

# **Chapitre II**

## **Outils théoriques**

**1<sup>ère</sup> Partie :**

***La Théorie de la Fonctionnelle de la  
Densité***

## 1. Introduction :

La description quantique 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. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

## 2. L'équation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots(II.1)$$

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal.

H est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{TOT} = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \dots\dots\dots(II.2)$$

Dans laquelle les termes  $T_e, T_N, V_{N-N}, V_{e-e}$  et  $V_{N-e}$  correspondent à :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \Delta_i : \text{est l'énergie cinétique des électrons} \dots\dots\dots(II.3)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k^M \Delta_k : \text{est l'énergie cinétique des noyaux} \dots\dots\dots(II.4)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_k^M \sum_{l \neq k}^M \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad \begin{array}{l} \text{énergie potentielle de l'interaction} \\ \text{répulsive noyau-noyau} \end{array} \dots\dots\dots(II.5)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \begin{array}{l} \text{énergie potentielle de l'interaction} \\ \text{répulsive électron-électron} \end{array} \dots\dots\dots(II.6)$$

$$V_{e-N} = -\sum_k^M \sum_{i \neq k}^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad \begin{array}{l} \text{énergie potentielle de l'interaction} \\ \text{attractive électron_ noyau} \end{array} \dots\dots\dots(II.7)$$

$e$  : la charge de l'électron.

$m$  : la masse de l'électron.

$M^k$  : la masse du noyau.

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

$R_k, R_l$  définissent les positions des noyaux (k) et (l) respectivement.

$Z_k, Z_l$  : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l) respectivement.

L'équation de Schrödinger (1) contient  $N+M$  particules ; Il est plus évident qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de le faire, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

### 3. L'approximation de Born – Oppenheimer :

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [1], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux, l'énergie potentielle noyaux – noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{TOT} = H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \dots\dots\dots(II.8)$$

$H_e$  est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \psi = E_e \psi \dots\dots\dots(II.9)$$

La nouvelle équation (II.9) obtenue représente un problème à  $N$  corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

#### 4. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [2].

Cela permet de remplacer le potentiel du type  $1/r_{ij}$  qui dépend des coordonnées des deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \dots\dots\dots(II.10)$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \dots\dots\dots(II.11)$$

$$\text{Telque : } \left\{ \begin{array}{l} U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|} \quad \text{est l'énergie potentielle de l'électron(i) dans le champ} \\ \hspace{15em} \text{de tous les noyaux(k)} \\ R_k^0 : \text{ la position fixe des noyaux (k)} \\ V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad \text{est le champ effectif de Hartree} \end{array} \right.$$

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Phi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi_1(r_1) \Phi_2(r_2) \Phi_3(r_3) \dots \Phi_n(r_n)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \dots\dots\dots(II.12)$$

$$\text{Avec : } H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \dots\dots\dots(II.13)$$

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \dots\dots\dots(II.14)$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \dots\dots\dots(II.15)$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [3].

$$\psi_e = \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix}$$

Avec  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire. En outre, la résolution du système d'équations (II.15) reste difficile dans le cas des solides.

### 5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [4], [5]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [6].

Le Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn. Ces derniers montrent que l'énergie totale  $E$  d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons  $\rho(r)$

$$E = E(\rho) \dots \dots \dots (II.16)$$

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}} &= \langle \psi | H | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | T + V_{e-e} + V_{ext} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | T + V_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle \end{aligned}$$

$$E_{V_{ext}} = F_{HK} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \dots \dots \dots (II.17)$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \dots\dots\dots(II.18)$$

Donc il reste à déterminer  $F_{HK}[\rho]$  :

$$F_{HK} = V_{e-e}[\rho(r)] + T[\rho(r)] \dots\dots\dots(II.19)$$

$T[\rho(r)]$  : est l'énergie cinétique du système.

$V_{e-e}[\rho(r)]$  : est le terme d'interactions électrons – électrons.

Les expressions de  $T$  et de  $V_{ee}$  n'étaient pas connues, Kohn et Sham [7] ont proposé les séparations suivantes :

$$\begin{aligned} T[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \\ &= T_s[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \dots\dots\dots(II.20) \end{aligned}$$

$T_s[\rho(r)]$  : est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

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

$$\begin{aligned} V_{e-e}[\rho(r)] &= E_H[\rho(r)] + (V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \\ &= E_H[\rho(r)] + E_x[\rho(r)] \dots\dots\dots(II.21) \end{aligned}$$

$E_H[\rho(r)]$  : est la composante de Hartree de l'énergie.

$E_x[\rho(r)]$  : est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

Alors :

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T_s[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_x[\rho(r)] \\ &= T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots\dots\dots(II.22) \end{aligned}$$

Tel que :

$$E_{xc} = E_c[\rho(r)] + E_x[\rho(r)] : \text{est le terme d'échange et de corrélation.} \dots\dots\dots(II.23)$$

On en déduit les équations de Kohn et Sham [8] qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \dots\dots\dots(II.24)$$

$$\text{Tel que : } V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \dots\dots\dots(II.25)$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \dots\dots\dots(II.26)$$

$$\text{Où } \left\{ \begin{array}{l} V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dr' : \text{ est le potentiel de Hartree. } \dots\dots\dots(II.27) \\ V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} : \text{ est le potentiel d'échange et de corrélation } \dots\dots\dots(II.28) \end{array} \right.$$

L'équation (II.19) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (II.20).

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{xc}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

## 6. L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(r)]$ , Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [9], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots(II.29)$$

Où :  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$  : est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité  $\rho$  que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \dots\dots\dots(II.30)$$

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) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] dr^3 \dots\dots\dots(II.31)$$

### 7. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie  $E_{xc}$  est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad \dots\dots\dots (II.32)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [10,11].

### 8. Solution de l'équation de Kohn et Sham :

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{sp} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \dots\dots\dots (II.33)$$

Telque :  $H_{sp} = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right)$  est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule.

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \dots\dots\dots (II.34)$$

Dans ce mémoire on a choisi un type de représentation, celui de (FP-(L) APW) (full potential – (Linearized) Augmented Plane Wave) qu'on va voir en détail dans le chapitre suivant.

Dans la méthode (FP-(L) APW) les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme:

$$\varphi(r) = \sum C_{i\alpha} \varphi_\alpha(r) \quad \dots\dots\dots (II.35)$$

Où  $\varphi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients de l'expansion (ou de développement).

La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent.

On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_0$  pour diagonaliser l'équation séculaire :  $(H - \varepsilon_i S) = 0$

Tel que H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.35).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

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

Où l'indice i représente le nombre de l'itération(i) et  $\alpha$  le paramètre de mixage. la procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.