

DFT

II.1.1. Introduction

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Densite Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L'ewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920[1]. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorp (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante.

II.1.2. Equation de Schrödinger à un électron

II.1.2.1. Hamiltonien exact du cristal

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

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

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

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

L'Hamiltonien H est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{II.2})$$

Avec T_e l'énergie cinétique des électrons, T_N l'énergie cinétique des noyaux, V_{ee} l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, V_{eN} l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux et V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

D'où on peut écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II.3})$$

m_i la masse de l'électron i , M_α la masse du noyau α et Z_α sa charge.

II.1.3.L'approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer[2] , on considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante.

L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde 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.

II.1.4.Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

En 1927, Hartree [3] propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques.

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.6})$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde[4]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock[5] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(X_1) & \dots & \psi_N(X_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(X_N) & \dots & \psi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

Où :

$$\psi_j(X) = \varphi_j(r_j) \alpha_j(\zeta_j) \quad (\text{II.8})$$

Avec ζ_j la variable de spin $\left(\mp \frac{1}{2}\right)$ et les fonctions de spin sont orthonormées :

$$\int \alpha^*(\zeta_i) \alpha(\zeta_j) d\tau = \delta(\zeta_i \zeta_j) \quad (\text{II.9})$$

II.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock [5] conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

II.1.5.1. La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Ces électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace.

II.1.5.2. Formalisme mathématique

II.1.5.2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de DFT est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6].

Premier théorème :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel est uniquement déterminé lorsque la densité $\rho(r)$ de la particule est dans son état fondamental. L'énergie totale E peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3 r \quad (\text{II.10})$$

Où

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.11})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron.

Second théorème :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E(\rho)$ est minimum quand une densité électronique $\rho(r)$ quelconque correspond à la densité électronique de l'état fondamental :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.10})$$

II.1.5.2.2. Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham [7] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la DFT. (KS) ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $v(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif.

La fonctionnelle d'énergie peut être exprimé par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3 r \quad (\text{II.11})$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange –corrélation.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II.12})$$

Où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.13})$$

Avec $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

Pour résoudre le système d'équations (II.12) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation.

II.1.5.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations (KS) n'est pas possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont :

L'approximation de la densité locale (LDA).

L'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.1.5.3.1. L'approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale LDA[8] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante) ; l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r .

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ϵ_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (\text{II.14})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ϵ_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (\text{II.15})$$

Où ϵ_x est l'énergie d'échange et ϵ_c est l'énergie de corrélation.

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique: c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r))dr \quad (\text{II.16})$$

II.1.5.3.2. L'approximation du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé[9] a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3 r \quad (\text{II.17})$$

II.1.6. Résolution des équations de Kohn et Sham

II.1.6.1. Calcul de structure électronique

La méthode principale pour résoudre les équations de la DFT est basée sur la propriété de la symétrie par translation propre aux symétries périodiques. Sa conséquence naturelle est l'utilisation des ondes planes comme base d'expansion pour la fonction d'onde. Après avoir résolu le problème de l'interaction électron-nucléon grâce à l'approche pseudo-potential, on va expliciter l'expression de l'énergie totale dans cette base.

II.1.6.2. Systèmes périodiques et base d'ondes planes

Plusieurs méthodes ont été développées pour trouver une base adéquate de départ, permettant d'effectuer les calculs sur un espace tronqué tout en gardant les propriétés physiques du système. Pour le cas des systèmes périodiques la base la plus naturelle est la base des ondes planes. Considérons un système cristallin périodique basé sur la répétition d'une cellule d'unité de volume et caractérisons cette répétition par un réseau de Bravais de vecteur R [10]. Chacune des fonctions d'onde électroniques $\varphi_i(r)$ peut se développer sur la base des ondes planes :

$$\varphi(r) = \sum_{K,i} \phi_{i,k}(r) \text{ avec } \phi_{i,k} = u_{i,k}(r) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ikr) = u_{i,k}(r) |k\rangle \quad (\text{II.18})$$

Où k est le nombre d'onde restreint à la première zone de Brillouin et i est l'indice de bande.

Cette base est orthonormée ce qui se traduit par :

$$\langle k' | k \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} dr e^{-ik'r} e^{ikr} = \delta_{k'k} \quad (\text{II.19})$$

La composante périodique $u_{i,k}(r)$ peut s'écrire comme la somme des composantes de Fourier :

$$u_{i,k}(r) = \sum_G \tilde{u}_{i,k}(G) e^{iGr} \quad (\text{II.20})$$

Où G est un vecteur du réseau réciproque. On peut ainsi écrire la fonction d'onde sous la forme d'une fonction de Bloch :

$$\phi_{i,k}(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_G \tilde{u}_{i,k}(G) e^{i(G+k)r} \quad (\text{II.21})$$

L'utilité du théorème de Bloch est qu'il permet d'utiliser les propriétés d'invariance par translation dans un cristal : on construit une cellule unité qu'on répète périodiquement à l'infini.

II.1.6.3. Expression des équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

Afin d'obtenir l'expression de l'équation de Kohn-Sham dans l'espace de Fourier [11], il suffit de substituer l'équation (II.21) dans l'équation (II.12) et puis intégrer sur tout l'espace, on trouve ainsi :

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} (k + G)^2 \delta_{G'G} = V_{KS}(G - G') \right] \tilde{u}_{i,k}(G) = \varepsilon_{i,k} \tilde{u}_{i,k}(G') \quad (\text{II.22})$$

Avec :

$$V_{KS}(G - G') = V_{ext}(G - G') + V_{Hartree}(G - G') + V_{xc}(G - G') \quad (\text{II.23})$$

II.1.6.4. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

➤ échantillonnage de la zone de Brillouin :

Toutes les propriétés de l'état fondamental du système, que ce soient les états de Kohn-Sham ou les propriétés intégrées comme l'énergie totale par exemple, sont conditionnées en DFT par le calcul de la densité électronique $n(r)$. Exprimée dans la base continue des ondes planes à température nulle.

La densité $n(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \int_{ZB} dk n_{k,i}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.24})$$

Avec :

$$n_{k,i}(\mathbf{r}) = |\phi_{k,i}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.25})$$

Pour effectuer un calcul numérique, on peut remplacer l'intégrale sur la Zone de Brillouin par une somme discrète de N_k points tels que :

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum \quad (\text{II.26})$$

En prenant en compte les symétries du système considéré, on peut réduire le nombre de termes à calculer dans la somme précédente et par conséquent on gagne en temps de calcul. En effet, ceci permet de diminuer le nombre de points k en se limitant à la première Zone de Brillouin Irréductible (ZBI). Ainsi, en introduisant les points ω_k de chaque point k , on obtient :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{ZBI} n_{k,i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{irred}} \sum_k^{ZBI} \omega_k n_{k,i}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.27})$$

➤ Expression de la densité

On peut écrire la densité électronique dans l'espace réel en explicitant le terme $n_{k,i}(\mathbf{r})$ en fonction des états de Bloch présentes dans l'équation (II.21) :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{irred}\Omega} \sum_k^{ZBI} \omega_k [\sum_{m,m'} u_{i,m}^*(k)] \quad (\text{II.28})$$

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{irred}\Omega} \sum_k^{ZBI} \omega_k [\sum_{m,m'} \tilde{u}_{i,m}^*(k) \tilde{u}_{i,m'}(k) e^{i(G_{m'} - G_m) \cdot \mathbf{r}}] \quad (\text{II.29})$$

De même, dans l'espace réciproque :

$$n(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_{\text{irred}\Omega}} \sum_{\mathbf{K}}^{\text{ZBI}} \omega_{\mathbf{k}} \left[\sum_m \tilde{u}_{i,m}^*(\mathbf{k}) \tilde{u}_{i,m}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \right] \quad (\text{II.30})$$

Avec: $G_{m''} = G_m - G$

➤ Démarche de résolution numérique

La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points \mathbf{k} et une énergie de coupure E_c donnée en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé converger si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil, ce qui est représenté sur la figure.

Pour calculer la densité électronique, il faut remplir les niveaux électroniques jusqu'au niveau de Fermi. Cette étape peut s'avérer délicate, en particulier dans les métaux lorsqu'on s'approche d'une discontinuité dans la structure de bandes. Il faut alors un échantillonnage très fin de la zone de Brillouin.

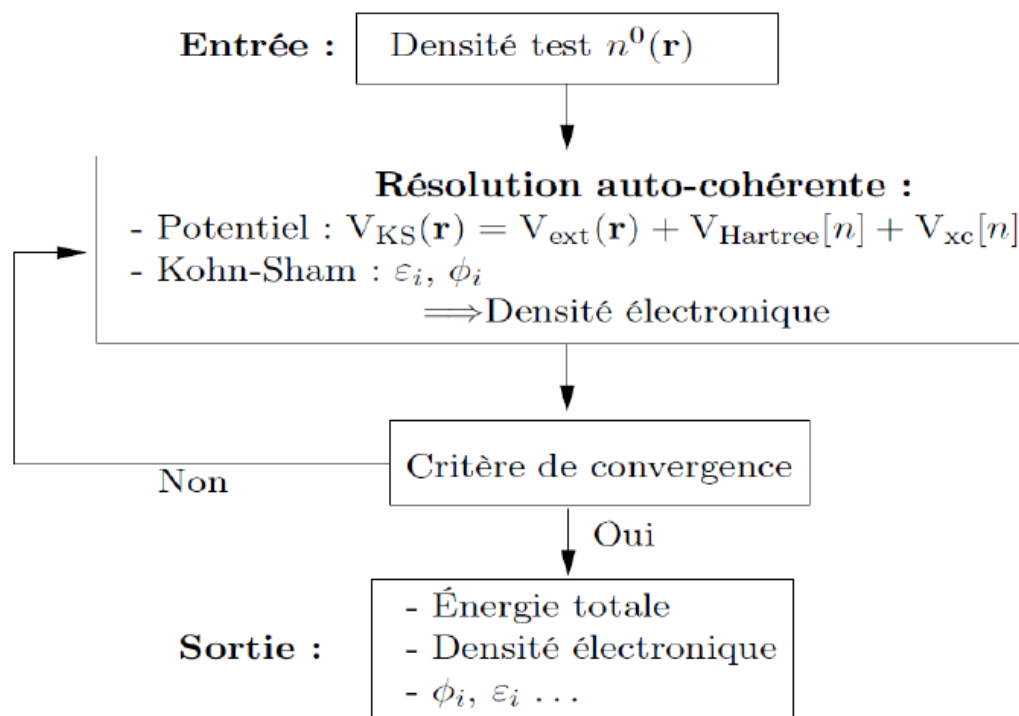


Figure II-1 : Procédure numérique de résolution des équations de Kohn-Sham.

II.1.7.PSEUDOPOTENTIEL

II.1.7.1. Introduction

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a connu un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\psi^{ps}(r)$ figure (II.2). L'égalité $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde.

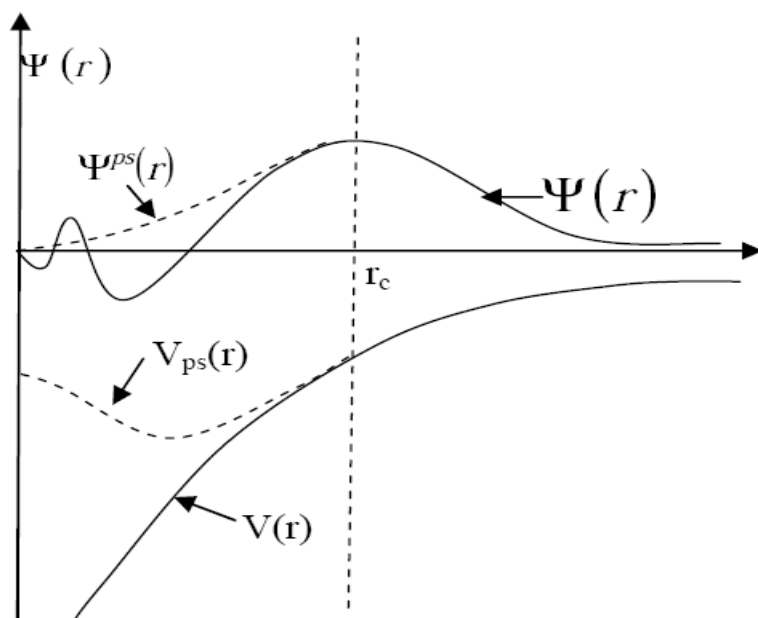


Figure II .2 : Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues) et Pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel.

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses.

La figure (II.2) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

II.1.7.2. La méthode du pseudo-potentiel

L'utilisation de la fonctionnelle de la densité par les équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. Le principe des pseudo-potentiels repose sur la séparation des électrons en deux parties : les électrons de valence et les électrons de cœur.

La création d'un nouveau potentiel correspondant aux électrons de cœur supposés gelés dans une configuration atomique de référence augmente la vitesse de calcul de $V_s(r)$ dans les équations de Kohn et Sham.

Ce potentiel dépend peu de l'environnement qui entoure l'atome, il peut donc être calculé une fois pour toute.

En appliquant cette idée aux équations de Kohn et Sham, l'équation devient :

$$[-\nabla^2 + V_s(r)]\psi_i = E_i\psi_i \rightarrow [-\nabla^2 + V_s(r) + V_R(r)]\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (\text{II.31})$$

Où φ_i représente les fonctions d'onde de valence et V_R et le potentiel ajouté à V_s qui donne le pseudo-potentiel :

$$V_{pseudo} = V_s + V_R \quad (\text{II.32})$$

II.1.7.3. Construction des pseudo-potentiels

Le pseudo-potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

1. Il doit être additif, c'est-à-dire il doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
2. Il doit être transférable c'est à dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel dans des environnements chimiques différents.
3. Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel par la réduction du nombre d'onde planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

II.1.7.4. Exemples de pseudo-potentiels

II.1.7.4.1. Pseudo-potentiel à norme conservée

Cette famille correspond à des pseudo-potentiels dits à norme conservée (le pseudo fonction d'onde correspondante est normalisé). Ces pseudo-potentiels modernes sont construits selon une méthode proposée par Hamann, SCHLUTER et CHIANG (H-S-C) [12] et systématisée par Bachelet et al [13].

Ces pseudo-potentiels sont obtenus à partir d'un calcul DFT pour l'atome libre sans avoir besoin des termes spectroscopiques. C'est pour cela qu'ils sont dits modèles de pseudo-potentiel « ab initio ». Nous retiendrons que c'est le pseudo fonction d'onde qui est d'emblée paramétrée et que le pseudo-potentiel s'obtient en fin de compte par inversion de l'équation de Schrödinger radiale. Des raffinements à la méthode ont été introduits par la suite [Vanderbilt, 1990 ; Troullier and Martin, 1991].

II.1.7.4.2.Pseudo-potentiels Ultra-soft

En pratique, la synthèse d'un pseudopotentiel avec conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n'est pas toujours possible, en particulier pour des éléments comme les atomes des premières lignes du tableau périodique et les éléments présentant des électrons d ou f. Les métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement explicite des états intermédiaires 'semicore states' comme états de valence est en général indispensable, conduisent à des pseudopotentiels très 'durs' qui présentent une faible transférabilité. La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt grâce aux pseudopotentiels dits 'ultrasoft' ('ultrasoft'), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Bloch par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW pour 'Projector Augmented Waves'. En 1990, Vanderbilt a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

L'utilisation de des pseudopotentiels ultrasoft permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable

II.1.8. Théorème de Bloch

Dans le cas d'électron indépendant d'un système cristallin, en raison de la périodicité et des conditions aux limites de BVK, les orbitales prennent la forme d'orbitales de Bloch :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{\tau}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

Où τ représente une translation dans la maille et k est une variable continue dans la limite thermodynamique dans l'espace réciproque.

Les orbitales de Bloch[14] sont solutions d'une équation de Schrödinger :

$$\left[\frac{1}{2m} p^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.34})$$

Où, pour des raisons de simplicité, on suppose le potentiel local. L'Hamiltonien indépendant de k à l'équation I mais des conditions aux limites dépendant de k à l'équation II.

Les fonctions de Bloch peuvent être réécrites comme :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.35})$$

Où u obéit à des conditions aux limites périodiques dans la maille élémentaire :

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{\tau}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.36})$$

L'équation de Schrödinger prend alors la forme :

$$\left[\frac{1}{2m} (\vec{p} + \hbar\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.37})$$

L'Hamiltonien dépend d'un paramètre, tandis que les vecteurs propres se situent tous dans le même espace de Hilbert (puisque'ils obéissent à des conditions aux limites indépendantes au paramètre). On identifie donc le paramètre ξ au vecteur de Bloch k .

II.1.9. Les ondes planes

Dans un système périodique, une autre approche permet d'obtenir les fonctions d'ondes multiélectroniques en se servant de la périodicité du système. Le théorème de Bloch montre que lorsque l'Hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (\text{II.38})$$

On peut alors exprimer la fonction d'onde ψ_i comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ par une fonction $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du système.

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.39})$$

\vec{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

La forme exacte des vecteurs propres est donnée par les conditions de Born Von Karman ou la fonction d'onde devient :

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(\sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \right) \quad (\text{II.40})$$

$$u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \right) \quad (\text{II.41})$$

Avec \vec{g} un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{g}\cdot\vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

II.1.10. Charge effective de Born

La notion de charge effective de Born est utilisée en physique de solide, plus précisément dans les matériaux diélectriques. Elle doit son nom au physicien Max Born. Un cristal ionique, dans sa présentation la plus simple, peut être décrit comme un arrangement périodique de charges ponctuelles. Dans ce modèle simplifié, le déplacement d'un ion hors de sa position d'équilibre provoque une variation de polarisation simplement égale à la charge de l'ion multipliée par le déplacement. Pour un calcul plus réaliste, on définit la charge effective de Born comme la variation de polarisation dans une direction α provoquée par un déplacement

d'un ion dans une direction β . La charge effective de Born est donc un tenseur d'ordre 2 représenté dans un système de coordonnées donné par une matrice 3×3 . Dans la pratique, elle peut se calculer par des méthodes *ab initio* ou par des modèles atomistiques.

Formellement, cette définition peut s'écrire :

$$Z_{ij} = \frac{\Omega \delta p_i}{e \delta d_j} \quad (\text{II.42})$$

Où Ω est le volume de la maille élémentaire du cristal, e est le volume de la maille élémentaire du cristal, et P_i et d_j les composantes suivant la direction i de la polarisation et du déplacement de l'ion considéré.

Il existe une définition alternative et équivalente selon laquelle la charge de Born se calcule comme la variation de force induite sur un ion par un petit champ électrique uniforme :

$$Z_{ij} = -e \frac{\delta F_i}{\delta E_j} \quad (\text{II.43})$$

Dans le cas général, la charge de Born sera différente de la charge formelle de l'ion, particulièrement dans les matériaux ferroélectriques. Par exemple, pour le ferroélectrique classique PbTiO_3 , pour lequel les ions Pb, Ti et O portent formellement des charges +2, +4 et -2, les charges de Born au voisinage de la transition ferroélectrique sont +3,9 pour Pb, 7,1 pour Ti et -5,8 pour O.

II.2.Phase de Berry et polarisation macroscopique

II.2.1.Introduction

La polarisation macroscopique est un concept fondamental de la physique de la matière à partir duquel un grand nombre de phénomènes physiques sont décrits.

En effet, le moment dipolaire d'un système fini à N électrons à l'état fondamental est une quantité bien définie .la contribution électronique au dipôle est donnée par :

$$\langle \mathbf{R} \rangle = \int \vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) d\mathbf{r} = \langle \psi | \hat{\mathbf{R}} | \psi \rangle \quad (\text{II.44})$$

Où ψ : fonction d'onde

$\rho(\vec{r})$: densité électronique

$$\hat{\mathbf{R}} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (\text{II.45})$$

Par contre, si l'on considère maintenant un solide macroscopique la quantité correspondante est la polarisation macroscopique, elle est définie comme le dipôle d'un échantillon macroscopique divisé par son volume.

Le problème est que, lorsque l'on utilise l'équation (II.44), l'intégrale est dominée par les phénomènes ayant lien à la surface de l'échantillon ça veut dire que la connaissance de la distribution électronique dans le cristal n'est pas suffisante pour déterminer le dipôle de manière rigoureuse.

La polarisation macroscopique dans le solide doit être déterminée par ce qui se passe dans le cristal. Il est établi que la polarisation est une manifestation de la phase de Berry.

II.2.2.Phase de Berry

Dans un système physique qui évolue adiabatiquement et de façon cyclique, on peut mettre en évidence, sous certaines conditions, une phase qui dépend de l'ensemble de l'évolution au cours d'un cycle. Cette phase est appelée phase de Berry si le système est quantique .En physique classique on parle de phase géométrique.

La phase géométrique est définie pour une trajectoire fermée déterminée dans l'espace des phases du système.

La phase de Berry [15] était connue auparavant : l'effet Aharonov-Bohm (AB) depuis 1959[16], et l'effet AB moléculaire .Il existe plusieurs domaines et phénomènes où la phase de Berry joue un rôle important.

II.2.3.Phase géométrique discrète (de Pancharatnam)

Le fait essentiel du travail de Pancharatnam[17] est de considérer des changements de phases discrètes, en désaccord avec les travaux les plus récents, où des changements de phases continues sont utilisés généralement.

Nous utiliserons les approches discrètes de Pancharatnam comme points de départ :

Soit un Hamiltonien H dépend d'un paramètre ξ et la fonction d'onde $|\psi(\xi)\rangle$ caractérisant l'état de ce système. L'équation de Schrödinger est :

$$H(\xi)|\psi(\xi)\rangle = E(\xi)|\psi(\xi)\rangle \quad (\text{II.46})$$

Dans le cas général sans spécifier quel système quantique est décrit par ce Hamiltonien, ni la signification physique du paramètre ξ .

La différence de phase entre les états propres à deux points ξ différents :

$$e^{-i\Delta\varphi_{1,2}} = \frac{\langle\psi(\xi_1)|\psi(\xi_2)\rangle}{|\langle\psi(\xi_1)|\psi(\xi_2)\rangle|} \quad (\text{II.47})$$

$$\Delta\varphi_{1,2} = -\text{Im} \log \langle\psi(\xi_1)|\psi(\xi_2)\rangle \quad (\text{II.48})$$

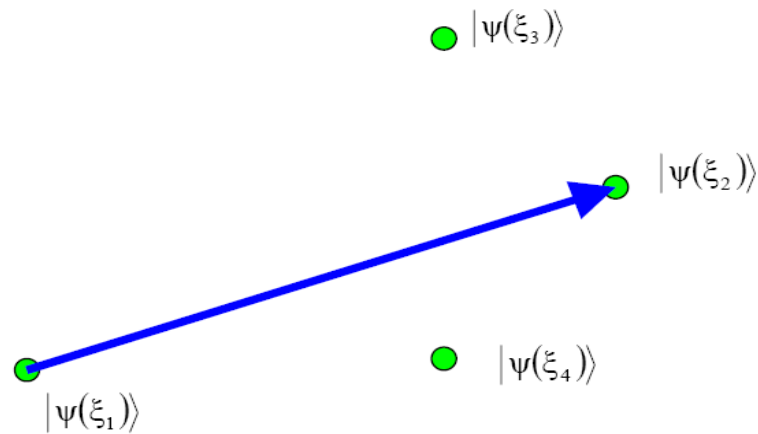


Figure II.3: la différence de phase entre les vecteurs d'états situés aux 2 points reliés par la flèche.

Maintenant si en choisissant un nombre fini de ξ , la différence de phase totale le long d'un chemin fermé comme suit :

$$\gamma = \Delta\varphi_{1,2} + \Delta\varphi_{2,3} + \Delta\varphi_{3,4} + \Delta\varphi_{4,1} \quad (\text{II.49})$$

$$\gamma = -\text{Im} \log \langle \psi(\xi_1) | \psi(\xi_2) \rangle \langle \psi(\xi_2) | \psi(\xi_3) \rangle \langle \psi(\xi_3) | \psi(\xi_4) \rangle \langle \psi(\xi_4) | \psi(\xi_1) \rangle \quad (\text{II.50})$$

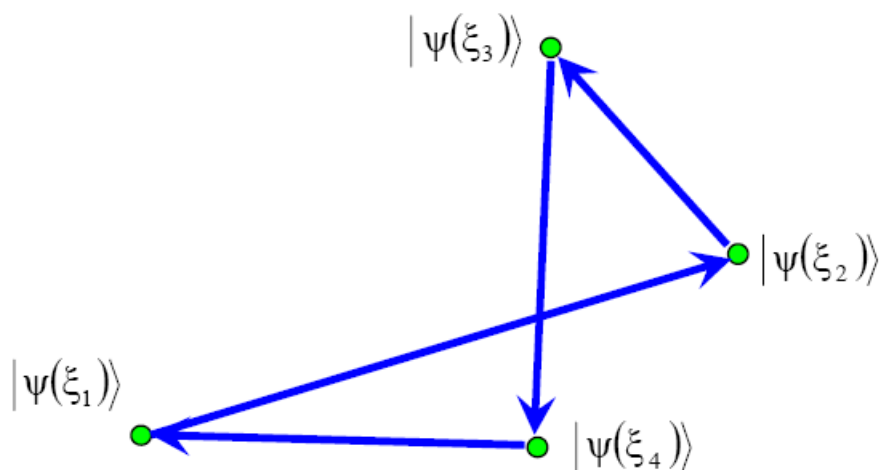


Figure II.4 : Un chemin fermé dans l'espace paramétré.

Toutes les phases arbitraires s'annulent deux à deux, la phase totale γ étant devenue une quantité invariante de jauge et est une observable physique.

II.2.4.Phase géométrique de Berry

La phase de Berry est continue mais en fait l'étude pour un cas discret. Supposons qu'on a un parcours fermé C. La différence de phase entre 2 points :

$$e^{-i\Delta\varphi_{1,2}} = \frac{\langle \psi(\xi) | \psi(\xi + \Delta\xi) \rangle}{|\langle \psi(\xi) | \psi(\xi + \Delta\xi) \rangle|} \quad (\text{II.51})$$

Si nous supposons que la phase de Berry varie de manière différentielle le long du chemin :

$$-i\Delta\varphi = \langle \psi(\xi) | \nabla_{\xi} \psi(\xi) \rangle \Delta\xi \quad (\text{II.52})$$

Où le différentiel linéaire $d\varphi$ s'écrit :

$$d\varphi = i \langle \psi(\xi) | \nabla_{\xi} \psi(\xi) \rangle \cdot d\xi \quad (\text{II.53})$$

Donc la phase de Berry est définie comme l'intégral fermé sur C du différentiel $d\varphi$.

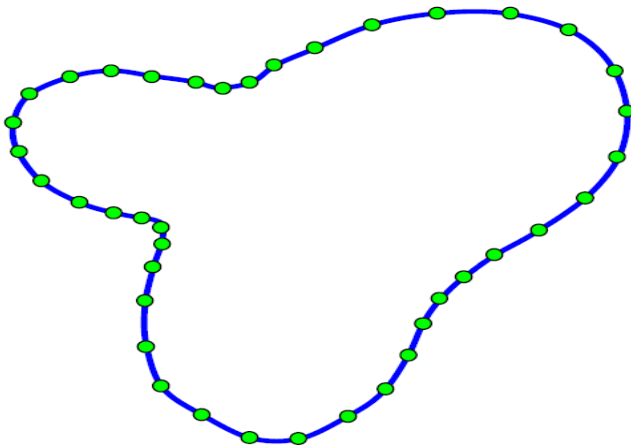


Figure II-5 : une courbe fermée dans l'espace paramétré.

Les points sont nombreux et rapprochés sur le parcours fermé, la différence de phase totale γ est :

$$\gamma = \sum_{s=1}^M \Delta\varphi_{s,s+1} \rightarrow \oint_C d\varphi \quad (\text{II.54})$$

II.2.5. Formulation de King-Smith et Vanderbilt

Le point de départ de la formulation de King-Smith et Vanderbilt (KSV) [18] est de considérer la variation de la polarisation ΔP lors d'une transformation adiabatique.

La polarisation peut être induite dans les solides par exemple par l'application d'une contrainte ou la variation de la température.

Soit la variation de la polarisation électrique par unité de volume d'un cristal induite par une transformation adiabatique du potentiel de Kohn-Sham.

Une variable arbitraire pouvant prendre les valeurs 0 et 1 pour les valeurs initiale et finale du potentiel respectivement, est utilisée comme paramètre de la transformation adiabatique du potentiel. KSV ont développé un formalisme applicable aux calculs de ΔP , lorsque le champ électrique E est nul, et dans le cas où on s'intéresse à un matériau isolant. La variation de la polarisation en fonction du paramètre λ est donnée par la relation:

$$\frac{\partial p_\alpha}{\partial \lambda} = -\frac{ifq_e h}{N\Omega m_e} \sum_k \sum_{n=1}^M \sum_{m=M+1}^{\infty} \frac{\langle \psi_{kn}^{(\lambda)} | \hat{P} | \psi_{km}^{(\lambda)} \rangle \langle \psi_{km}^{(\lambda)} | \partial V_{ks}^{(\lambda)} / \partial \lambda | \psi_{kn}^{(\lambda)} \rangle}{(\varepsilon_{kn}^{(\lambda)} - \varepsilon_{km}^{(\lambda)})^2} + cc \quad (\text{II.55})$$

Avec α est une direction cartésienne, m_e et q_e respectivement la masse et la charge de l'électron, N le nombre de maille unitaire dans le cristal, Ω volume de la maille unitaire.

Le nombre d'états occupés dans la bande de valence est représenté par f (dans les systèmes à dégénérescence de spin $f=2$), M le nombre de bande occupés, \hat{p} est l'opérateur moment, $V_{ks}^{(\lambda)}$ le potentiel de Kohn et Sham. Resta [19] propose que la la variation totale de polarisation par unité de volume entre l'état du système caractérisé par $\lambda = 0$, $\lambda = 1$:

$$\Delta p = \int_0^1 \left(\frac{\partial p}{\partial \lambda} \right) d\lambda \quad (\text{II.56})$$

Après certain calcul et pour un système à 3 dimensions l'expression de la phase pour une bande donné n et une direction j donnée par :

$$\varphi_{n,j} = \Omega_{\text{BZ}}^{-1} \text{Im} \int_{\text{BZ}} d^3 k \langle u_{nk} | G_j \cdot \nabla_k | u_{nk} \rangle \quad (\text{II.57})$$

Donc la polarisation s'écrit comme :

$$P_n = \frac{1}{2\pi} \frac{e}{\Omega} \sum_j \varphi_{n,j} R_j \quad (\text{II.58})$$

Avec :

G est un vecteur de réseau réciproque, R vecteur de translation correspondant à G , Ω le volume de la maille élémentaire, Ω_{BZ} le volume de la zone de Brillouin .

II .3. Code Quantum Espresso

A fin de calculer la structure électronique et géométrique, la polarisation et les constantes piézoélectriques, on a utilisé la DFT implémentée dans le code Quantum espresso.

Quantum espresso est une suite intégrée de codes informatiques open source pour la théorie de la densité fonctionnelle, ondes planes, et pseudopotentiels.

Ce qui peut faire QE :

- calcul de l'état fondamental.
- optimisation structurelle.
- états de transition et les chemins d'énergie minimale.
- dynamique moléculaire ab initio.
- propriétés de réponse par la théorie de perturbation appliquée à la DFT (DFPT).
- propriétés spectroscopiques.
- Transport quantique.

Référence Bibliographiques:

- [1] L.H. Thomas, Proc. Cambridge philos. Soc. 23,542(1927).
- [2] M.Born, J.R.Oppenheimer, Ann.Phys.87, 457 (1927).
- [3] D.R.Hartree, Proc. Cambridge philos. Soc. 24,89 (1928).
- [4] D.D.Koelling and G.O.Arman, J.Phys.F5, 2041 (1975).
- [5] V.Fock, Z.Phys. 61,126 (1930) ; 62,795 (1930).
- [6] P.Hohenberg, W.Kohn : Phys.Rev.B136.864 (1969).
- [7] W. Kohn and L.J.Sham, phys.Rev.140, A 1133(1965).
- [8] K.Schwarz and P.Blaha : Lecture Notes in chemistry 67,139 (1996).
- [9] H.L Skriver, Phys. Rev.Lett.49,1768 (1982).
- [10] N.-W.A et N.D Mermin, Physique des solides .Universitaire, 2003.
- [11] M.C.Payne, M.P.Teter, et J.D.Joannopoulos, « Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients, » Reviews of Modern Physics, vol .64,no.4,1992.
- [12] D.R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys.Rev.Lett.43, 1494 (1981).
- [13] G.Bachelet, D.Hamman, and M.Schluter, Phys. Rev.B28, 4199 (1982).
- [14] F.Bloch, Z.Physik 52 (1928) 555-600.
- [15] Berry, M.V. ; J.Mod. Optics 34, 1401, 1987, reprint dans Geometric Phases in Physics, édité par A.Shapere et F.Wilczek (World Scientific, Singapoure) p.7, 1989.
- [16] Aharonov, Y.,Bohm, D. ;Phys. Rev.115,485,1959, reprint dans Geometric Phases in Physics ,édité par A.Shapere et F.Wilczek (World Scientific,Singapoure) p.104,1989 .
- [17] King-Smith, R.D., Vanderbilt, D. ; Phys.Rev.B47, 1651,1992.
- [18] Resta,R. ;Ferroelectrics 136, 51, 1992.

