

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

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAÏDA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : *Physique des Matériaux*

Par :

AJDOUNI-KARTM

Sur le thème

Étude des propriétés Structurales, Électroniques et Élastiques
de **AIP** par la méthode FP –LAPW (code Wien2k)

Soutenu le : **02 / 07 / 2013**

Devant le jury composé de :

Mr. DJEDID Ahmed	Maître de Conférences B (Université de Saïda)	<i>Président</i>
Mr. AMARA Kadda	Maître de Conférences B (Université de Saïda)	<i>Rapporteur</i>
Mr. KAAROUR Abdelkrim	Maître Assistant A (Université de Saïda)	<i>Examineur</i>
Mme. KHALFAOUI Freha	Maître Assistant B (Université de Saïda)	<i>Examineur</i>

Année Universitaire **2012 - 2013**



Dédicace

Je dédie ce mémoire:

** A mes très chers parents surtout **MA MÈRE.** **

** A mes frères et mes sœurs. **

** A toute ma famille. **

** A tous mes amis. **

REMERCIEMENTS

AVANT DE DÉCRIRE CE TRAVAIL DE RECHERCHE QUE J'AI EFFECTUÉ AU LABORATOIRE D'ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'UNIVERSITÉ TAHAR MOULAY DE SAÏDA., JE TIENS À EXPRIMER MES REMERCIEMENTS À UN CERTAIN NOMBRE DES PERSONNES.

*MES REMERCIEMENTS VONT TOUT D'ABORD À MON ENCADREUR, **MR** LE DOCTEUR **KADDA AMARA**, QU'IL TROUVE EN CES QUELQUES MOTS TOUTES MES RECONNAISSANCES ET MON GRATITUDE, POUR SON ASSISTANCE, SES CONSEILS ET SA COMPRÉHENSION POUR SA DISPONIBILITÉ ET SON SOLLICITUDE AU LONG DE CE TRAVAIL, OÙ J'AI EU BEAUCOUP DE DOUTE ET D'INCERTITUDE. JE SALUE SON ESPRIT CRITIQUE ET ENCOURAGEMENTS QUI M'ONT PERMIS DE MENER CE TRAVAIL À TERME.*

*JE REMERCIE VIVEMENT LE PROFESSEUR **MR** **DJEDID AHMED**, POUR M'AVOIR FAIT L'HONNEUR DE PRÉSIDER LE JURY. J'ADRESSE AUSSI MES REMERCIEMENTS AUX PROFESSEURS **MR** **KAAROUR ABDELKRIM** ET **MME** **KHALFAOUI FREHA** POUR*

AVOIR BIEN VOULU FAIRE PARTIS DU JURY, QU'ILS TROUVENT

ICI L'EXPRESSION DE MON PROFOND RESPECT.

*J'EXPRIME MES TRÈS GRANDS REMERCIEMENTS À
TOUS MES ENSEIGNANTS QUI M'ONT ENCADRÉ DURANT*

**PROMOTION 2011-2013 DE MASTER* À SAVOIR :*

MR A. DJAAFRI, MR A. RACHEDI, MR T. DJAAFRI, MR A. ABADA,

MR M. ZEMOULI ET MME N. BENKHALED.

*JE TIENS À REMERCIER MES CAMARADES DE
PROMOTION POUR LES NOMBREUSES DISCUSSIONS, ET
L'ENSEMBLE DES ENSEIGNANTS QUI ONT ASSURÉ NOTRE
FORMATION TOUT AU LONG DE MES ANNÉES D'ÉTUDE. AINSI,
MES AMIS QUI M'ONT AIDÉ À SURMONTER LES MOMENTS
DIFFICILES PARTICULIÈREMENT : B. BEKKI, O. SADLI, M. BENATIA,*

A. MAZARI, H. BENKABOUYA, H. AISSAOUI ET Y. GHOUBALI.

*ENFIN, JE DÉDIE CE TRAVAIL À TOUTE MA FAMILLE,
SURTOUT MA MÈRE POUR L'AFFECTION QU'ELLE M'A
TOUJOURS PORTÉE ET LE RÉCONFORT MORAL QUE J'AI
TOUJOURS TROUVÉ AUPRÈS D'EUX À TOUT MOMENT, ET MES
COLLÈGUES ET MES AMIS.*

Sommaire

Introduction Général	1
<u>CHAPITRE-I</u>	
<i>I – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i>	7
<i>I.1 – L'équation à plusieurs corps</i>	7
<i>I.2 – L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique</i>	9
<i>I.3 – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i>	9
<i>I.3.1 – Les théorèmes de Hohenberg et Kohn</i>	11
<i>I.3.2 – Les équations de Kohn-Sham</i>	12
<i>I.3.3 – La fonctionnelle d'échange-corrélation</i>	16
<i>I.3.3.1 – Les effets d'échange et de corrélation électronique</i>	18
<i>I.3.3.2 – La notion de trou d'échange-corrélation</i>	19
<i>I.3.3.3 – L'Approximation de la Densité Locale (LDA)</i>	21
<i>I.3.3.4 – L'Approximation de Gradient Généralisé (GGA)</i>	24
<i>I.4 – La résolution des équations de Kohn-Sham</i>	25
<i>I.5 – Les implémentations de la DFT</i>	28
<i>Références bibliographiques</i>	30

CHAPITRE-II

II.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	37
II.1.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	37
II.1.2. Principe de La méthode LAPW	40
II.2. Le rôle de la linéarisation	41
II.3. Développement en orbitales locales	42
II.3.1. La méthode LAPW+lo	42
II.3.2. La méthode APW+lo	43
II.4. Le concept de la méthode FP-LAPW	44
II.5. Le code Wien2k	45
Références bibliographiques	48

CHAPITRE-III

III.1. Introduction	53
III.2. Computationnel détails	53
III.3. Les propriétés Structurale et Electronique d'AIP	54
III.3.1. Les propriétés structurales	54
III.3.2. Propriétés électroniques	56
III.4. Les propriétés élastiques d'AIP	59
III.5. Conclusions	63
Références bibliographiques	64
Conclusion Général	67



Introduction

Générale

Introduction :

Les calculs des structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » et les méthodes qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables des dix dernières années, à fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent « raisonnables ».

Le présent manuscrit rassemble un ensemble de travaux effectués par le biais de tels calculs de structures électroniques et magnétiques sur le composé AIP. D'un point de vue global, le présent mémoire vise à étudier les propriétés structurales, électroniques et propriétés élastiques que nous avons pu obtenir grâce aux approches basées sur la DFT dans lequel l'approximation du gradient généralisé (GGA).

De manière générale, l'utilisation de la DFT pour ce travail s'effectue d'abord au travers d'optimisations de structures et de calculs d'énergies totales, réalisés dans le but de connaître la stabilité de phase, de confronter le résultat du calcul à l'expérience. L'intérêt principal de l'étude réside ensuite dans l'analyse des densités d'états, des dispersions de bandes, des populations électroniques, afin de permettre une interprétation physique des propriétés, interprétation qui consiste un premier pas vers une amélioration de ces propriétés. De façon à permettre une bonne compréhension des différentes méthodes de calculs de structures électroniques utilisées.

Introduction Générale

Le travail que nous présentons dans cette mémoire comprend plusieurs parties :

- *Nous rassemblerons dans une première partie rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).*
- *La deuxième partie rappelle le principe de la méthode plein potentiel onde plane linéairement augmentée (FP-LAPW).*
- *La troisième partie est une application directe de la DFT au matériau AIP.*

Les objectifs de ce travail seront de bien vérifier que les calculs des structures électroniques et élastiques permettent de reproduire de manière satisfaisante les grandes tendances qui sont observées expérimentalement.

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble de ce que les calculs de premiers principes, lorsqu'ils sont couplés aux résultats expérimentaux et analysés, auront apporté à la connaissance des divers matériaux étudiés.



CHAPITRE - I

Cadre théorique :
La Théorie de la Fonctionnelle
de la Densité
(DFT)

Sommaire

I – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	7
I.1 – L'équation à plusieurs corps	7
I.2 – L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique	9
I.3 – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	9
I.3.1 – Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
I.3.2 – Les équations de Kohn-Sham	12
I.3.3 – La fonctionnelle d'échange-corrélation	16
I.3.3.1 – Les effets d'échange et de corrélation électronique	18
I.3.3.2 – La notion de trou d'échange-corrélation	19
I.3.3.3 – L'Approximation de la Densité Locale (LDA)	21
I.3.3.4 – L'Approximation de Gradient Généralisé (GGA)	24
I.4 – La résolution des équations de Kohn-Sham	25
I.5 – Les implémentations de la DFT	28
Panorama des principaux choix d'implémentation	28

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : Density Functional Theory) fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock, qui requiert – notamment dans le cas des oxydes de métaux de transition – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Cet aspect revêt un caractère relativement important, en particulier pour le traitement des oxydes de terres rares considérés au cours de cette étude. Le développement de pseudopotentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

Ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Il permet tout d'abord d'indiquer les fondements théoriques sur lesquels est basée cette méthode de premiers principes. Par ailleurs, cette présentation donnera un aperçu des diverses implémentations que l'on doit sélectionner en vue de son utilisation d'un point de vue pratique, en particulier pour l'étude des réseaux cristallins. D'autre part, ce chapitre inclut également la présentation des concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyses topologiques de la densité électronique qui sont utilisées, notamment, pour caractériser la liaison chimique et les espèces présentes dans les matériaux.

I – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1 – L'équation à plusieurs corps

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

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

dans laquelle \hat{H}_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;

- la fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;
- $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

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

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

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (2)$$

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

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, \hat{H}_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, \hat{V}_T :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (3)$$

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

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (4)$$

dans laquelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_n} \quad : \text{énergie cinétique des N noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} \quad : \text{énergie cinétique des M électrons de masse } m_e$$

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

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

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

Soit :

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

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

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

I.2 – L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique

L'approximation de Born-Oppenheimer [1], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs *ab initio*, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, m_e/M_n , est en effet toujours inférieur à 5.10^{-4} et est ordinairement inférieur à 10^{-5} (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit *instantanée* relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande de transition électronique, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions c'est-à-dire l'inverse des fréquences de phonons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $\psi_R(\vec{r})$:

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (6)$$

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

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont « privés de leur statut dynamique » et sont réduits à une charge positive qui est devenue « externe » au nuage électronique. Le problème à (N+M) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) *non-adiabatiques* (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$. Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équations (4) et (5)) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équations (7) et (8)) :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} (+\hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}) \quad (7)$$

Soit :

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

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($\hat{T}_n = 0$), la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien issues de cette double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (*mono-* : \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} et *biélectronique* : \hat{V}_{e-e}). En dehors du nombre d'électrons propre au système, ces parties peuvent être considérées comme étant universelles. L'information spécifique au système – nature des noyaux et des positions atomiques – est contenue entièrement dans $\hat{V}_{ext} \propto \hat{V}_{n-n}$. Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_n , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Il convient de noter toutefois que cette approximation n'a par essence de validité que dans le cadre des processus chimiques adiabatiques (processus chimiques dans lesquels le système n'effectue aucune transition d'un état électronique à un autre) dans la mesure où elle impose de négliger les termes couplés *non-adiabatiques*. Cela correspond à restreindre la fonction d'onde à une seule surface d'énergie potentielle (SEP) électronique. Pour les processus non-adiabatiques (ou « diabatiques ») tels que les processus photochimiques, plusieurs SEPs (fondamentale et excitée(s)) peuvent intervenir. Par ailleurs, l'approximation de Born-Oppenheimer doit également être utilisée avec discernement lorsque les phénomènes physico-chimiques étudiés sont basés sur une relation étroite entre la mobilité des noyaux et les effets électroniques, tels que la conduction polaronique ou la supraconductivité.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

I.3 – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.3.1 – 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, *i.e.* 3. 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 [2] présentés ci-après.

- Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

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 :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)dr \tag{9}$$

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.

- 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 :

$$\left. \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \tag{10}$$

où $\rho_0(r)$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème [2] peut être énoncé de la façon suivante :

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

I.3.2 – 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 [4] et Fermi [5] 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 [7] 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 [3] 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-particule sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

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

Selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2], la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ peut être écrite selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (9)$$

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 $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$. 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 [2] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif.

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

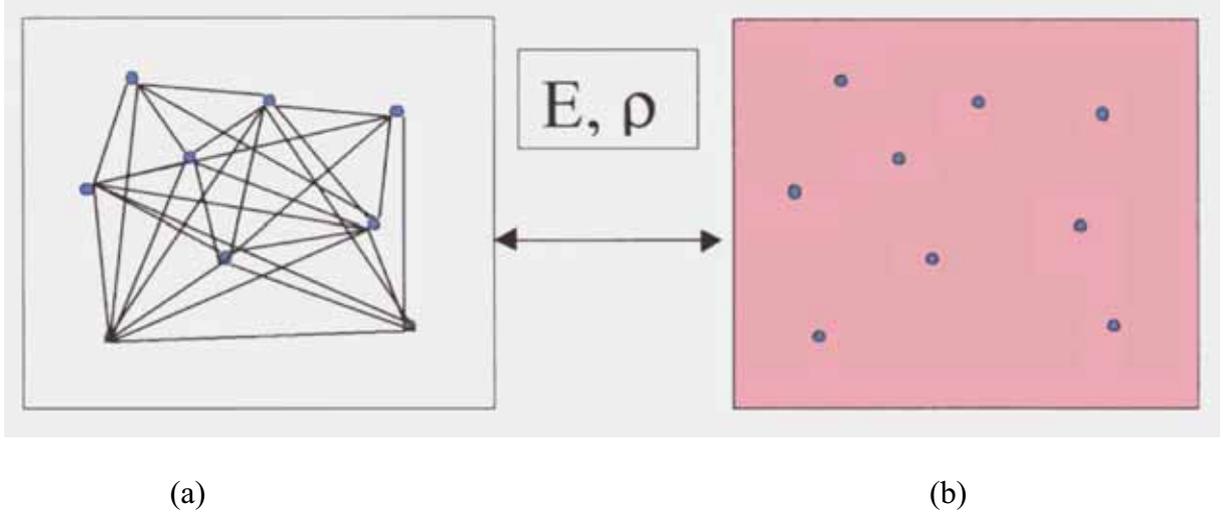


Figure 1 : (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle;
 (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

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 (*i.e.* le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction interélectronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (18)$$

avec $V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ et $E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$: fonctionnelle correspondant à la composante d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron ($\equiv J$).

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée « **énergie d'échange-corrélation** » et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique : *i.e.* $E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$) 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'énergie coulombienne du système réel, $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie coulombienne des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $V_H[\rho(\vec{r})]$: *i.e.* $E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$ (c.f. I.3.3.1 et I.3.3.2).

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.

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

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

$$T = \sum_i^M n_i \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_{\vec{r}_i} | \varphi_i \rangle \quad (19)$$

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

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2], une fonctionnelle de la densité :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_i^M \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_{\vec{r}_i} | \varphi_i \rangle \quad (20)$$

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

Equations de Kohn-Sham :

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT présentée au niveau du paragraphe I.3.1, s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [2], selon l'équation :

$$\mu = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (21)$$

dans laquelle le potentiel effectif formulé en tant que fonctionnelle de la densité électronique est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (22)$$

où $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ par rapport à $\rho(\vec{r})$: $V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$,

$$\text{et où } \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (23)$$

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

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

L'équation (21) est identique à celle issue des théorèmes de Hohenberg et Kohn (17) à la différence près que le système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est un système de fermions non-interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

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

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right]}_{\hat{H}_{KS}} |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (24)$$

Les équations (22-24) correspondent aux équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (24) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif « amélioré » peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (*i.e.* correspondant au critère de convergence fixé).

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

I.3.3 – 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.

La hiérarchie actuelle des principales catégories de fonctionnelles utilisées couramment est décrite de façon schématique dans le Tableau 1 (ordre de précision décroissant du haut vers le bas du tableau).

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride	Echange exact, $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
meta-GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau(\vec{r})$
GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
LDA	$\rho(\vec{r})$

Tableau 1 : Hiérarchie des principales catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation.

Dans le formalisme de l'écriture des fonctionnelles d'échange-corrélation, la 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, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (25)$$

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, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation, *i.e.* $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$, soit :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_x[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (26)$$

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.3.3.1 – 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 cœur. 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) [8], l'Interaction de Configuration [9], ou la méthode des moments (*i.e.* Coupled Cluster) [10].

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 (*i.e.* 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 (\vec{r}_1) et d'augmenter cette probabilité sur l'autre site (\vec{r}_2). L'effet de corrélation non-dynamique est pris en considération dans les méthodes de type SCF Multi-Configurationnel, *i.e.* MCSCF (Multiconfigurational Self Consistent Field) [11].

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.3.3.2 – 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, *i.e.* en exprimant

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

$$\left\langle \psi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_1 - r_2} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (27)$$

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 (*i.e.* ($V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]$)). Ce deuxième terme de l'expression (27) fait apparaître la notion de trou d'échange-corrélation moyen, $\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_2)\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, $\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentant quant à elle la fonction de corrélation de paire moyenne. Cette fonction traduit la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 si un électron est déjà situé en \vec{r}_1 . La notation $\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 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 \vec{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 :

$$\int \bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \int \rho(\vec{r}_2)\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (28)$$

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}_1 . 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 de 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.

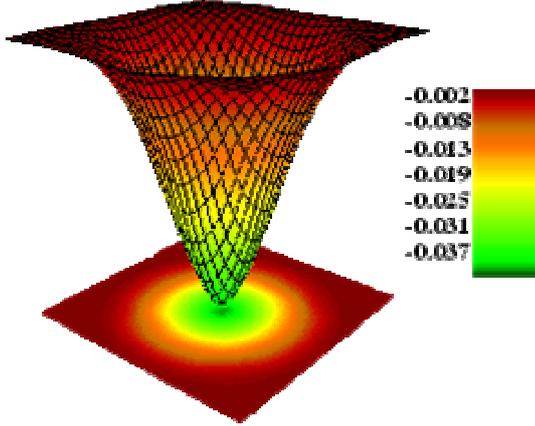


Figure 2 : Exemple de trou d'échange-corrélation obtenu à partir d'une fonctionnelle LDA.

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 :

$$\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \bar{\rho}_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \bar{\rho}_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (29)$$

dans laquelle $\bar{\rho}_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et $\bar{\rho}_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 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 :

$$\int \bar{\rho}_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (30)$$

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

$$\int \bar{\rho}_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0 \quad (31)$$

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, *i.e.* $E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})]-T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})]-V_H[\rho(\vec{r})])$. 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.3.3.3 – L'Approximation de la Densité Locale (LDA):

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) [12], 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 :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (32)$$

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 :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (33)$$

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée par la **formule de Dirac** (équations (34) et (35)) :

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (34)$$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (35)$$

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

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) :

$$E_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_{\downarrow}^{4/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{4/3}(\vec{r})]d\vec{r} \quad (36)$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x [\rho_{\downarrow}^{1/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{1/3}(\vec{r})] \quad (37)$$

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

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}] \quad (38)$$

dans laquelle $\zeta = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow}$ représente la polarisation de spin (différence normalisée entre ρ^\uparrow et ρ^\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) [13]. 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 iono-covalentes ou comportant des métaux de transition. En revanche, elle échoue dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis de \vec{r} tels que ceux impliquant des électrons f. Appliquée à l'étude de molécules ou matériaux appropriés, la fonctionnelle LDA fournit généralement des accords satisfaisants avec l'expérience concernant les propriétés structurales et vibrationnelles, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases (de structures similaires).

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 [14,15] (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.

I.3.3.4 – L'Approximation de Gradient Généralisé (GGA):

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $|\nabla\rho(\vec{r})|$ (Tableau 1). 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 I.3.3.4.2 et I.3.3.4.3).

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 :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (39)$$

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 [16-23] 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% [24, 25]. Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer les énergies totales [26, 27], les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes [28-31] et à allonger et assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige fortement [32] 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.4 – La résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger :

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

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right]}_{\hat{H}_{KS}} |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (45)$$

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

$$\psi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^P C_p^m \phi_p^b(\vec{r}) \quad (46)$$

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

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires pour exprimer $\psi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\phi_p^b(\vec{r})$.

Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisé pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'onde appartiennent à l'espace des fonctions qui possède une dimension P infinie. Par conséquent, P dans l'équation (46) est en toute rigueur infini. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte $\psi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\psi_m(\vec{r})$.

Ayant choisi une base et, de ce fait, une valeur finie de P, l'équation de Schrödinger (45) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_P^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (47)$$

dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement, *i.e.* : $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})C_p^m = 0$, où $H_{ij} = \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices hamiltonienne et de recouvrement. Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible. Ce système d'équations séculaires est linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il constitue un problème de détermination des valeurs propres ε_m et des fonctions propres $\phi_i^k(\vec{r})$ que l'on connaît bien dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, et est couramment résolu à partir de méthodes numériques standard.

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

Le cycle autocohérent :

L'équation (24) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent (Figure 3). La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques : $\rho^{in} = \rho^{cristal} = \sum \rho^{at}$.

- L'opérateur de Coulomb des équations de la DFT peut ensuite être évalué soit explicitement en résolvant l'équation de Poisson ($-\frac{1}{2} \nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r})$), soit en calculant les intégrales de Coulomb pour une base donnée en utilisant la densité « fittée ». La première procédure est la plus communément utilisée dans le cas des solides où les calculs du potentiel coulombien impliquent la sommation sur le réseau entier. Lorsque des fonctions de base de type gaussiennes sont utilisées (c.f. § I.5.1), la deuxième procédure est en revanche la plus adaptée.

- Le calcul du potentiel d'échange-corrélation, $V_{xc}(\vec{r})$, est typiquement réalisé sur une grille numérique dans l'espace réel et les résultats sont ensuite « fittés » ou exprimés sous une forme analytique appropriée. L'équation de Schrödinger mono-particule est alors résolue. Lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice : $(H - \epsilon_m S)C_p^m = 0$. En suivant le principe « d'Aufbau », les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée : $\rho^{out}(\vec{r}) = \sum_{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2$. Cette dernière étape met un terme au premier cycle. A ce stade, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie (ρ^{out}) et la densité d'entrée de ce cycle (ρ^{in}). Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulée de la façon suivante : $\rho_{i+1}^{in} = (1 - \alpha)\rho_i^{in} + \alpha\rho_i^{out}$ où α représente le paramètre de mélange et i correspond à la $i^{ème}$ itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, ρ_{i+1}^{in} , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence (e.g. : la différence entre ρ^{out} et ρ^{in}) fixé initialement soit atteint. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence (e.g. $\rho^{out} - \rho^{in}$) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

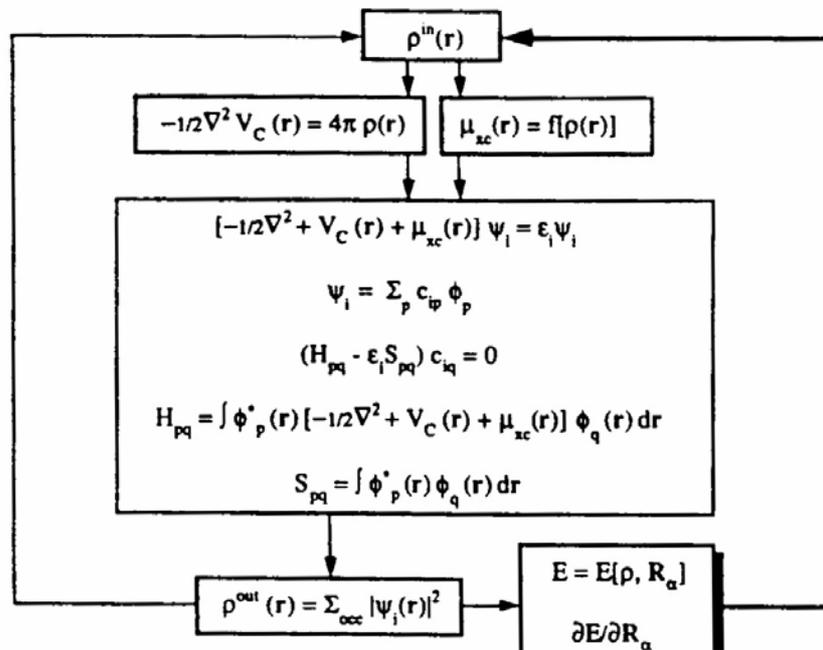


Figure 3 : Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale qui gouverne la procédure itérative en définissant à la fois le point de départ et le point de fin du cycle auto-cohérent.

I.5 – Les implémentations de la DFT

Panorama des principaux choix d'implémentation

Une description des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour des calculs de molécules, de surfaces ou de solides est fournie dans le Tableau 2. Ces données sont également présentées de façon plus schématique sur la Figure 4 à partir de l'équation de Schrödinger.

Potentiel	Echange-corrélation	Base
Conditions aux limites ◇ Périodiques ◇ Non-périodiques	Local ◇ LDA ◇ GGA	◇ Ondes planes ◇ Ondes planes augmentées ◇ Orbitales atomiques numériques ◇ Orbitales de type Slater ◇ Orbitales de type Slater augmentées
Forme ◇ « Muffin-tin » ◇ « Full-potential »	Semi-local ◇ meta-GGA	◇ Orbitales Gaussiennes ◇ Orbitales Gaussiennes + Ondes planes
Traitement des électrons de cœur ◇ Tous électrons ◇ Pseudopotentiels	Non local ◇ hybrides	◇ Sans base

Tableau 2 : Principaux choix d'implémentation concernant le potentiel, le traitement de l'échange-corrélation et la base dans le cadre de la DFT.

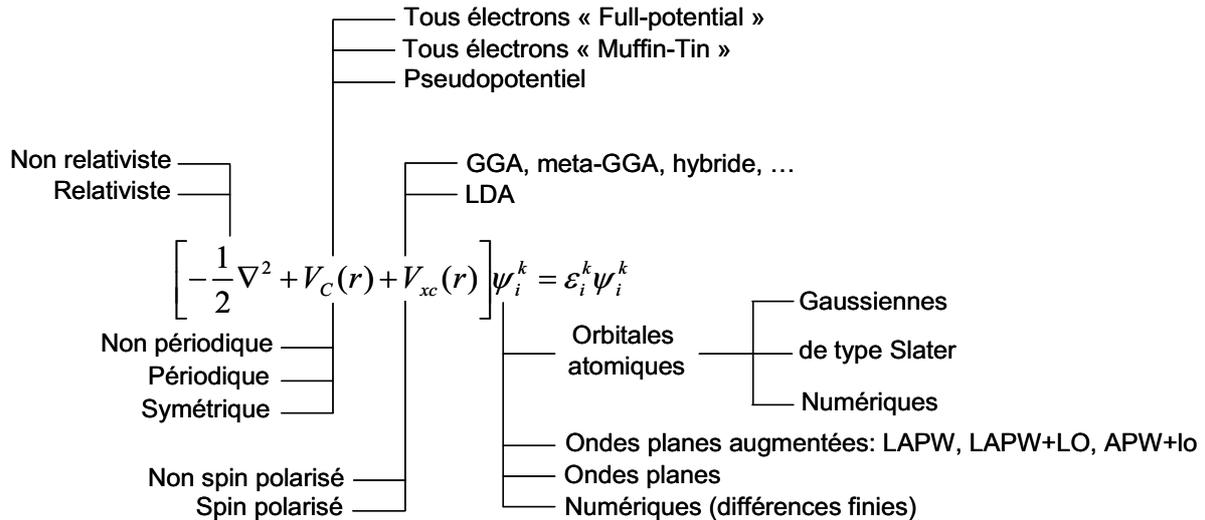


Figure 4 : Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation :

- (i) L'**énergie cinétique** peut être traitée de façon *non-relativiste* dans le cas des éléments légers. Une formulation *relativiste* de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.
- (ii) Le choix du **traitement de l'échange-corrélation** est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie.
- (iii) Les **bases de type « orbitale localisée »** ou « orbitales atomiques » (*i.e.* : numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes *non périodiques* (molécules) et des systèmes *périodiques*. Les **bases d'« ondes planes »** (présentées dans la partie I.5.2) sont également utilisées pour traiter les *réseaux cristallins*.
- (iv) Le **traitement du potentiel** est très étroitement lié au choix de la base. A titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un « *pseudopotentiel* » (notion présentée dans la partie I.5.3). De la même façon, une base « Augmented Plane Wave » (notion présentée dans la partie I.5.4) est typiquement utilisée dans un traitement « *tous électrons* » en appliquant les « conditions aux limites périodiques ».

Références bibliographiques :

- [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] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 112, 2643 (2000).
- [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, Akademie Verlag, 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. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1396 (1997).
- [24] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.*, 75, 889 (1999).
- [25] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 112, 2643 (2000).

- [26] 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).
- [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. Ozolinš, M. Körling, *Phys. Rev.*, B 48, 18304 (1993).
- [33] V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.*, 67, 460, (1989).
- [34] R. Neumann, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 266, 16 (1997).
- [35] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 5179 (1999).
- [36] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 2544 (1999).
- [37] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 112, 4020 (2000).
- [38] H.L. Schmider, A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *Theochem- J. Mol. Struct.*, 527, 51(2000).
- [39] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 92, 5397 (1990).
- [40] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.*, 75, 889 (1999).
- [41] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 (1993).
- [42] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 104, 1040 (1996).
- [43] A.D. Becke, in *Modern Electronic Structure Theory*, D.R. Yarkony, Ed., World Scientific: Singapore (1995).
- [44] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 1372 (1993).
- [45] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37, 785 (1988).
- [46] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 47, RC558 (1993).
- [47] D. Vanderbilt, *Phys. Rev.*, B 41, 7892 (1990).
- [48] P.E. Blöchl, *Phys. Rev.*, B 50, 17953 (1994).
- [49] O.K. Andersen, *Phys. Rev.*, B 12, 3060 (1975).
- [50] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, Chap. 8 (1965).
- [51] J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.*, 1, 35 (1964).

- [52] D. Singh, *Phys. Rev., B* 43, 6388 (1991).
- [53] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev., B* 42, 2051 (1990).
- [54] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, *Solid State Commun.*, 114, 15 (2000).
- [55] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [56] B. Silvi, A. Savin, *Nature*, 371, 683 (1994).
- [57] G.N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms in Molecules*, Dover, New York (1966).
- [58] R. Daudel, *Quantum Theory of the Chemical Bond*, Reidel, Dordrecht (1974).
- [59] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 92, 5397 (1990).
- [60] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, *Rep. Prog. Phys.*, 44, 893 (1982).
- [61] R.J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, MA (1991).
- [62] R. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.*, 80, 1943 (1984).
- [63] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuss, H.G. von Schneiring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 187 (1992).
- [64] L. De Santis, R. Resta, *Solid State Commun.*, 111, 583 (1999).
- [65] M. Kohout, A. Savin, *J. Comp. Chem.*, 18, 1431 (1997).
- [66] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.*, 74, 1088 (1996).

CHAPITRE - II

Cadre théorique :
Méthode Plein Potentiel-
Ondes Planes
Linéairement Augmentées

(FP-LAPW)

SOMMAIRE

II.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	37
II.1.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	37
II.1.2. Principe de La méthode LAPW	40
II.2. Le rôle de la linéarisation	41
II.3. Développement en orbitales locales	42
II.3.1. La méthode LAPW+lo	42
II.3.2. La méthode APW+lo	43
II.4. Le concept de la méthode FP-LAPW	44
II.5. Le code Wien2k	45
Références bibliographiques.....	48

II.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW):

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

II.1.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Salter expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [1-3]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [4] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron.

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

- ❖ Des sphères «Muffin-Tin» (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- ❖ Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (*MT*) présentant un symétrique sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (Figure.III.3).

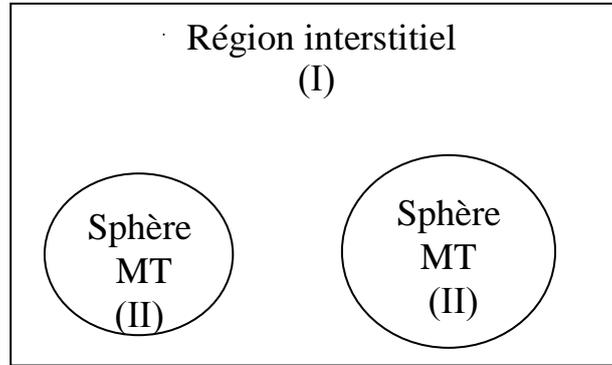


Figure III.3: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est la forme:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (38)$$

Où : R_α représente le rayon de la sphère *MT* et Ω le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (39)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [5] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (40)$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G J_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}|R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \right\} \quad (41)$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles étiquetées par \mathbf{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères dans les sphères et on obtient des planes augmentées (*APWs*).

Les fonctions *APWs* sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G .

La méthode *APW* présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$ présente dans l'équation (III.30). Suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [6] et par Andersen [7]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(\mathbf{r})$ donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

II.1.2. Principe de la méthode LAPW:

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies dans la méthode APW et la fonction \dot{U}_l doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U'_l(r) = r U_l(r) \quad (42)$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité des ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base ($LAPWs$) de la méthode $FP-LAPW$:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (43)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions $LAPWs$ sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions $LAPWs$ sont mieux adaptées que les fonctions $APWs$. Si l'énergie E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions $APWs$. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (44)$$

Où $O(E-E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode $FP-LAPW$ assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode $FP-LAPW$ entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions $LAPWs$ forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans

une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode *FP-LAPW*.

Takeda et Kubler [8] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs N-1 dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode *FP-LAPW* standard. Singh [9] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.2. Le rôle de la linéarisation:

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode dérive de la méthode APW, et se réduit à elle essentiellement lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ϵ , en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a vu sont de l'ordre de $(\epsilon - E_L)^2$, et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\epsilon - E_L)^2$. Donc, il semble nécessaire de poser E_l simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables, et d'utiliser d'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de E_l , et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, tandis que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres, et la raison de cet échec est liée à la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition, et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $U'_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec la même l . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur d'étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur étendus varient selon le choix de E_l . Dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les basses LAPW et l'état du cœur

qu'un faux composant connu sous le nom de bande fantôme apparaît dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde semi-cœur. Malgré que, ces bandes fantômes soient facilement indentifiables, elles ont une petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et ont le caractère l de l'état du cœur. Mais toutefois, leur présence empêche les calculs d'aboutir sans la modification de E_l . la solution idéal pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné.

II.3. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation El [10]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de El n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [11,12] et les métaux de transition [13,14]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.3.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [15] a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (45)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.3.2. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, *Nordström* et *Singh* [16] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

- Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \mathbf{A}_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (46)$$

➤ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+LO* définies par :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & r > R_{\alpha} \\ [\mathbf{A}_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_l) + \mathbf{B}_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (47)$$

Dans un calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [17].

II.4. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [18] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{V}_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \mathbf{V}_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (48)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{V}_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (49)$$

III.5. Le code Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Balha* et *Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de *Vienne* (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par *Blaha*, *Schwartz* et *Luitz* [19]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [20,21], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [22], les oxydes non ferromagnétiques [23] et même les molécules [24].

Wien2k [25] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (III.4)

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du coeur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence.

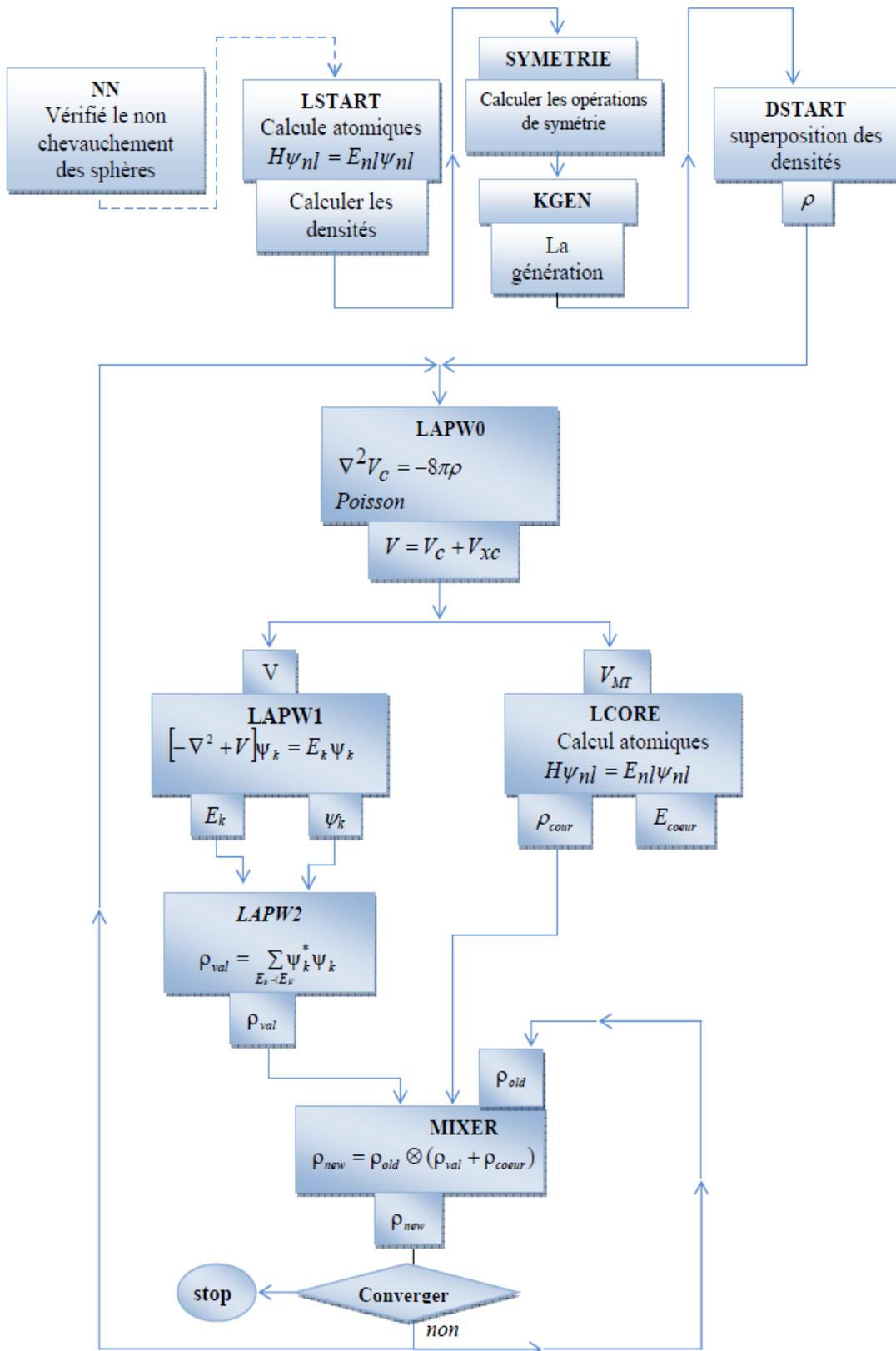


Figure III.4 : L'organigramme des programmes du code wien2k

Références bibliographiques:

- [1] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [2] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1937).
- [3] T. Loucks. *The Augmented Plane Wave Method*, Benjamin, New York (1967).
- [4] Im Tsidilkovski, *Band structure of semiconductors*, **19**, 35 (1982).
- [5] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 2041(1975).
- [6] D. D. Koelling and G. O. Abrman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [7] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [9] D. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 6388 (1991).
- [10] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [11] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [12] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [13] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [14] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [15] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [16] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [17] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64**, 195134 (2001).
- [18] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [20] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* **52**, 153 (1989).
- [21] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3545 (1995).
- [22] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990).
- [23] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* **81**, 545 (1996).
- [24] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1387 (1995).
- [25] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1038 (1998).



CHAPITRE - III

Résultats

&

Discussions

SOMMAIRE

1. Introduction	53
2. Méthode de calcul	53
3. Les propriétés Structurale et Electronique de AIP	54
3.1. Les propriétés structurales de AIP	54
3.2. Propriétés électroniques de AIP	56
4. Les propriétés élastiques de AIP	59
5. Conclusions	63
Références bibliographiques	64

1. Introduction :

Au cours du dernier siècle, le silicium est le matériau dominant dans l'électronique de semi-conducteurs. Son position unique peut être attribué à un certain nombre de facteurs, c'est le deuxième matériau le plus abondant sur la terre, il peut être affiné à la pureté extrêmement élevée et cultivé en cristaux presque parfaits; ses surfaces peut être oxydé pour former un diélectrique stable de haute qualité, et les propriétés mécaniques qui rendent notable même en l'absence de ses attributs électriques. Malgré ces qualités, d'autres semi-conducteurs sont désormais trouver des applications croissantes dans des dispositifs électroniques. Ces nouveaux matériaux proviennent principalement de la famille des semi-conducteurs **III-V**. Dans certains dispositifs, matériaux **III-V** remplacer le silicium en raison de leurs propriétés uniques.

Le groupe **III-phosphure** semi-conducteurs a attiré un beaucoup d'attention anticiper fabrication des dispositifs électroniques importants.

Le phosphure d'Aluminium **AIP** revêt une importance particulière dans la conception de transfert d'électrons appareil et technologiquement important que les points d'extrémité de système ternaire. Dans des conditions ambiantes ce composé cristallisé dans la structure de **ZincBlende cubique** avec un groupe spatial (**Fm3m**) et possède une largeur de bande interdite indirecte.

Il existe un certain nombre de calculs théoriques et expérimentaux pour les constantes structuraux et élastiques de ce composé en utilisant des méthodes différentes.

2. Méthode de calcul :

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (**FP-LAPW**) [1-3] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) [4,5] et mis en œuvre dans le paquet **WIEN2K** [6].

Le potentiel d'échange-corrélation était calculé par l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) basé sur Perdew et al. [7]. Dans la méthode **FP-LAPW**, la cellule de l'unité est divisé en sphères non-chevauchement centrées sur les sites atomiques (Sphères muffin-tin) de rayon **RMT** et une zone interstitielle(**IR**). En sphères-moules à muffins, les fonctions d'onde Kohn-Sham sont développés dans une combinaison linéaire de fonctions radiales sphériques harmoniques, et dans l'espace restant de la cellule unitaire un ensemble des ondes plan de base est choisie. L'ensemble de base à

l'intérieur de chaque sphère muffin-tin est divisée en sous-ensembles de base et de valence. Le noyau Unis sont traités à l'intérieur de la partie sphérique du potentiel seulement et sont supposés avoir une densité de charge à symétrie sphérique totalement confiné à l'intérieur des sphères moules à muffins. La partie valence est traitée dans un potentiel élargi en harmoniques sphériques.

Les fonctions d'ondes de valence à l'intérieur des sphères sont étendus jusqu'à $l_{\max} = 10$. Les états **Al** ($3s^2 3p^1$), et **P** ($3s^2 3p^3$) sont traités comme des électrons de valence.

Dans les calculs présentés ici, nous utilisons une vague de coupure plane $RMT \cdot K_{\max} = 8$. Nous avons choisi les rayons muffin-tin de **2.04** et **2.26** Bohr de **Al** et **P** respectivement. Les calculs auto-cohérent sont considérés à converger quand le total d'énergie du système est stable à moins de 10^{-4} Ry. Les intégrales sur la zone de Brillouin sont effectuées jusqu'à $14 \times 14 \times 14$ K-point [8].

3. Les propriétés Structurale et Électronique:

3.1. Les propriétés structurales :

Afin de calculer les propriétés de l'état fondamental de notre composé, l'énergie totale est calculée dans la phase **ZB(B3)** pour des volumes différents à travers le volume d'équilibre V_0 . Les énergies totales calculées en fonction du volume réduit de ce composé sont données à la **Fig-1**. On voit sur cette courbe $E(V)$, que la phase **ZB** est stable dans les conditions ambiantes. Les énergies totales calculées sont ensuite montés à l'équation d'état de Murnaghan [9] pour déterminer les propriétés de l'état tel que le constant d'équilibre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée de pression B'_0 . Les paramètres d'équilibres calculés (a_0 , B_0 et B'_0) pour la structure **ZB** sont indiqués dans le **tableau-1**, qui contient aussi les données expérimentales et théoriques pour la comparaison. Elles sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles [10-14]. En comparaison avec les données expérimentales [15], nous constatons que les paramètres de maille sont surestimés alors que les modules de compressibilité sont sous-estimés. Cela est attribué à notre utilisation de la **GGA**, qui est bien connu à surestimer légèrement le constant du réseau et sous-estimer les valeurs de module de compressibilité par rapport à celles mesurées.

Tableau-1 :

Le paramètre de maille calculé a_0 , le module d'élasticité volumique B_0 et son dérivé de pression B'_0 pour le composé AIP, comparer avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

	AIP		
	present	Expt.	Calculs Théoriques
$a_0(\text{Å})$	5.5128	5.451 ^a	5.436 ^b , 5.511 ^b , 5.417 ^c , 5.520 ^d , 5.535 ^e , 5.400 ^f
$B_0(\text{GPa})$	80.754	86 ^a	82 ^b , 89 ^{b,c} , 96 ^d , 101 ^e , 89.1 ^g
B'_0	3.9		3.99 ^{b,g} , 4.14 ^b , 4.04 ^c

^a Ref. [15]
^b Ref. [10]
^c Ref. [11]
^d Ref. [12]
^e Ref. [13]
^f Ref. [28]
^g Ref. [27]

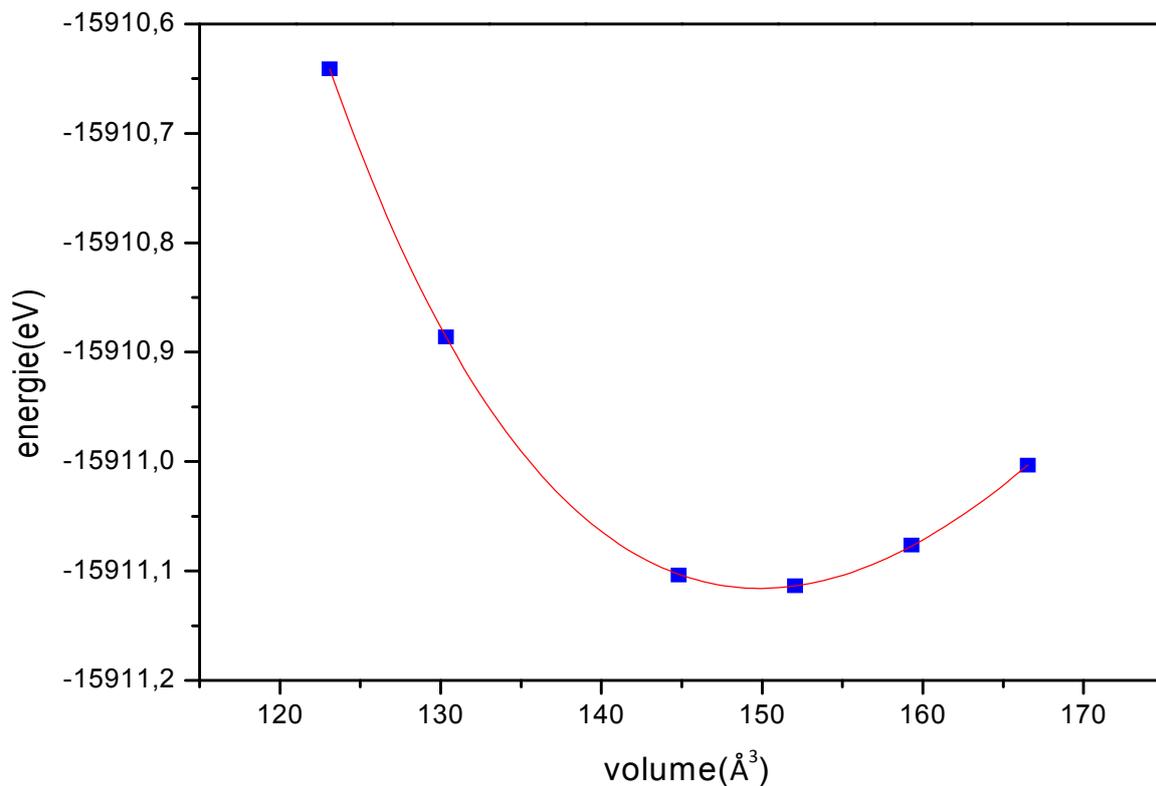


fig. 1. Les énergies totales calculées en fonction du volume dans la structure ZincBlende pour AIP.

3.2. Propriétés électroniques :

Les structures de bandes calculées de composé **AIP** au volume d'équilibre dans la phase ZincBlende sont présentés sur la **Fig-2**. Cette figure indique clairement la nature **ionique-covalent** et le comportement **semi-conducteurs**. Pour ce composé, le maximum de la bande de valence (**VBM**) est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction (**CBM**) est situé au point **X**, ce qui entraîne une transition de bande d'énergie interdite indirecte (Γ -**X**). Les calculées des bandes interdites indirectes sont comparées avec les mesures expérimentales et les autres prédictions théoriques dans le **tableau-3**.

Pour élucider la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé le total et les densités d'états partielles (**DOS**) de ce composé. Elles sont affichées dans la **figure-2**.

Ces résultats montrent que les bandes supérieures de **valence** sont régies par **hybridation** entre les états **P-3s** et **Al-3s**. La partie inférieure des bandes de valence découle principalement des états **P-3s**. La partie restante on haut de niveau de Fermi (E_F) est essentiellement dominée par les états **P-3p** avec la contribution des états **Al-3s**. Dans les bandes de **conduction**, du haut niveau de Fermi à la forte pointe est dominé par les états **P-3p**. La partie haute de la pose des bandes de conduction contient un mélange des états **Al-3p** et **P-3p**.

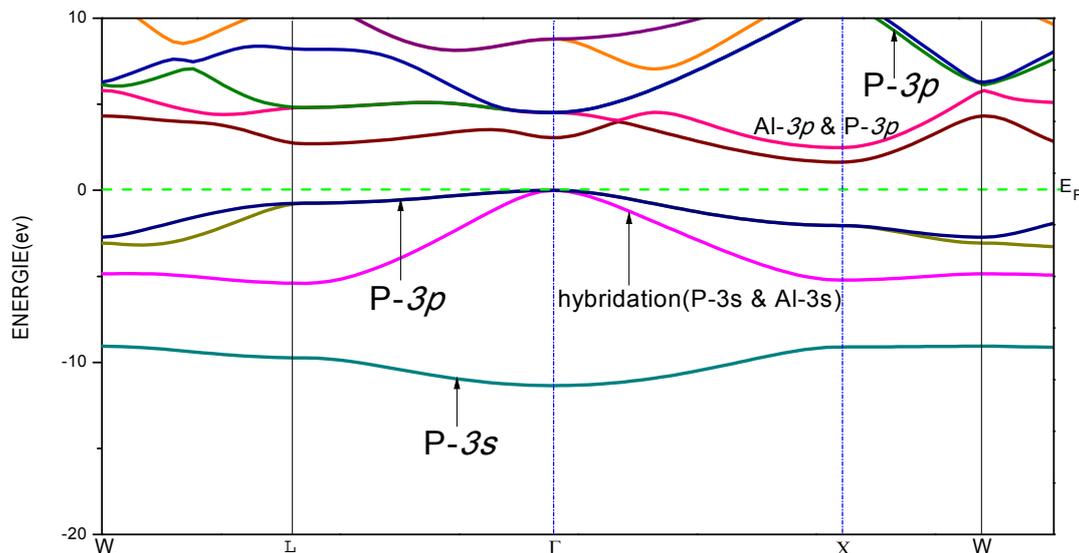


fig. 2. Les structures de bandes calculées selon les principales directions de symétrie supérieure d'AIP dans la phase ZB (B3).

Tableau-2 :

Le gap de bande d'énergie calculée (eV).

	AIP		
	Present	Expt.	Calculs Théoriques
$E_g(\Gamma-X)$	1.63	2.5 ^a	1.44 ^b , 1.57 ^b
^a Ref. [15]			
^b Ref. [10]			

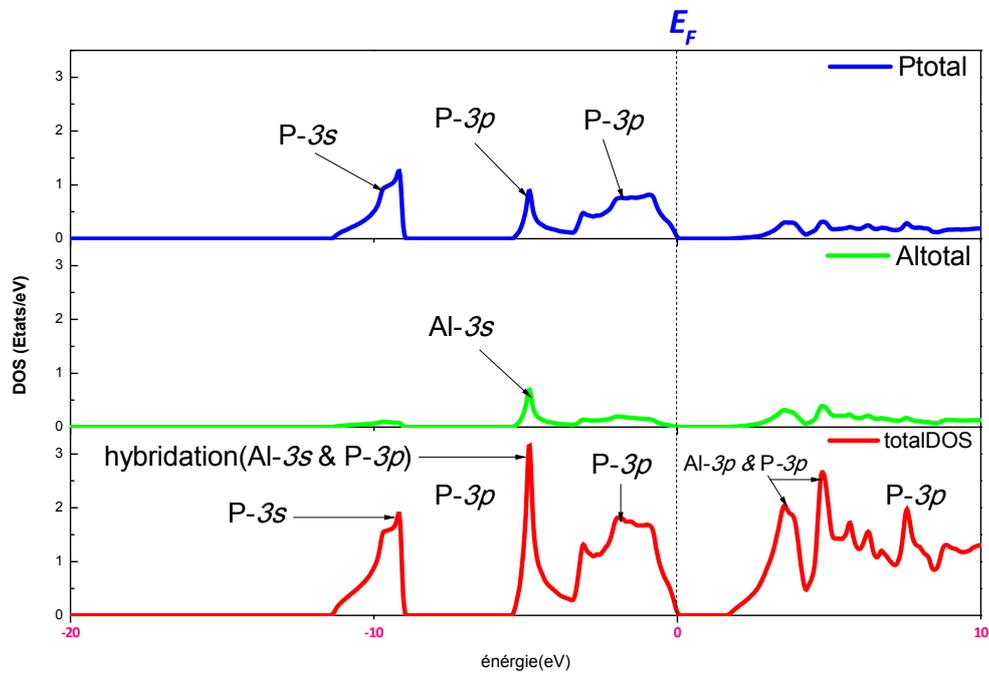


fig-3 : Densité d'état total de AIP (ZB)

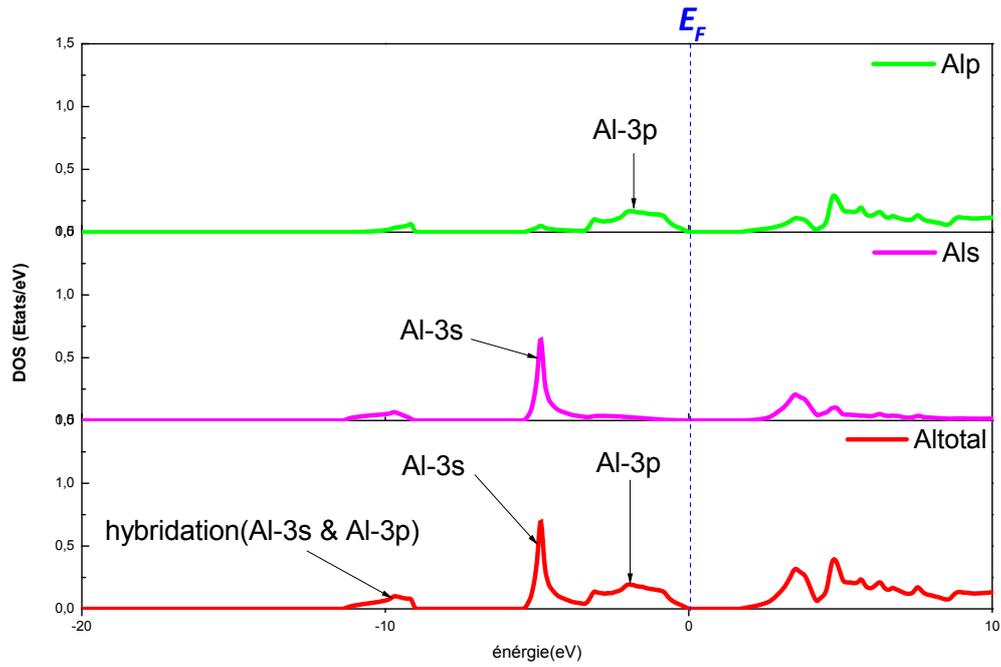


fig-4 : Densités d'état partiel et local de Al dans le composé AIP (ZB)

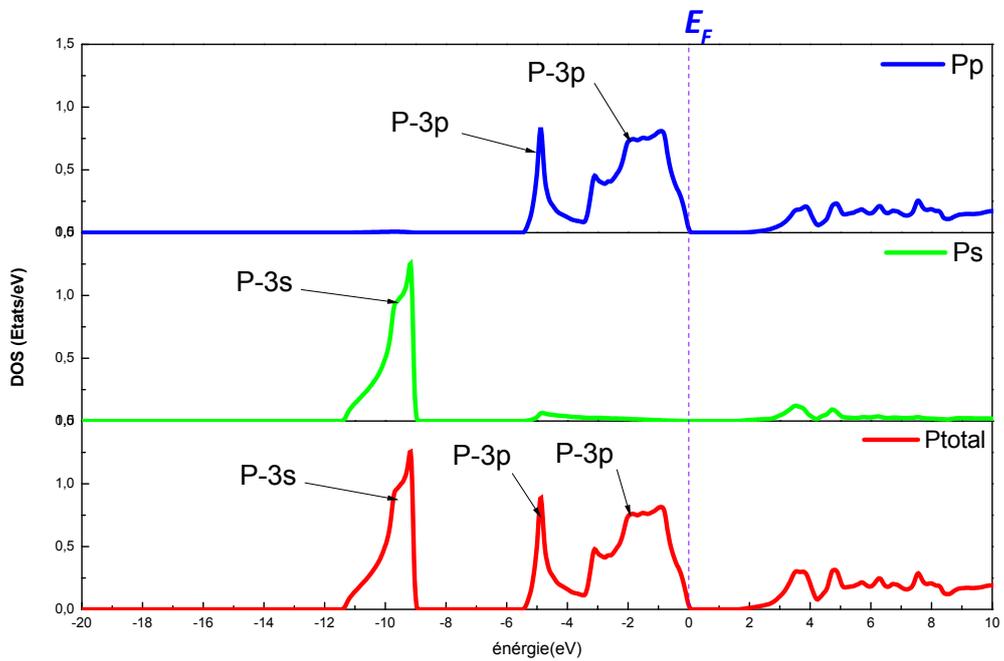


fig-5 : Densités d'état partiel et local de P dans le composé AIP (ZB)

4. Les propriétés élastiques :

Les modules élastiques exigent la connaissance de la dérivée de l'énergie en fonction de la contrainte de réseau. Il est bien connu qu'un cube cristal a seulement trois constants élastiques indépendants, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ainsi, un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer toutes les constantes.

La première consiste à calculer l'équation de la masse module B_0 , qui est liée à ces constantes élastiques par la formule ce qui suit:

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (1)$$

Le deuxième type consiste à effectuer une déformation tétragonale à volume conservé proposée par le tenseur suivant:

$$\begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

L'application de cette souche a un effet sans contrainte sur l'énergie totale de sa valeur comme suit:

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12}) \cdot V_0 \delta^2 + O(\delta^3) \quad (3)$$

Où V_0 est le volume d'équilibre.

Enfin, le dernier type de déformation, nous utilisons le tenseur de volume conservatrice souche rhomboédrique donné par :

$$\frac{\delta}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Qui transforme l'énergie totale de :

$$E(\delta) = E(0) + (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \cdot (V_0/6) \delta^2 + O(\delta^3) \quad (5)$$

Pour un cristal cubique, le constant de cisaillement C_s est donnée par :

$$C_s = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (6)$$

Un autre paramètre important est le paramètre de Kleinman , qui décrit la position relative sous-réseaux du cation et de l'anion sous distorsions de contrainte de volume

conservation qui laisse les positions ne sont pas fixées par symétrie. Il est connu qu'une faible valeur de ξ implique qu'il y a une grande résistance à la flexion et inversement [16,17]. Nous avons utilisé la relation suivante [18]:

$$\xi = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (7)$$

Dans l'approche de l'Voigt-Reuss-Hill (VRH) le module d'efficacité pour polycristaux pourraient être estimés par la moyenne arithmétique des deux limites bien connues de monocristaux selon Voigt [19] et Reuss [20] (voir aussi Refs. [21,22]). Dans ces approximations à savoir, Voigt (V) et Reuss (R), le module de cisaillement G pour cristalline cubique, est calculée par les relations suivantes:

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12}) \cdot C_{44} / [4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (8)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) / 5 \quad (9)$$

$$G = (G_R + G_V) / 2 \quad (10)$$

Nous calculons aussi le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν , qui sont souvent mesurées pour les matériaux poly-cristallins lorsque enquête leur dureté. Ces quantités sont liées à le module de compressibilité B et le module de cisaillement G par les équations ce qui suit:

$$E = 9B \cdot G / (3B + G) \quad \& \quad \nu = (3B - E) / (6B) \quad (11)$$

Une fois que nous avons calculé le module d'Young E , le module de compressibilité B et le module de cisaillement G , nous pouvons obtenir la température de Debye, qui est un paramètre fondamentale importante étroitement liée à de nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion.

A basse température les excitations vibratoires apparaissent uniquement de vibrations acoustiques. Ainsi, à basse température, la Température de Debye calculé à partir des constantes élastiques est le même que celle déterminée à partir de mesures précises. L'un des méthodes standards pour calculer la température de Debye Θ_D , est à partir les données des constantes élastiques. La température de Debye Θ_D peut être obtenu à partir de la vitesse moyenne du son v_m , par la relation suivante [23]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi \cdot v_m} \right)^{1/3} \cdot v_m \quad (12)$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann et V_a est le volume atomique. La vitesse moyenne du son dans les poly-cristallins matériaux est donnée par [24] :

$$v_n = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (13)$$

Où v_l et v_t sont la vitesse du son longitudinal et transversal obtenu en utilisant le module de cisaillement G et le module d'élasticité volumique B_0 de l'équation de Navier [25]:

$$v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \& \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Les constantes élastiques définissent les propriétés des matériaux qui subissent des contraintes, se déforment et ensuite récupèrent leur forme initiale après cessation contrainte. Ces constantes sont importantes au l'étude des solides, ils sont étroitement liés à divers phénomènes fondamentaux à l'état solide comme liaison inter-atomique, équations d'état et spectres des phonons etc. Les propriétés élastiques sont également liées aux paramètres thermodynamique comme la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et paramètre Grüneisen. Plus important encore, la connaissance des constantes élastiques est essentielle pour de nombreuses applications pratiques liées aux propriétés mécaniques d'un solide: déviation de la charge, thermoélastiques contrainte, déformation interne, des vitesses du son, et la ténacité à la rupture.

Il est bien connu que la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) s'est révélée prédictive capacités de calcul des coefficients de rigidité dans les composés inorganiques [26-28]. Ainsi, pour obtenir les constantes élastiques de ces composés ayant une structure cubique, nous avons utilisé la méthode développée par **Charpin** et intégrée dans le code **WIEN2K**. Dans nos calculs, nous considérons que de petits treillis distorsions afin de rester dans le domaine élastique de cristalline. Les constantes élastiques calculées (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le constant de cisaillement (C_s), le module de cisaillement (G), le module de Young (E) et le paramètre de Kleinman () sont listés dans le **Tableau-3**.

Notre calcul des valeurs C_{11} et C_{12} sont en accord raisonnable avec l'expérimental pour notre composé étudié celle-ci. Nos valeurs obtenues de C_{11} , C_{12} et C_{44} sont en assez bon accord avec ceux obtenu par la méthode ab-initio pseudo-potential [29-33] pour le composé considéré. Nous mentionnons que la méthode Charpin, utilisée dans ce travail, a été appliquée avec succès pour certains composés binaires [34-36]. Il est intéressant de noter que la valeur C_{44} est plus sensible à la relaxation des positions des atomes anioniques dans le [001] [37,38]. Le pas ré-optimisation des anioniques

positions des atomes conduit à une surestimation de la valeur C_{44} par rapport à l'expérimental et c'est peut-être l'explication de la surestimation de la valeur calculée par rapport au mesurée une.

Les conditions traditionnelles de stabilité mécanique à cristaux cubiques sont exprimées en termes de constantes élastiques comme suit:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \text{ [39].}$$

Les constants élastiques calculés énumérées dans le **Tableau-3**, ont satisfait aux critères de stabilité ci-dessus, ce qui indique que ce composé est **stable élastiquement**.

Tableau -3 :

Calculées des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), le constante de cisaillement C_s (en GPA), module de cisaillement G (en GPa), le module d'Young E (en GPa) et paramètre de Kleinman , ainsi que les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_s	ξ	G	E
AIP							
Present	123.70	59.30	85.60	32.20	0.608	64.20	145.6
Ref.[35]	132.25	67.50	76.55				
Ref.[40]	133.00	63.00	61.50				
Ref.[38]	132.50	66.70	62.70	32.90	0.627		

Les vitesses sonores et la température de Debye (θ_D) ont été obtenues à partir des constantes élastiques calculées du **tableau-3**, tel que décrit dans la section 2. Les résultats sont présentés dans le **tableau-4**. Nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction pour ces propriétés.

Tableau-4:

La densité calculée (ρ en g/cm³), le son longitudinal, transversal et la vitesse moyenne du son (v_l , v_t et v_m en m/s) calculé à partir de module d'élasticité poly-cristallins, et la Températures de Debye (θ_D en K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

Composé	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
AIP	2.38	8426	4981	5518	603

5. Conclusions :

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques de *AIP* en utilisant la méthode **FP-LAPW** basé sur la **DFT**.

La principale conclusion de nos résultats suit:

(i) Nos résultats des propriétés structurales et élastiques sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques ; à notre connaissance aucun résultat expérimental a été trouvé dans la littérature.

(ii) Le structure de bande calculée d'**AIP** à phase B3 montre un gap indirect (-X), $E_g = 1.63$ eV donc est en bon accord avec d'autres calculs et sous-estimé par rapport à l'expérience.

Références bibliographiques:

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sj *stedt*, L. Nordstr *m*, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [2] E. Sj *stedt*, L. Nordstr *m*, D.J. Singh, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15.
- [3] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universit *t* Wien, Austria, 2001, ISBN: 3-9501031-1-2.
- [7] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [8] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188
- [9] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [10] Rashid Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. Javad Hashemifar, Hadi Akbarzadeh, *Physica B* 403 (2008)1876.
- [11] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Cartier, *J. Phys.: Condens. Matter* (2000) 5655.
- [12] O. Madelung, *Landolt-B *r*nstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series*, Springer, Berlin, 1982.
- [13] P. Kocinski, M. Zbroszczyk, *Semicond. Sci. Technol.* 10 (1995) 1452.
- [14] R.M. Wentzcovitch, K.J. Chang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 1071.
- [15] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures, second ed.*, Krieger, Malabar, 1986.
- [16] L. Kleinman, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2614.
- [17] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segal, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 1502.
- [18] W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, Dover, New York, 1989.
- [19] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [20] A. Reuss, *Z. Angew. Math Mech.* 9 (1929) 49.
- [21] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), *Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, London, 1995, pp. 195–210 (Chapter 9).
- [22] Z. Hashin, S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids* 10 (1962) 335.

- [23] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, *Physica B* 293 (2001) 199.
- [24] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [25] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [26] P.T. Jochym, K. Parlin´ski, P. Krzywiec, *Comput. Mater. Sci.* 29 (2004) 414.
- [27] U.D. Wdowik, K. Parlin´ski, A. Siegel, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1477.
- [28] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, *Comput. Mater. Sci.* 39 (2007) 709.
- [29] M.J. Herrera-Cabrera, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, *Phys. Status Solidi (b)* 223 (2001) 411.
- [30] P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, *Semicond. Sci. Technol.* 7 (1992) 1437.
- [31] P. Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, A. Munoz, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 14705.
- [32] S.Q. Wang, H.Q. Ye, *Phys. Stat. Sol. (b)* 240 (2003) 45.
- [33] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5815.
- [34] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, *Comput. Mater. Sci.* 35 (2005) 432;
- F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006) 362.
- [35] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006) 29.
- [36] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A.H. Reshak, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006) 263.
- [37] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, A. Dellin, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 9615.
- [38] R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria-Fara, M. Prencipe, *Chem. Phys.* 156 (1991) 11.
- [39] J. Wang, S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4182.
- [40] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.



Conclusion

Générale

Conclusions:

Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques de AIP, ainsi que leurs propriétés élastiques.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales dans la phase ZincBlende (la phase la plus stable). On a pu ainsi déterminer le paramètre du réseau a_0 et le module de compressibilité B en utilisant l'approximation GGA.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques. L'étude des structures de bandes électroniques, des densités d'états et des densités de charge, a permis nous de faire les conclusions suivantes :

- Le composé AIP dans la phase ZincBlende présente une bande d'énergie interdit indirect (Γ -X) qui nous distingue que notre matériaux a un aspect semi-conducteur entre les atomes estimés par rapport aux données expérimentales.*
- Nous avons conclu également qu'indiquent le caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimique.*

La deuxième section de notre travail a été consacrée à l'étude des propriétés élastiques du notre composé est connaitre leur comportement, les résultats obtenue est le suivant :

- Nous avons trouvé une dépendance linéaire du module de compressibilité et les constantes élastiques par rapport à la pression appliquée.*
- Nous avons calculé le module de cisaillement G et le module d'Young E , pour les agrégats AIP poly-cristallin idéal.*
- Nous avons calculé la température de Debye pour le composé étudié.*

Résumé:

Dans notre travail :

*Nous avons étudié les constantes d'équilibre et l'énergie de structures de bande de composé **AIP** (Phosphore d'Aluminium) ont utilisés la méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées avec Potentiel total (**FP-LAPW**) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Le calcul a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) intégrer dans le code **WIEN2K** pour le potentiel d'échange-corrélation. Le résultat obtenu est raisonnable et se compare bien avec les données expérimentales et d'autres calculs.*

Abstract:

In our work:

*We have studied the equilibrium constants and the band structure's energy of compound **AIP** (Phosphorus of Aluminum) use the Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (**FP-LAPW**) method within the theory of density functional theory (**DFT**). The calculation was performed using the generalized gradient approximation (**GGA**) inclusion in the **WIEN2K** code for the exchange-correlation potential. The result is reasonable and compared well with experimental data and other calculations.*