à norme conservée consiste à réaliser un calcul atomique ab-initio tous-électrons. La configuration électronique de l'atome peut être choisie arbitrairement. Généralement il s'agit de l'atome à l'état neutre. Le calcul se fait au départ de l'équation de Khon-Sham écrite sous sa forme radiale :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{-z}{r} + V_H + V_{XC} \right] rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}(r) \quad (\text{II-1})$$

La fonction d'onde réelle est ensuite remplacée par une pseudofonction d'onde à laquelle est associé un potentiel modèle (le pseudo-potentiel) choisi pour reproduire correctement les propriétés des états de valence. Le schéma mathématique qui permet de générer la pseudofonction d'onde n'est pas unique. Il existe du point de vue mathématique une certaine liberté dans le choix de la méthode comme en témoignent les nombreuses publications qui présentent différentes manières de faire.

### II.1.1. Conditions sur la pseudofonction

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

- ☞ Les énergies propres obtenus par un calcul tout électron et les pseudoénergies sont égales pour une configuration atomique de référence.



- ☞ Les pseudofonctions d'onde de valence et les fonctions d'onde de valence tout électron sont identiques au-delà d'un certain rayon de cœur  $r_c$  choisi arbitrairement.
- ☞ L'intégration de 0 à  $r_c$  pour chaque fonction d'onde est identique (condition de conservation de la norme)
- ☞ Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde tout électron et de la pseudofonction d'onde ainsi que leur dérivée première par rapport à l'énergie sont égales pour tout  $r \geq r_c$ .

## II.2. La méthode des pseudo-potentiels (P.M)

La décomposition en ondes planes (utilisée dans les codes comme CASTEP que nous avons utilisé et plane Wave de MSI mais aussi le code VASP de Vienne) est une méthode éprouvée qui est associée à l'utilisation de pseudo-potentiels pour représenter l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques écrantés par les électrons de cœur.

L'utilisation de pseudo-potentiels appropriés permet non seulement de s'affranchir des électrons de cœur mais aussi de restreindre le nombre d'ondes planes utilisées,  $N_{PW}$ , dans le développement. Concrètement on développe  $u(r)$  en série de Fourier c'est-à-dire comme une somme de termes du type  $cKe^{iKr}$  ( $K$  étant un vecteur du réseau réciproque de la structure périodique considérée) avec  $|K| > K_{off}$ . La valeur de  $K_{off}$  nécessaire pour avoir des résultats précis sera d'autant plus faible (et par conséquent les calculs moins coûteux) que le pseudo-potentiel sera d'autant plus «mou». Ce type de méthodes est devenu très performant depuis le milieu des années 80 à cause de l'amélioration substantielle des algorithmes permettant de résoudre de façon auto-cohérente l'équation de Khon et Sham en prenant des ondes planes comme base de décomposition. La méthode de pseudo-potentiel fût introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son

utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence seront pris en compte. Les électrons du cœur seront supposés « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique. Les coefficients utilisés dans cette méthode O.P.W pour assurer l'orthogonalité de l'onde plane aux états du cœur, peuvent être utilisés pour construire un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du cœur. Et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou « pseudo-potentiel ». Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libre (N.F.E.M) ou toute autre méthode standard pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides et liquide, les interactions électron-phonon, la supraconductivité, les vibrations des réseaux, les liaisons et structures des cristaux...etc.

### II.2.1. Formalisme mathématique :

Comme dans la méthode O.P.W la fonction  $\psi$  est donnée par la somme d'ondes planes  $\Phi_k^v$  et des états atomiques occupés du cœur  $\Phi_k^c$  [2]

$$\psi_k = \Phi_k^v + \sum_C b_c \Phi_k^c \quad (\text{II-2})$$

La fonction d'onde  $\psi_k$  doit être orthogonale aux états du cœur  $\Phi_c$

$$\langle \Phi_k^c | \psi_k \rangle = 0 \quad (\text{II-3})$$

$$\Rightarrow \psi_k = \Phi_k^v - \sum_C \langle \Phi_k^c | \psi_k \rangle \Phi_k^c \quad (\text{II-4})$$

$\psi_k$  Vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_k = E_k\psi_k \quad (\text{II-5})$$

En remplaçant l'expression (I.3) dans (I.4), nous obtenons

$$H\Phi_k^v - H \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k\psi_k \quad (\text{II-6})$$

On sait que :

$$H \Phi_v^c = E_k^c \Phi_v^c \quad (\text{II-7})$$

Donc :

$$H\Phi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k\psi_k = E_k \left[ \Phi_k^v + \sum_c -\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \right]$$

$$H\Phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k\psi_k^v \quad (\text{II-8})$$

avec

$$V_R \Phi_k^c = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (\text{II-9})$$

On peut écrire l'équation (I.7) d'une façon condensée :

$$(H + V_R)\Phi_v^v = E_k \Phi_v^v \quad (\text{II-10})$$

où

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V_C + V_R \right) \Phi_v^v = E_k \Phi_v^v \quad (\text{II-11})$$

On pose :

$V_p = V_c + V_R$  c'est le pseudo-potentiel qui est faible.

$V_c$ : potentiel attractif du coeur négatif.

$V_R$ : potentiel répulsif positif.

Dans l'équation (I.10)  $\Phi_k^v$  est la pseudo-fonction d'onde, cependant, il est important de noter que la valeur de l'énergie  $\varepsilon_k = \varepsilon(k)$  n'est pas une pseudo-énergie mais la vraie énergie correspond à la fonction d'onde  $\psi_k$ .

Dans ce cas pour résoudre l'équation de Schrödinger, on peut considérer le pseudo-potentiel comme une perturbation.

### II.3. Les modèles des pseudo-potentiels

Le théorème de l'annulation et les démonstrations analytiques basées sur le pseudo-potentiel de Phillips-Kleinman servaient de base pour expliquer comment la structure électronique d'un système réel peut être décrite par la méthode N.F.E.Mou par un faible potentiel. Cependant, l'approche de Phillips-Kleinman n'a pas une large application comme méthode de calcul pour obtenir la structure de bande d'un cristal. Ce que fait que des modèles et des potentiels empiriques furent utilisé pour « fitter » les propriétés observées et résoudre ensuite un certain nombre de problèmes. Dans certains cas, le modèle de potentiel est ajusté par rapport aux données atomiques expérimentales, ensuite, il est utilisé pour le calcul de la structure des bandes d'un solide.

#### II.3.1. Le modèle local

Le modèle le plus simple consiste en un potentiel local dépendant de la variable  $\mathbf{r}$ , et pour ce fait plusieurs formes de potentiels ont été proposées :

Le premier modèle consiste en un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur. Une forme de ce potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z_e}{r} & r > r_c \\ \frac{-Z_e}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-12})$$

où  $Z$  ; est la valence atomique

$r_c$ : est le paramètre utilisé pour ajuster les données atomiques.

Heine et Aberenkov ont introduit plus de flexibilité pour cet ajustement par l'introduction d'un potentiel a considère comme constant dans la région du cœur. Dans ce cas la forme du potentiel sera :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z_e}{r} & r > r_c \\ Ar & r \leq r_c \end{cases}$$

Enfin Aschkroft proposa une autre forme de potentiel similaire et qui est beaucoup utilisé, c'est le potentiel des coeurs inoccupés donné par ;

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z_e}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases}$$

### II.3.2. Le modèle non local

De la même façon, le potentiel (pseudo-potentiel) peut être non local en choisissant des constantes différentes dans la région du cœur pour chaque  $l$  ( $l$  : nombre quantique) la dépendance en énergie peut être ainsi incluse en remplaçant la constante  $A$  par  $A_l(E)$ . On peut donc écrire le pseudo-potentiel non local sous la forme suivante:

$$V_{NL}(r) = \sum_i A_i(E) f_i(r) p_i \quad (\text{II-13})$$

Où :  $A_i(E)$  : est appelée énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du pseudo-potentiel en énergie des états de cœur.

$p_i$  : est l'opérateur de projection de la 1<sup>ère</sup> composante des moments angulaires.

$f_i(r)$  : est la fonction qui présente l'effet de l'état du coeur, elle a plusieurs formes parmi elle celle d'Ascroft, Heine-Abarenkov et la forme de Gauss.

$$V(r, E) = A(E) f(r) p \quad (\text{II-14})$$

Où :  $A_i(r, E)$  est la constante de la dépendance du pseudo-potentiel en énergie des états du cœur,  $f_i(r)$  est la fonction simulant les effets des états du coeur et  $P1$  est l'opérateur de projection de la 1<sup>ère</sup> composante du moment angulaire.

a- Modèle de Heine et Abarenkov :

La forme carrée de la fonction de Heine et Abarenkov, est très utilisée à cause de sa simplicité,

$$f_i(r) = \begin{cases} 1 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases}$$

Où  $r_c$  : le rayon du cœur ionique.

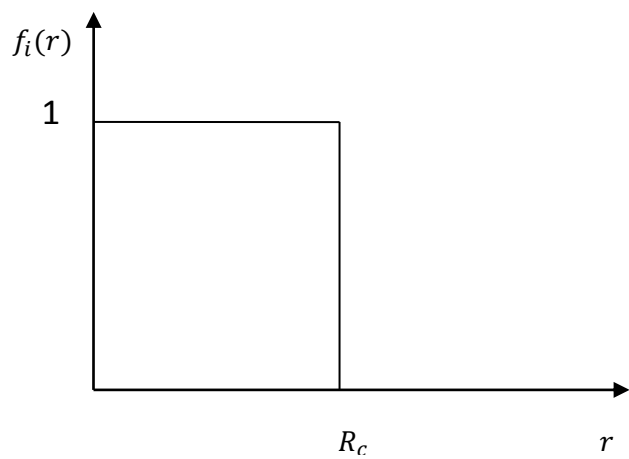


Figure II.1. Fonction de Heine-Abarenkov

### II.3.3. Modèle de Gauss

La forme Gaussienne [6] est représentée dans la figure 2 et donnée par l'expression suivante :

$$f_l(r) = e^{(-r^2/R_C^2)} \quad (\text{II-15})$$

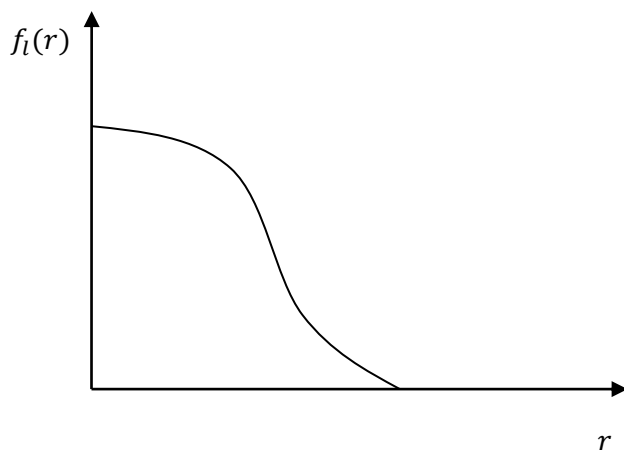


Figure II.2. Fonction de Gauss

A cause de la nature non locale du pseudo-potentiel, les facteurs de formes  $V(G)$  sont non seulement fonction de  $G$  mais aussi dépendant du vecteur d'onde  $k$ .



## Référence

- [1] W.A.Harissan, and S.Ciraci, Phys. Rev B 10 (1974) 1516.
- [2] M.L.Cohen and J.R.Chelikosky, 'in electronic structure and optical proprieties of semiconductors, Springer series in solid state sciences ed Springer new York (1988).
- [3] K.Kassali, These de Doctorat, Université de Sétif, Algérie, (2005).
- [4] H. Aourag, pseudopotential method theory and practice, Winter College on Computational condensed matter physics (1995) University of Sidi Bel-Abbes (1995).
- [5] I.V. Abarenkov and V. Heine, Phil. Mag. 12 (1965) 529.
- [6] H.Nara and T.Kobayasi, J.Phys.Soc.japan 41 (1976) 1429.
- [7]J.R.Celikowsky and M.L.Cohen, Phys.Rev.B14, (1976)556.

# Chapitre III

## Résultat et discussion

### III.1. La structure pyrite

La structure pyrite  $AX_2$  peut être décrite en termes de la structure rocksalt avec un cation A et un anion  $X_2$  occupant les deux sous-réseaux, tels que la symétrie cubique ayant un groupe spatial Pa-3 (N ° 205) est conservée [1]. Par conséquent, les atomes A se trouvent au centre de l'octaèdre  $X_6$ , tandis que les trois atomes A et un atome X forment un tétraèdre déformée sur les sites X. Dans cette structure, les entités N-N occupent des trous octaédriques formés dans les sous-réseaux cubiques à faces centrées (FCC) par Si.

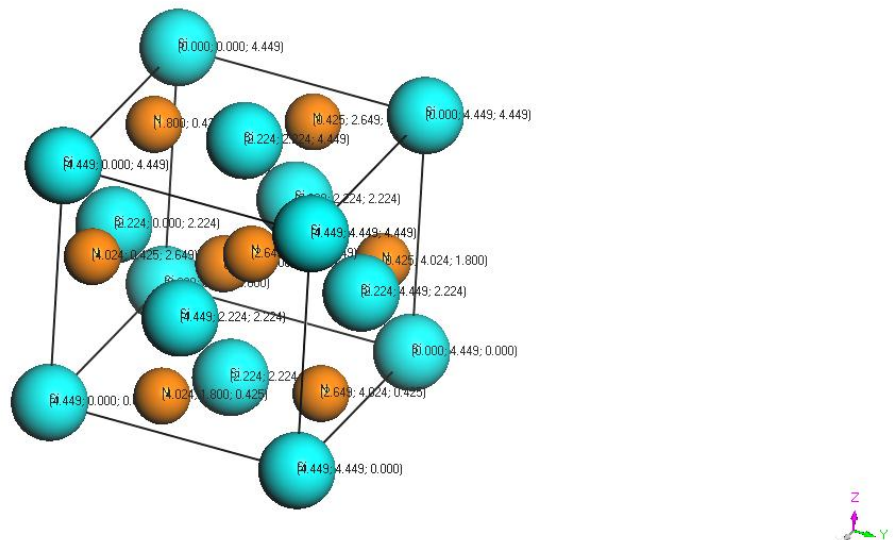


Figure III.1. Maille primitive de  $SiN_2$ . Les sphères bleues et dorées correspondent respectivement aux atomes Si et N,

Les présents calculs ont été effectués avec le code de CASTEP sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. L'approximation du gradient généralisé Perdew BurkeErnzerhof (GGA-PBESol) [3] de la fonctionnelle échange-corrélation est utilisée. Les pseudopotentiels conservant la norme [4] avec une valeur de l'énergie de coupure de 450 eV ont été utilisés et une grille des vecteurs d'ondes  $k$  de  $22 \times 22 \times 22$ . Le changement de l'énergie totale dans le calcul auto-cohérent (SCF) est de  $5,0 \times 10^{-7}$  eV/atome. La force résiduelle agissant sur les atomes en état de relaxation, les composantes du tenseur des pressions de Cauchy, et le changement de déplacement atomique a été réduit à 0,01 eV/nm, 0,02 GPa et  $5.0 \times 10^{-5}$  nm, respectivement.

### III.2. Les propriétés structurales et élastiques :

Les propriétés de l'état fondamental calculées, c'est à dire, la constante d'équilibre de réseau ( $a$ ), le gap ( $E_g$ ), et les constantes élastiques de  $SiN_2$  sont résumés dans le tableau 1. La valeur calculé de la constante de réseau  $a$  est inférieure à celle de VASP-LDA [5] et d'autres calcul [6]. Généralement, LDA sous-estime les constantes de réseau. Les calculs des propriétés élastiques sont basés sur la loi de Hooker qui décrit la relation linéaire entre la contrainte de Cauchy et la déformation de Lagrange,

$$\sigma_{ijkl} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III-1})$$

Différents modèles de contrainte sont appliqués à la structure d'équilibre, Le tenseur de contraintes de Cauchy est calculé pour la structure déformée. , la courbe de contrainte-déformation est obtenue en faisant varier l'amplitude de la déformation, puis on peut facilement s'adapter à la courbe en utilisant la loi Hookers et calculer les constantes élastiques en résolvant un groupe d'équations linéaires. Pour un cristal de classe cubique, nous appliquons généralement un seul modèle de déformation et les constantes élastiques indépendantes peuvent être obtenues.(voir les équ.(III-1et 3)

$$\varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta/2 \\ 0 & \eta/2 & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{III-2})$$

$$\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11}\eta & 0 & 0 \\ 0 & C_{12}\eta & C_{44}\eta \\ 0 & C_{44}\eta & C_{12}\eta \end{vmatrix} \quad (\text{III-3})$$

où,  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  sont respectivement la contrainte et la déformation :  $\eta$  représente l'amplitude de la déformation et  $C_{ij}$  est la constante élastique. Afin d'éviter la déformation plastique, l'amplitude de la déformation de Lagrange appliquée doit être petit généralement de (-0.02 à +0.02). Les conditions exigées pour un cristal d'être mécaniquement stable sont les critères de stabilité, Pour la structure cubique, ces conditions sont :

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{III-4})$$

Dans un système cristallin cubique, le module de compressibilité est calculé par

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III-5})$$

Généralement, il est difficile de mesurer les constantes élastiques expérimentalement, parce qu'il est difficile de préparer le monocristal. Toutefois, le module de compressibilité ( $B$ ) et le module de cisaillement ( $G$ ) peuvent être mesurée pour indiquer ses propriétés élastiques. Basé sur les travaux de Voigt, Reuss et Hill, la moyenne arithmétique Voigt-Reuss-Hill est fréquemment appliquée pour estimer le module mécanique des matériaux polycristallin.

Table III.1: Constantes de réseau ( $a$ ), le gap ( $E_g$ ), et des constantes élastiques ( $C_{ij}$ ,  $B$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $B/G$ , et  $\nu$ ) de  $\text{SiN}_2$ .

|                     | $a$<br>(Å) | $E_g$<br>(eV) | $C_{11}$<br>(GPa) | $C_{12}$<br>(GPa) | $C_{44}$<br>(GPa) | $B$<br>(GPa) | $G$    | $E$    | $B/G$ | $\nu$ |
|---------------------|------------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------|--------|-------|-------|
| <b>Notre calcul</b> | 4.4488     | 5.058         | 735.23            | 129.126           | 379.93            | 331.16       | 347,05 | 771,61 | 0,95  | 0.11  |
| <b>GGA [6]</b>      | 4.405      | 5.53          | 783.74            | 408.58            | 783.74            | 356.94       | 370.55 | 739.30 | 0.96  | 0.155 |
| <b>LDA [6]</b>      | 4.391      | 5.45          | 801.00            | 534.82            | 408.75            | 356.88       | 376.60 | 762.15 | 0.95  | 0.144 |
| <b>VASP-LDA[5]</b>  | 4.420      | 5.5           |                   |                   |                   |              |        |        |       |       |

Le module de cisaillement ( $G$ ), le module de Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) sont calculés selon les formules suivantes pour le cristal cubique:

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III-6})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}} \quad (\text{III-7})$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{III-8})$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III-9})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III-10})$$

Les constants d'élasticité calculées  $C_{ij}$ , le module de compressibilité ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le module de Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson  $\nu$ , et le rapport  $B/G$  de  $\text{SiN}_2$  sont indiqués dans le tableau 1. Les conditions de stabilité mécanique de ce composé sont calculées en utilisant les constantes élastiques obtenues sur la base de

critère de stabilité de borne [7]. Les constants élastiques obtenus de ces composés répondent à ce critère de stabilité mécanique décrit ci-dessus, ce qui suggère que la structure de  $\text{SiN}_2$  est mécaniquement stable. Le module de compressibilité est la résistance d'un matériau vis-à-vis du changement de volume, tandis que la dureté est la résistance de la liaison chimique à la déformation plastique, et le modèle microscopique de la dureté pour des cristaux covalents et covalents polaires a été bien développée. Théoriquement Le module de compressibilité ( $B$ ) de  $\text{SiN}_2$  est d'environ 356 GPa.

Le module de cisaillement ( $G$ ) d'un matériau est la résistance à la déformation par cisaillement et il est un meilleur indicateur de la dureté des matériaux ioniques et covalents. Le module de cisaillement ( $G$ ) de  $\text{SiN}_2$  est plus grand, ce qui suggère que  $\text{SiN}_2$  a un plus fort caractère covalent. Ce résultat est en accord avec celle de Wehrich et al [5].

Le module de Young ( $E$ ) est défini comme étant le rapport entre la contrainte et la déformation, et il est utilisé pour mesurer la rigidité du solide; c'est à dire, plus la valeur de  $E$  est grand plus le matériau est très rigide. Le module de Young ( $E$ ) de  $\text{SiN}_2$  est plus grand. Ainsi,  $\text{SiN}_2$  est un matériau plus rigide.

Le rapport  $B/G$  est plus ou moins considéré comme une mesure qui juge la fragilité [8]. La valeur critique est de 1,75 et au-dessus de cette valeur le matériau est considéré comme ductile. La valeur  $B/G$  calculé est dessous de 1,75 pour le  $\text{SiN}_2$ . En fait, la structure de bande calculée indique clairement que le  $\text{SiN}_2$  possède une métallicité faible. Le coefficient de Poisson  $\nu$  caractérise la stabilité du cristal contre contrainte de cisaillement. Pour un métal typique, la valeur est supposée être de 0,33; pour le cristal ionique-covalente, la valeur se situe entre 0,2 et 0,3; le cristal covalent fort a même un faible coefficient de Poisson qui est généralement inférieure à 0,15. Pour  $\text{SiN}_2$ , le coefficient de Poisson calculé indique une liaison covalente forte dans la structure cristalline.

### III.3. Structure électronique

#### III.3.3.1 Structure de bandes

La structure de bandes de  $\text{SiN}_2$  le long des directions de haute symétrie  $\Gamma$  (0,0,0),  $M(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $R(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et  $X(\frac{1}{2}, 0, 0)$  est présentée dans la figure III.2. La structure de bande de  $\text{CN}_2$  est similaire d'autres calculs précédents [5]. On peut clairement observer que le haut de bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés à points  $\Gamma$  et  $R$  dans l'irréductible première zone de Brillouin (BZ), respectivement. Ainsi,  $\text{SiN}_2$  est un isolant à gap interdite. La valeur du gap est de 5.058 eV qui est un peu plus faible que les valeurs trouvées des travaux GGA et LDA de la référence [6]. Il est bien connu que les énergies propres correctes des états excités ne peuvent pas être obtenues dans la théorie de la fonctionnelle de la densité standard, car les fonctionnelles locales et semi-locales ne montrent pas la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation en retirant un électron de l'état fondamental vers l'état excité. Habituellement, le problème peut être résolu en incluant l'énergie d'échange non-locale dans les fonctionnelles semi-locales, par exemple, les fonctionnelles hybrides comme PBE0 et HSE06. Par conséquent, les fonctionnelles locales (LDA) et fonctionnelles semi-locales (PBE, PW91, etc.) sont incapables de donner une valeur précise du gap, et dans la plupart des cas la fonctionnelle locale prédit une valeur du gap inférieure à celle prédite par la fonctionnelle semi-local. La valeur du gap de  $\text{SiN}_2$  indique bien que ce matériau est un isolant. A partir de la structure de bande calculée représentée dans la Figure 2, on peut voir que la dispersion de la bande le long de la ligne  $R$ - $M$ - $R$  est très plate. Par conséquent, les porteurs de charge en bas de la bande de conduction ont une masse effective relativement grande. Les résultats indiquent également que les grandes différences d'électronégativité Si et N affectent de manière significative le gap. Pauling a interprété ce genre de fractionnement de l'énergie par l'énergie de résonance ionique.



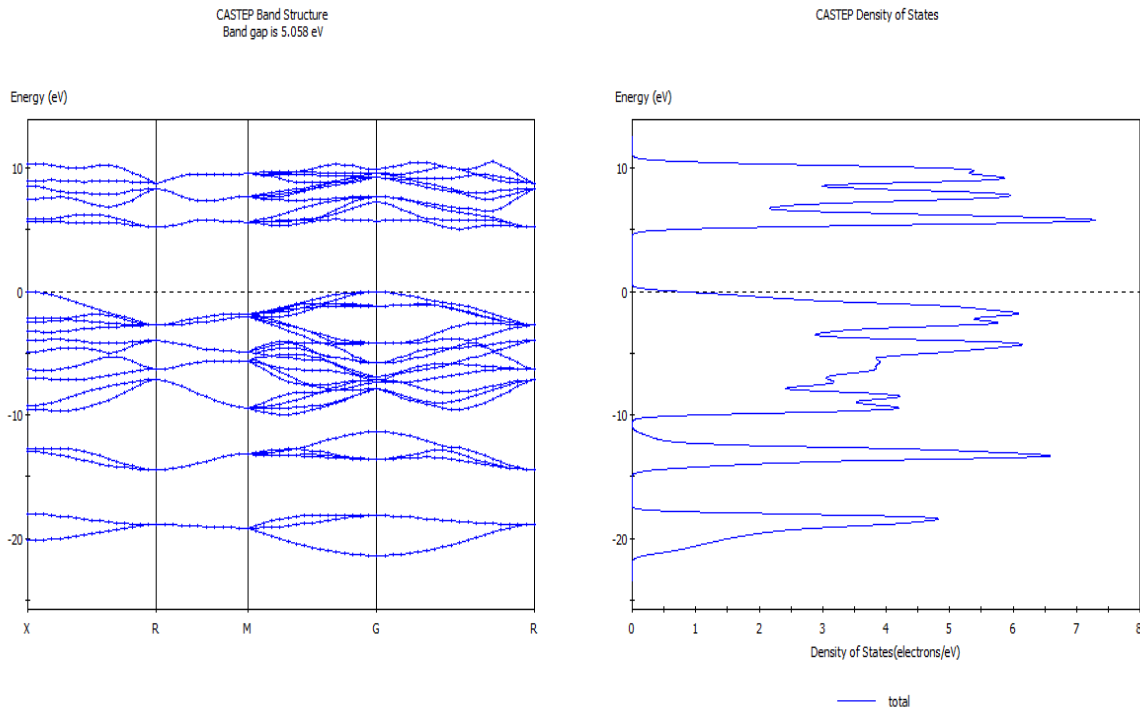


Figure III.2. Structure de bande de SiN<sub>2</sub> dans la phase pyrite

### III.4. Densité d'états

La figure III.3. Illustre les densités d'états totale et partielle de SiN<sub>2</sub>. Quatre groupes de bandes sont identifiées. Les deux groupes à faible énergie de bandes chaque composé de quatre bandes uniques. Les bandes sont le plus facilement comptés le long de la ligne M-R, où ils sont au nombre de quatre dégénéré.

La forte liaison entre les états p des éléments du groupe IV et ceux de l'azote conduit à des bandes de liante est antiliantes dans les régions de l'énergie [-10: -4] et [10:15] eV pour SiN<sub>2</sub>. Puisque les atomes d'azote sont lié par trois atomes du Groupe IV, cette liaison est plutôt isotrope et, par conséquent, implique à la fois les états  $2p_{\sigma}$  et  $2p_{\pi}$  de la même manière avec le rapport de 1:2 de leur DOS partielle qui reflète leur poids respectif. Les bandes antiliantes inoccupées sont dominées par les états p de Si, alors que les orbitales N 2p montrent une plus grande contribution pour les bandes liantes.

Deux autres types différents de liaisons à considérer. Ceux-ci sont, respectivement, la liaison entre les états Si s et N 2sp ainsi que le fort chevauchement de type  $\sigma$  et  $\pi$

dans les paires d'azote. Le premier conduit aux contributions considérables des états Si au deuxième groupe de bandes ainsi que pour les bords inférieurs des bandes de valence et de conduction.

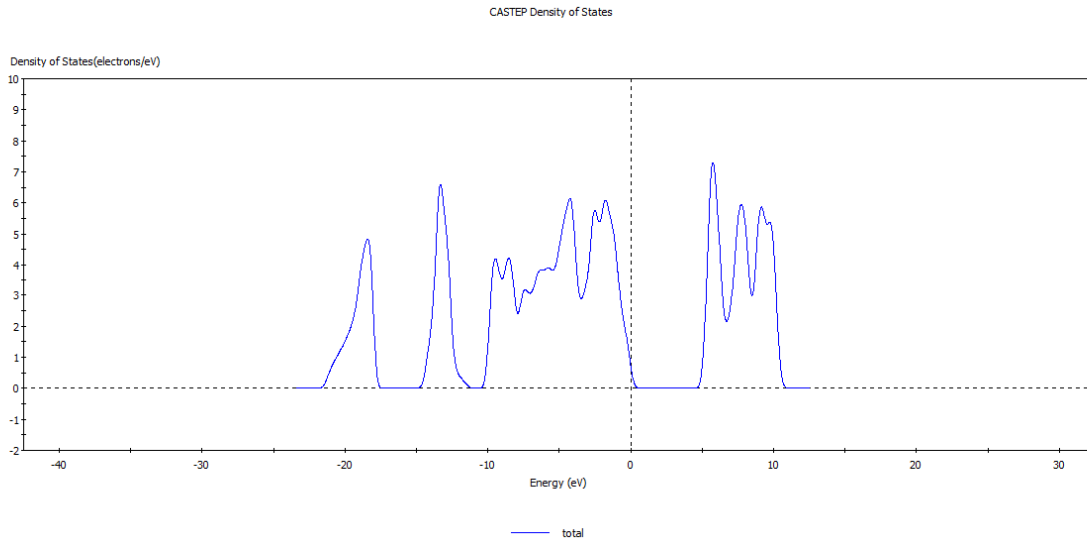


Figure III. 3a. Densité d'états de  $SiN_2$

(a)

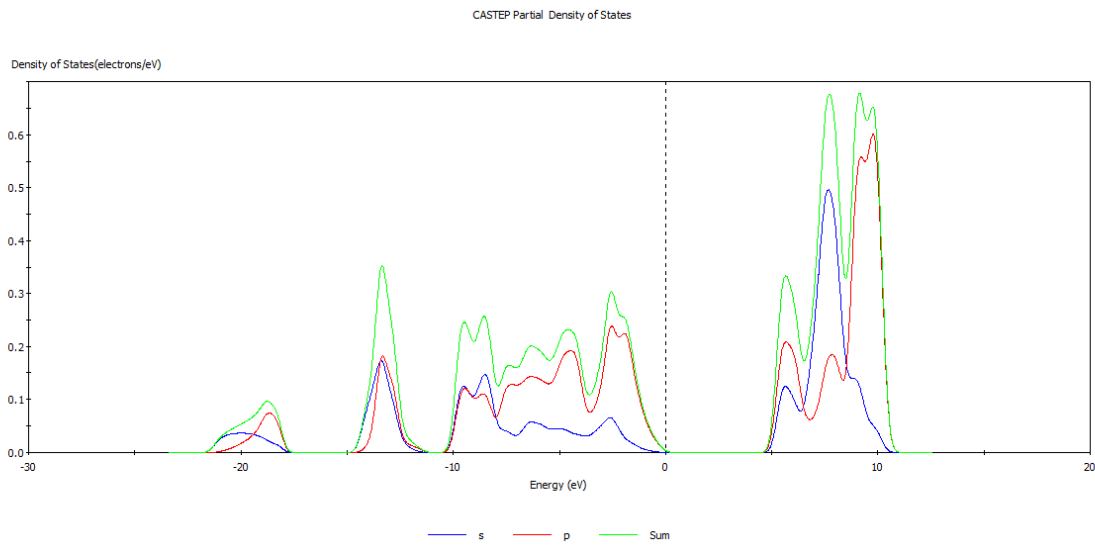
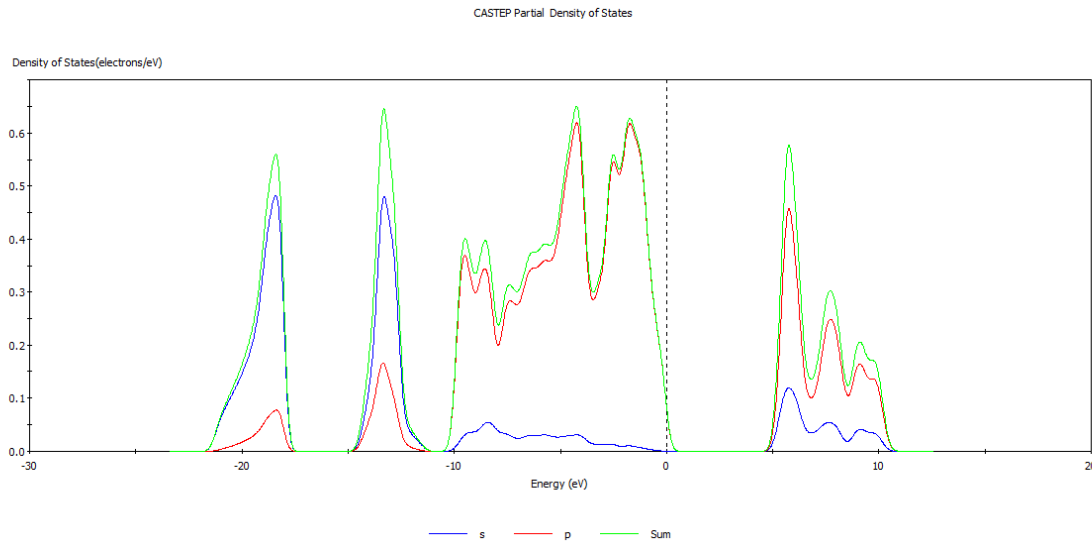


Figure III. 3b. Densité d'états partielle de  $Si$

(b)

Figure III. 3c. Densité d'états  $Ni$ 

(c)

Figure III. 3. Densité d'états (a) total, (b) partielle, (c) local Ni et (d) local Si

Le chevauchement de type  $\sigma$  et  $\pi$  au sein des paires  $N_2$  provoque le scindement des états  $2p_\sigma$  et  $2p_\pi$  en bandes liantes et antiliantes. Dans la densité d'états partielle, les états  $N 2p$  en chevauchement dans les paires, peuvent être facilement identifiés par la faible contribution de  $Si$ . Cependant, en raison de la grande distance dans N-N, ce scindement liant/antiliant est plutôt faible dans  $SiN_2$ . Pour conclure, les états  $N 2p$  sont soumis à deux types différents de liaison, à savoir, que celles au sein des et celle avec les états l'élément Si. Les états liant et antiliant résultant de ces deux types de liaisons chimiques se retrouvent dans différents les régions de l'énergie

**Références**

- [1] V. Eyert, K.-H. Hock, S. Fiechter, H. Tributsch, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 6350.
- [2] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark,
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [4] J.S. Lin, A. Qtersh, M.C. Payne, V. Heine, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 4147.
- [5] R. Wehrich, V. Eyert, S.F. Matar, *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 636. M.C. Payne, J. *Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2717.
- [6] Y.C. Ding n, A.P.Xiang,X.J.He,X.F.Hu, *Physica B* 406 (2011) 1357–1362
- [7] F.I. Fedorov, *Theory of Elastic Waves in Crystals*, Plenum, New York, 1968.
- [8] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.

## Conclusion

En conclusion, on a étudié la structure cristalline, la structure bandes et les constantes élastiques du nitrure de silicium  $SiN_2$  dans les structures de type pyrite en utilisant des calculs premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et dans le cadre de l'approximation GGA-PBE-Sol. La constante de réseau calculé est en bon accord avec les résultats existants. Le matériau a un gap indirect.

La structure électronique de  $SiN_2$  est régie par trois types de liaisons différentes. Chevauchement des états Si s et p orbitales avec les N états 2p conduisant à la formation de bandes liante et antiliantes, qui donnent naissance à des groupes bandes de valence et de conduction, respectivement. Dans les deux groupes, les états dérivés du Si se trouvent à la limite de la bande inférieure. Le fort couplage au sein des paires  $N_2$  donne naissance à un troisième type de liaison, à savoir le chevauchement du type  $\sigma$  et le type  $\pi$  des états N 2p.

Les valeurs des constantes élastiques calculées montrent bien que notre matériau est mécaniquement stable et que  $SiN_2$  est un matériau très dure