

I.1.Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement au compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux qui peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [15].

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, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [1].

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes.

L'approximation adiabatique (*Born-Oppenheimer*) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation de *Hartree-Fock* se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

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

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Où H est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, elle contient toute l'information du système.

$$\Psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \dots \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_{N_\alpha}) \quad (I.2)$$

\vec{r}_i $i = 1 \dots N_e$ représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et \vec{R}_I $i = 1 \dots N_\alpha$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système. L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment:

1- L'énergie cinétique totale des électrons

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (I.3)$$

Avec m : la masse de l'électron

2- L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_Z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (I.4)$$

Avec M_{α} : la masse du noyau.

3- L'énergie d'interaction des électrons deux par deux $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$:

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} U_{ij} \quad (I.5)$$

4- L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k U_{\alpha\beta} \quad (I.6)$$

Z_{α} et Z_{β} sont les nombres atomiques des noyaux α et β .

5- L'énergie d'interaction noyaux-elect

$$U_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} \quad (I.7)$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme:

$$(T_e + T_Z + U_e + U_Z + U_{ez})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) \quad (I.8)$$

Cette équation contient $3(Z + 1) N_{\alpha}$ variables, et puisque on trouve dans un 1 cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations. La première c'est l'approximation de *Born-Oppenheimer* (approximation adiabatique).

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer:

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quand aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance [16].

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $T_Z = 0$ et $U_Z = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e Comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien Des électrons qui est donné par :

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez}$$

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

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (I.10)$$

$$\left[\sum_{i=0}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=0}^{N_i} \sum_{\alpha=0}^{N_\alpha} \frac{z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right] \Psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha^0) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^0) \quad (I.11)$$

Dans cette équation comme dans l'expression de ψ_e le \vec{R}_α^0 figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

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

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de *Schrödinger*, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de *Hartree-Fock*[17].

I.4. L'approximation de Hartree :

Les simplifications résultantes de l'approximation de *Born-Oppenheimer* montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (I.10).

Cette dernière équation ne peut elle non plus; être résolue à moins de la réduire à une équation concernant une seule particule; il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons. tout en substituant un système d'électrons indépendant à un système d'électrons en interaction [17].

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron i un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et désignons par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Il est évident que cette énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron i considère $\Omega_i = \Omega_i(\vec{r}_i)$.

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes Ω_i

$$\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (I.12)$$

L'énergie potentielle $\Omega(\vec{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ $\Omega(\vec{r}_i)$ non seulement détermine le mouvement de l'électron (i) ; mais il est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre l'Hamiltonien H_e sous la forme :

$$\begin{aligned} H_e &= \left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left(\sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \right) \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} H_i \end{aligned} \quad (I.13)$$

Où: H_i l'Hamiltonien correspondant à l'électron i :

$$H_i = \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (I.14)$$

I.4.1. formulation du potentiel effectif :

Dans (I.14) le potentiel $U_i(\vec{r}_i)$ du à l'interaction des électrons-noyaux. [17]. Dans l'approximation de **Hartree** on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$ c'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins, le potentiel résultant est exprimé par le terme direct, ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte [17] :

$$U_i(\vec{r}_i) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (I.15)$$

$U_i(\vec{r}_i)$ Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (I.16)$$

$\Omega_i(\vec{r}_i)$: C'est potentiel de *Hartree*.

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff} = \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (I.17)$$

Le terme (I.15) est à un seul centre en r , alors que (I.16) est à deux centres en r et r' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

I. 4.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree:

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.17), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (I.18)$$

Les fonctions propres résultantes de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) \quad (I.19)$$

Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

I.5. L'approximation de Hartree-Fock:

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions ainsi manquantes est l'échange [17,18]. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (I.20)$$

Où

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne})$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques.

I.5.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange:

Le principe d'exclusion de Pauli est la cause directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé

[19]. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin d'un système à N électrons et cette fonction d'onde décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (I.18). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de *Hartree* par un déterminant de *Slater* [20].

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_3\vec{\sigma}_3) & \Psi_{N_e}(\vec{r}_3\vec{\sigma}_3) & \dots & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{bmatrix} \quad (I.21)$$

Où N_e : est le nombre d'électrons, S (le spin) représenté $\vec{\sigma}_i$ et Ψ_i est la fonction d'onde mono-électronique, qui dépend des coordonnées spatiales \vec{r}_i du spin des électrons $\vec{\sigma}_i$.

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de \vec{r}_i modulées par des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli (I.22). Suivant une procédure variation elle les équations de Hartree-Fock [17,18]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \Psi_i - \sum_i \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}') = E_e \Psi_e(\vec{r}) \quad (I.22)$$

Les équations de Hartree-Fock (I.22) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en Ψ_i : La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli, ce terme qui est attractif atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons [20]. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-

Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps ; dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'équation de Schrödinger de façon auto cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux ; pour cela on procède de la façon suivante :

a) On suppose une distinction spatiale des électrons, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre électrons ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.

b) On résout de façons cohérentes les équations mono électroniques (I.10)

*Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes, à l'aide de cette base on calcule les potentiels d'interaction $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.

* La résolution, des équations mono électroniques est alors possible et fournit une deuxième fonction mono électronique à partir desquelles on réévalue les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$.

*On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne une fonction, mono-électronique ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs Stationnaires).

c) On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonction beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater [20]. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (I.21) on ne peut espérer qu'à obtenir une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental.

On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

I.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité:

La naissance de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (DFT : Densité fonctionnelle théorie) vint avec la publication des deux articles de *Hohenberg et Kohn* en 1964 [21], et de *Kohn et Sham* en 1965 [22], qui fondèrent les bases de cette théorie. La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité

électronique $\rho(\vec{r})$ les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels. La théorie de la DFT constitue une théorie exacte des effets de corrélations électroniques.

I.6.1. L'approche de Thomas-Fermi:

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en Interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ crée par l'ensemble des noyaux fixes [23].

L'énergie totale du système se constitue par:

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie à fait une approximation très draconienne, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnée comme suit [24]:

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5}}{10m} \quad (\text{I.23})$$

I.6.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de *Hohenberg* et *Kohn* [21] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donnée.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 , comme suit:

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (I.24)$$

$$F = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (I.25)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter particulaire qui ne dépend pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de *Hartree*, on trouve:

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' + G(\rho) \quad (I.26)$$

$G[\rho]$ représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02:

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (I.27)$$

Hohenberg et *Kohn* ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I.6.3. Les équations de Kohn et Sham (k-s):

Le problème majeur pour traiter un système à N électrons provient de l'interaction entre les électrons. En fait, l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction est inconnue. Ce n'est qu'en 1965 que (kohn-sham), en exploitant les propriétés du système d'électrons indépendants (Sans interaction) qui admet une solution très simple, ont pu donner une forme générale et explicite pour $F_{HK}[\rho]$. (k-s) ont proposés de remplacer le terme d'énergie cinétique du système réel de N électrons en interaction $T[\rho]$ par un terme $T_s[\rho]$ d'un ($\rho_s(r) = \rho(r)$) Formellement :

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.28)$$

Comme on ne connaît pas l'expression de l'énergie cinétique d'électrons en interaction $T[\rho]$, *Kohn et Sham* ont proposés d'écrire:

$$T[\rho] = T_s[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho])$$

où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique d'électrons sans interaction et de même densité.

On définit l'énergie de corrélation $E_c[\rho]$, la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de *Hartree-Fock* :

$$E_c = E_{exacte} - E_{HF} \quad (I.29)$$

et comme l'approximation de *Hartree-Fock* est qualifié de particules indépendantes, donc :

$$E_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (I.30)$$

Cette énergie provienne du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de *self-interaction*, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons [25].

On a vu précédemment que :

$$V_{ee}[\rho] = T_H[\rho] + E_x[\rho] \quad (I.31)$$

Alor ;

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (I.32)$$

Où $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$: est le terme d'échange et de corrélation.

Donc :

$$E_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (I.33)$$

Le seul terme qui reste inconnu est le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$, qui n'est pas facile à calculer, mais qui comme on le vérifiera l'avantage d'être beaucoup plus petit devant les autres termes [19]. Ainsi l'énergie totale du système s'écrira :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + E_{xc}[\rho] \quad (I.34)$$

En utilisant le principe variationnel, on obtient finalement les équations de (K-S) pour un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_{eff}^{ks}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (I.35)$$

$V_{eff}^{ks}(\vec{r})$ Le potentiel effectif de (k-s)

$$V_{eff}^{ks}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I.36)$$

Le potentiel de Hartree:

$$V_H(\vec{r}) = \frac{\partial E_H[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.37)$$

Le potentiel extérieur:

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.38)$$

Le potentiel d'échange corrélation:

$$V_{ext}(\vec{r}) \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.39)$$

ϕ_i et ϵ_i sont appelés respectivement, orbitales et énergies de Kohn et Sham

Les trois équations interdépendantes de (k-s) doivent être résolues de manière auto-cohérente (*self-consistante*) afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations.

Remarque : Les orbitales de (k-s) ϕ_i n'ont pas de sens physique, ils sont des orbitales mathématiques mono-électroniques. Sauf la densité $\rho(\vec{r})$ représente la densité électronique exactement. Les ϵ_i ne sont pas aussi des énergies mono-électroniques [26].

1.6.4 La résolution des équations de Kohn-sham :

les orbitales des (**k-s**) sont décrites par l'expression suivante:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{I.39})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: Sont les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations (k-s) reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.40})$$

Où

$$H_{ij} = \int dv \phi_i H \phi_j \quad (\text{I.41})$$

$$S_{ij} = \int dv \phi_i \phi_j \quad (\text{I.42})$$

H : représente la matrice hamiltonienne

S : la matrice de recouvrement.

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

1.6.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation:

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Le principe d'exclusion de Pauli et la corrélation inter-électronique jouent le rôle d'interdire la présence d'électron de spin. ($S = \pm \frac{1}{2}$) dans une même région de l'espace au moyen du trou d'échange corrélation. Cette section qui précède le détail des fonctionnels est destinée à expliciter davantage les propriétés de cet espace d'échange-corrélation.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories [25]:

l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une problématique nulle de se trouver en même endroit,

L'effet de corrélation désigne la répulsion entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne, il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de coeurs.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électronique sont formulées en termes de particules indépendantes qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électron.

Ace stade, Il est nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

I.7. L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité local (Local Densité Approximation LDA) [27] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \vec{r} dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \vec{r} [28,29]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.43)$$

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

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.44)$$

Enfin, le terme E_{XC}^{LDA} de la relation (I.43) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (I.45)$$

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

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (I.46)$$

La partie corrélation, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des para métrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [30], Vosko-Wilk-Nussair [31], Perdew-Zunger [32] à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monté-Carlo VQMC) effectué par Ceperley et Alder [33].

I.7.1. La méthode X_α :

Cette approximation dite la méthode X_α a été formulé par Slater [20] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{3/4}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.47)$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [34] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2 [35].

Avec la méthode X_α Slater a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance 1/3 de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [35], est donnée par :

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (I.48)$$

I.7.2. L'approximation de Ceperley et Alder :

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

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_X \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (I.49)$$

Avec

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.50)$$

Ce qui donne [29]:

$$V_X = -\frac{C_X}{3} \rho^{-\frac{2}{3}} \quad (I.51)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(r)$ est paramétrée par Perdew et Zunger [36] par un calcul de Monte Carlo Ainsi en Posant:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.52)$$

r_s : est le parametre de separation inter-electronique.

1-Pour $r_s < 1$:

$$V_c = 0.031 \ln r_s - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s \quad (I.53)$$

2-Pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (I.54)$$

I.7.3. Approximation de Hedin et Lunqvist (H-L):

L'approximation de H-L [36] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi a r_s} \quad (I.55)$$

Ou r_s : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s \alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (I.55)$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante

$$V_X(r_s) = \varepsilon_X(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_X(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_X(r_s) \quad (I.56)$$

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

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \left[(1 + x^3) \log(1 + 1/x) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (I.57)$$

$$A = 21, C = 0.045 \text{ et } X = \frac{r_s}{A}$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} = -\frac{C e^2}{2} \log(1 + 1/X) \quad (I.58)$$

I.7.4. Introduction du spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations ($\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$) dans la matrice densité. Le système et ε_{xc} sont alors décrits par ces deux fonctions

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [37,38]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.59)$$

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

I.8. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation de LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons homogène et supposait donc une manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient

(c'est-à-dire sa dérivée première définie dans l'approximation GGA. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (I.60)$$

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par Perdew, Becke, Perdew et Wang [39] et par Perdew, Burke et Ernzerhof [40] sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE) [41].

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA .

L'erreur commise en GGA est alors le plus souvent une sous-estimation des énergies de cohésion. L'amélioration est nettement moins flagrante du point de vue des propriétés structurales, déjà très bien décrites en LDA, et il apparaît même dans certains systèmes que la GGA entraîne des erreurs plus élevées qu'en LDA. En règle générale, la correction entraînée par la GGA tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison [42]

I.8.1.L'approximation EV-GGA :

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement du au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle EV-GGA [43], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre,

dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_{xc} telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience.

I.9. L'auto-cohérence dans les calculs:

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de (K-S) pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Fig.1. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul les équations de (K-S), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (K-S), a cette étape, on calcul la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.61)$$

i : représente la i^{eme} itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'a la convergence soit réalisée [19].

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après

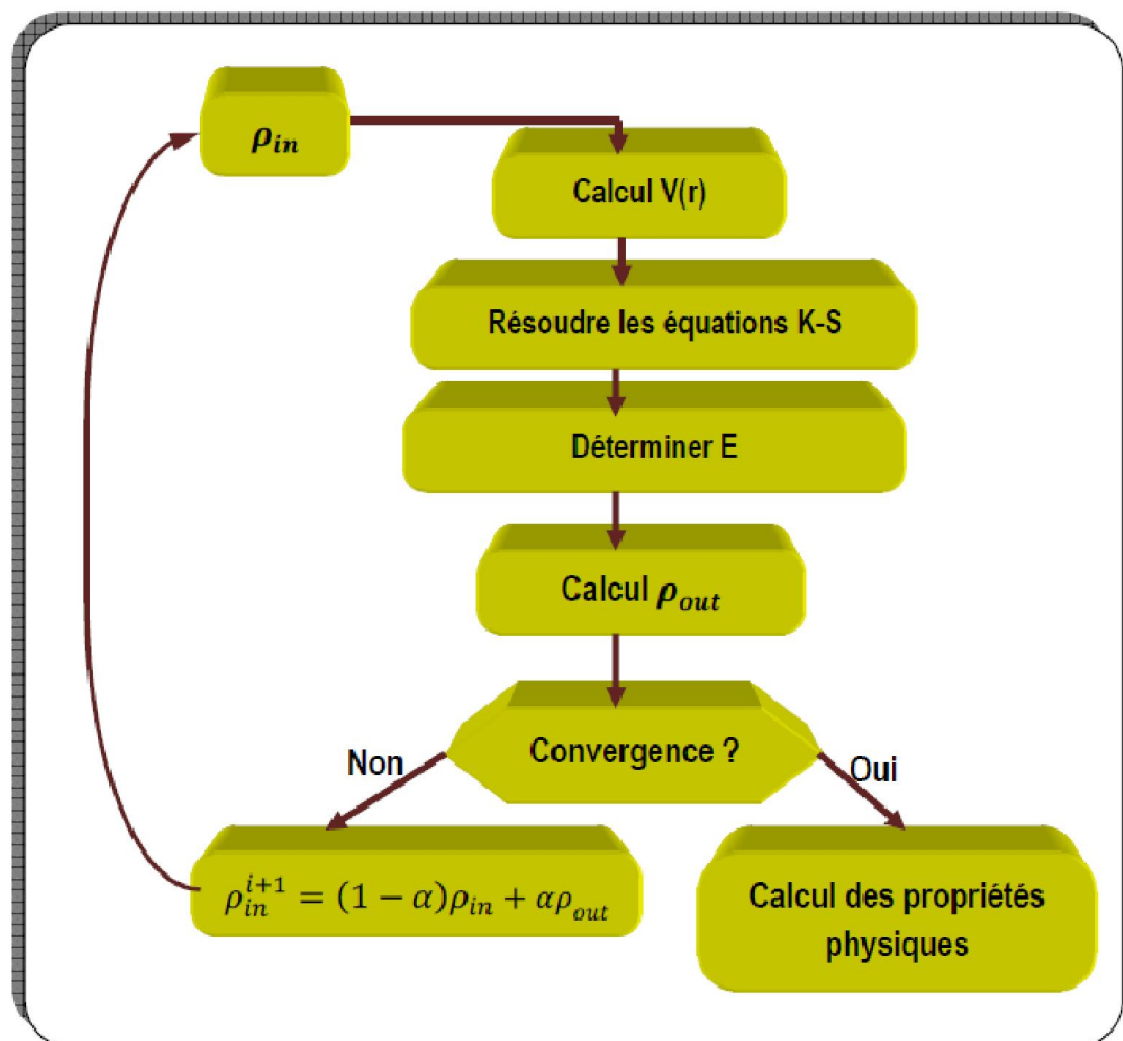


Figure 1: L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [19].

