

II-1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou **DFT**, constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, optiques, électroniques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en physique quantique [1,2]. De nombreux théoriciens ont contribué à l'essor de ces méthodes de calcul, il y a eu parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger [3].

Des études menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode **FP-LAPW** est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe [4,5].

II-2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale en mécanique quantique, qui permet la détermination des états quantiques possibles de la particule. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger (II.1). En effet, tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères et lourds, électrons et noyaux [6,7].

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

Où :

E est l'énergie totale du cristal.

H est l'opérateur hamiltonien.

Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons.

$$\Psi=\Psi(r_1,r_2,\dots\dots,R_1,R_2,\dots\dots).$$

r_i ($i=1\dots N_e$) représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons.

R_i ($i=1\dots N_a$) sont les coordonnées des noyaux, N_a est le nombre d'atomes dans le système.

H représente l'énergie totale du système, qui est représenté par l'équation :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

1) L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} (-\hbar^2 \Delta_i) / (2m) \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$$\hbar = h / 2\pi = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{J}.$$

m est la masse de l'électron.

2) L'énergie cinétique totale des noyaux

$$T_n = \sum_a T_a = \sum_{a=1}^{N_a} (-\hbar^2 \Delta_a) / (2M) \quad (\text{II.4})$$

Avec M est la masse du noyau.

3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (\text{II.5})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux:

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta} \quad (\text{II.6})$$

Z_α et Z_β sont la charge des noyaux α et β .

5) L'énergie d'interaction noyaux-électron :

$$V_{ne} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_a} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_a} V_{i\alpha} \quad (\text{II.7})$$

Donc L'équation de Schrödinger sera sous la forme suivante :

$$(T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn})\Psi = E\Psi \quad (\text{II.8})$$

L'équation (II.8) contient plusieurs variables, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps. La difficulté dans un calcul de premier principe réside dans la forte interaction inter-électronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de

fonctions d'onde d'électrons individuels. Dans le prochain paragraphe nous allons discuter les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe.

II-2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [8] s'est basé sur le fait que la masse d'un noyau quelconque nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_n=0$) l'énergie coulombienne (V_{n-n} due à la répulsion entre les noyaux) devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux. Donc l'hamiltonien des électrons H_e est donné par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II.9})$$

Après substitution on obtient l'équation:

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} (-\hbar^2 \Delta_i) / (2m) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_a} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{II.10})$$

L'équation de Schrödinger devient sous la forme suivante :

$$[\sum_{i=1}^{N_e} (-\hbar^2 \Delta_i) / (2m) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_a} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{II.11})$$

Avec :

Ψ_e est la fonction d'onde des électrons.

E_e est l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Ψ_e et E_e ne dépendent que des coordonnées des noyaux R_α^0 .

II-2.2. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

En 1928, Hartree fut le premier à proposer l'hypothèse du champ moyen: chaque électron évolue dans un potentiel effectif génère par les noyaux et les autres électrons.

Dans l'approximation de Hartree la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elle [1,9] :

$$\Psi_e = \Psi_1(r_1) \times \Psi_2(r_2) \times \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N). \quad (\text{II-12})$$

En 1930, Fock a montré que la méthode de Hartree ne tient pas en considération du principe d'exclusion de Pauli (deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique) par rapport à l'échange de deux électrons. La méthode de Hartree-Fock est la méthode de Hartree avec l'introduction de principe de Pauli, il permet une résolution plus approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbitales mono-électroniques [10]:

$$\Psi_{e(x_1, x_2, \dots, x_{Ne})} = 1/\sqrt{Ne!} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{Ne}(x_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(x_n) & \Phi_2(x_n) & \dots & \Phi_{Ne}(x_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Avec :

Φ_j est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$1/\sqrt{Ne!}$ est un facteur de normalisation [10].

II-2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [11] et Hartree-Fock. [12].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II-3. Théorèmes et Equations de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [13].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montrés qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit:

$$E=E[\rho(r)] \quad (\text{II.14})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montrés que : pour un potentiel $\hat{V}_{\text{ext}}$ et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0)=\min E(\rho) \quad (\text{II.15})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F_{\text{H-K}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{\text{ext}} \text{d}r \quad (\text{II.16})$$

Où $\hat{V}_{\text{ext}}$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + V_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{II.17})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$.

II-3.1. Les équations de Kohn-Sham

Comme nous l'avons vu précédemment, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn regroupe deux termes (T_e et V_{ee}) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue. Et pour ce là Kohn et Sham [14] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$.

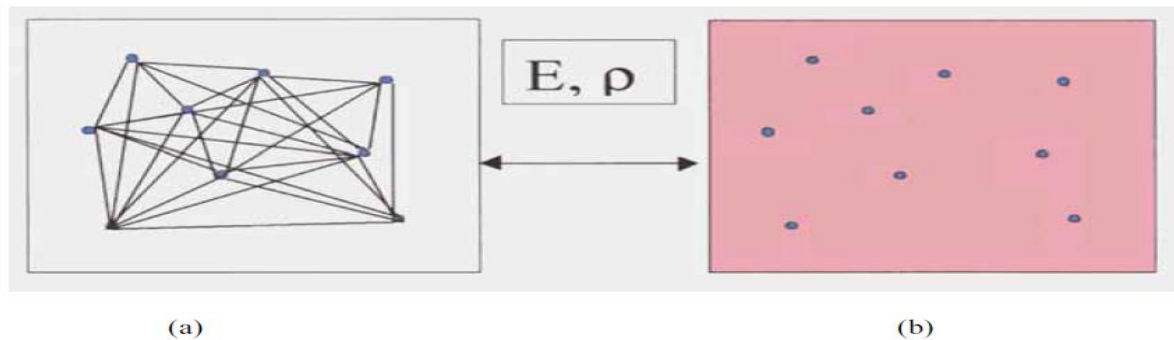


Figure II-1 : (a) : système réel constitué de plusieurs électrons en interaction.

(b) : système fictif constitué de plusieurs électrons non interagissant de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Kohn et Sham. ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham [6,7,14,15] :

$$\{-1/2 \nabla^2 + V_{K-S}(\mathbf{r})\} \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.18})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.20})$$

Avec $V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.21})$$

Et $V_H(r)$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.22})$$

L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.23})$$

Comme nous l'avons vu plus haut, la seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham [14] est le terme d'échange-corrélation, et pour ce là, la DFT reste inapplicable car ce dernier reste inconnu. Pour trouver cette ambiguïté il faut approximer ce potentiel d'échange –corrélation, deux approximations sont étudiées : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisé (GGA).

a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), ou LDA [16]. Dans cette approximation, la fonctionnelle d'échange-corrélation est considérée comme totalement locale et la densité d'énergie d'échange-corrélation en un point r est prise comme étant celle d'un gaz homogène d'électrons possédant la même densité électronique [17]. Ce qui revient à poser les deux hypothèses suivantes :

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

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(\vec{r}) [\rho(\vec{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II-24})$$

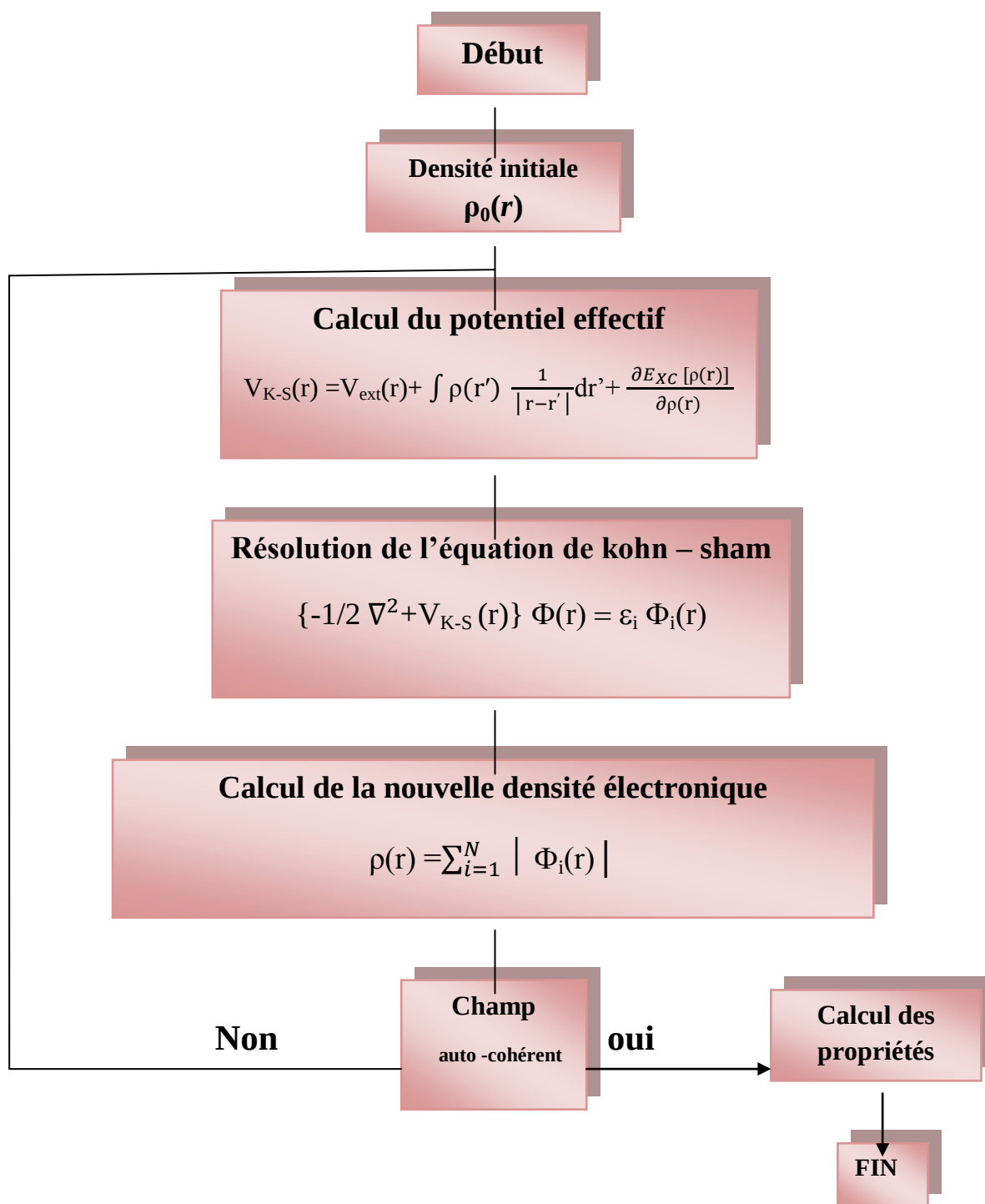


Figure II-2 : Processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Dans laquelle $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation [18] :

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta(\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-25})$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA: Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II-26})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes:

$$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (\text{II-27})$$

Où : $\epsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en ρ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\epsilon_x^{LAD}[\rho(\vec{r})] = 0.4581/r_s \quad (\text{II-28})$$

Avec $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$ le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\epsilon_x^{LAD}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II-29})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder et a été donnée par Perdew et Zunger[19] par :

$$\epsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 0.3334r_s + 1.529\sqrt{r_s}} \quad (\text{II-30})$$

$$\epsilon_x^{LAD}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad (\text{II-31})$$

existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [20] et Lundqvist et Perdew et Wang [21].

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certains problèmes de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [22]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons]

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{II.32})$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

II-4. Le pseudopotentiel

Dans les molécules et les composées solides, on peut faire la distinction entre deux types d'électrons, les électrons de valence et les électrons de cœur. Les électrons de valence sont les seuls électrons à intervenir dans les liaisons chimiques, tandis que les électrons de cœur sont localisés près du noyau, sont affectés par les modifications de l'environnement atomique, ils ne participent pas directement dans les liaisons chimiques. Donc, on peut regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé [23].

Avec cette approximation, Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau + électrons} mais {[noyau + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions" + électrons de valence}. Donc, l'étude est limitée à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur.

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence (figure I.3).

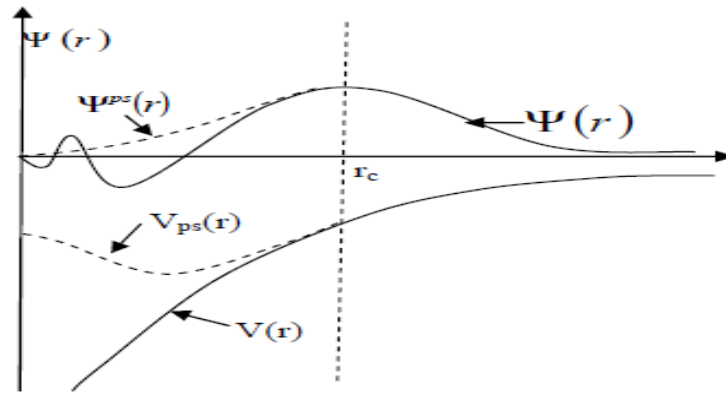


Figure II-3 : Illustration schématis le potentiel de tout- électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d’ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence).

D’après la figure II-3 les fonctions d’onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d’onde $\Psi^{ps}(r)$. 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 [24].

II-4.1. Méthodes des ondes planes

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées. Pour résoudre l'équation de Schrödinger $H\Psi = \Psi E$, en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{II-33})$$

Pour le calcul de la relation de dispersion $E_n(k)$ on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire. D'autre part, ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence [25].

II-4.2. Intégration de la zone de Brillouin et points k

L'idée du théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k qui sont présents dans cette zone à cause du nombre infini d'électrons. Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB) et Pour atteindre à intégration précise, il faut échantillonner la zone de Brillouin (ZB) le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système [26].

II-5. Le code de CASTEP

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide liquide ou gaz ont été mis en service ces deux ou trois dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases. Ces codes utilisent les méthodes *Ab initio* ou le premier principe, utilisant les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes c'est imposée comme meilleure méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière.

Des techniques de simulation par ordinateur est de plus en plus importante dans la compréhension des propriétés physiques des matériaux. Les calculs ont été effectués à partir des premiers principes avec des ondes planes (Plane Wave Pseudo Potential : PWPP). La méthode est mise en œuvre dans le programme de simulation CASTEP) [27].

Ce logiciel a été développé par le professeur M.C.Payne [28] et commercialisé par Accelrys. CASTEP développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les structures de bande, la densité d'états, les densités de charge et les propriétés optiques. Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration spéciale des K points dans la

première zone de Brillouin avec une base d'ondes plans pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [29]. CASTEP fonctionne sous Windows, l'interface utilisateur est conforme aux normes de Microsoft, nous permettant d'interagir avec des modèles graphiques 3D et d'analyser les calculs à travers des boîtes de dialogue simples qui nous semblera familier à tout utilisateur de Windows.

CASTEP est un logiciel souple qui apporte certaines simulations des matériaux et la technologie de modélisation les plus avancés au monde. Il exploite la puissance de votre Microsoft Windows et les serveurs linux pour exécuter des calculs avancés et fournir des résultats directement sur votre ordinateur. Ce logiciel combine la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation comme instrument d'analyse et les corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser. Il rend simple pour communiquer des idées liées à la structure des matériaux, aux propriétés et à résoudre des problèmes critiques dans les industries chimiques et des matériaux. Avec nous pouvons créer de meilleurs matériaux de par leur conception. CASTEP peut être utilisé efficacement pour étudier les propriétés des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, et les impuretés de substitution) et les défauts étendus (pour les joints de grains, par exemple et des dislocations) dans les semi-conducteurs et d'autres matériaux [30].

II-6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette

théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part. Ainsi les pseudopotentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du cœur de l'atome, c'est à dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus les bases particulières employées permettent de faciliter les calculs.

II-7. Références

- [1] Cottenier, S. "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." KU Leuven, Belgium: Instituut voor Kernfysica, (2004).
- [2] Andersen, O. Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)." Phys. Rev. B 12: 3060 (1975).
- [3] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [4] Bertrand, B. "Génération de pseudo-potentiels atomiques pour des matériaux semi-conducteurs", Université Claude Bernard Lyon 1, (2010).
- [5] Harrison, N. (2003). "An introduction to density functional theory." Nato Science Series Sub Series III Computer And Systems Sciences 187: 45-70.
- [6] Lebga Noudjoud, propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, le β -SiC, thèse de doctorat, université Sétif (2011).
- [7] Ouendadji Salima, étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi-conducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FPLAPW), thèse de doctorat, université Annaba (2010).
- [8] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [9] Zaari Halima, "étude ab-initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de ZnTe, CdFe_2O_4 et MgB_2 ", thèse de doctorat, Université Mohammed V, Maroc (2015).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- [11] D.R. Hartree. "The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, ii, iii". Proc. Cambridge Phil Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [12] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930)
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B):B864–B871,(1964).

- [14] W. Kohn, L. J. Sham, self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phy Rev.A.* 140 (1965)1133.
- [15] Hajlaoui Chahira, "étude des propriétés structurales et électroniques des nano fils semi-conducteurs III-V", thèse de doctorat, université européenne de Bretagne (2014).
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [17] MARTENS, T., D'HAEN, J., MUNTERS, T., BEELEN, Z., GORIS, L., MANCA, J., D'OLIESLAEGER, M., VANDERZANDE, D., DE SCHEPPER, L. et ANDRIESEN, R.(2003).
- [18] A.ROUABHIA, Thèse de Magister, "Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe_3MC ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{et Sn}$)". Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [20] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971)
- [21] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [22] J.A.White and D.M.Bird. "Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations", *Phys. Rev. B.* 50(70):4957, Aug.1994.
- [22] Daoud Khadidja, "propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques", thèse de doctorat, université Sétif (2012).
- [24] Frayret Christine, application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides et des conducteurs mixtes, thèse de doctorat, université de Bordeaux I (2004).
- [25] Gerald Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", Les éditions de physique, paris, (1988).
- [26] Benabadji Mostafa Kerim, "étude de la stabilité structurale des intermétalliques polaire de type phases de laves YM_2 ($\text{M} : \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)", thèse de doctorat, université Tlemcen (2013).
- [27] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7892
- [28] M. C. Payne, M. P. Teller, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, "Iterative Minimisation Techniques for Ab-Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", *Rev.Mod.Phys.*, 64, 1045-1097 (1992).
- [29] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations" *phys.Rev. B* 16, 1748- 1749 (1977).
- [30] Zeitschrift fuer Kristallographie, S.J. Clark, M. D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, "First principles methods using CASTEP", 220(5-6)pp.567-570(2005).

