

CHAPITRE 1

CALCUL DE L'ÉNERGIE DE L'ÉTAT FONDAMENTAL D'UN SOLIDE CRISTALLIN PAR UNE APPROCHE *AB INITIO*

1.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour '*Density Functional Theory*', fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [39], Kohn et Sham [40]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique¹ dans des codes de calculs numériques dits *ab initio* pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.2 Equation de Schrödinger des états stationnaires

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (1.1)$$

¹'*first principles*' dans la littérature internationale.

avec H l'opérateur hamiltonien, $\Psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\})$ une fonction d'onde multiparticules décrivant l'état du système (\mathbf{r}_j le vecteur position de l'électron j et \mathbf{R}_I celui de l'ion I) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(\mathbf{r}) + T_{ions}(\mathbf{R}) + V_{int}(\mathbf{r}) + V_{ions}(\mathbf{R}) + V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.2)$$

avec T_e et T_{ions} les opérateurs énergie cinétique des électrons et des ions, V_{int} et V_{ions} les potentiels d'interaction entre électrons et entre ions, V_{ext} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les ions². Ces quantités peuvent s'écrire :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{\mathbf{r}_j}^2 \quad \text{et} \quad T_{ions}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \quad (1.3)$$

$$V_{int}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \quad \text{et} \quad V_{ions}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (1.4)$$

$$V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{j,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_I|} \quad (1.5)$$

avec $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_I la masse de l'ion I et Z_I sa charge.

Sous cette forme, le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est à dire le minimum global de E est irréalisable pour la plupart des systèmes. En effet, hormis pour des atomes isolés, les calculs numériques sont souvent incommensurables à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans $V_{int}(\mathbf{r})$, qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons.

Dans les prochaines sections, nous allons présenter différentes approximations permettant de s'affranchir de cette difficulté.

²D'autres potentiels externes peuvent agir comme des champs électriques et/ou magnétiques indépendants des ions.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation consiste à décrire un système d'ions et d'électrons uniquement du point de vue de son cortège électronique ou gaz électronique (chaque particule de gaz électronique est contenue dans le volume infinitésimal $d\mathbf{r} = dx dy dz$ à l'extrémité du vecteur \mathbf{r}). Cette simplification revient à découpler le mouvement des ions de celui des électrons ; on s'intéresse à un gaz électronique, à priori inhomogène, de densité $n(\mathbf{r})$ pour un ensemble de positions ioniques $\{\mathbf{R}_I\}$ fixé. La fonction d'onde multiparticules s'écrit donc $\Psi(\{\mathbf{r}_j\})$ et l'hamiltonien devient :

$$H = T_e(\mathbf{r}) + V_{int}(\mathbf{r}) + V_{ions}(\mathbf{R}) + V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.6)$$

L'opérateur $T_{ions}(\mathbf{R})$ étant négligé puisque les ions sont fixes.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet la recherche de l'état fondamental du système en deux étapes :

- Calcul de l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique pour un ensemble de positions ioniques fixé ; l'hamiltonien est réduit à $T_e(\mathbf{r})$, $V_{int}(\mathbf{r})$ et $V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$.
- Modification des positions ioniques vers une diminution des forces résultantes.

Cette méthode de calcul est réitérée jusqu'à ce que l'ensemble des forces subies par les ions soit suffisamment faible (le critère choisi dépend bien entendu du problème considéré).

Nous allons à présent introduire la théorie de la fonctionnelle de la densité et son application au cas des solides cristallins pour la relaxation des degrés de liberté électroniques.

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.4.1 Notions fondamentales

Bien que les degrés de liberté des ions et des électrons soient à présent découplés par l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde $\Psi(\{\mathbf{r}_j\})$ dépend en-

core de la position de chaque électron dans le système ce qui ne permet pas une résolution numérique simple du problème.

Une méthode astucieuse fut proposée au milieu des années soixante par Kohn et Sham [40] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn [39].

Théorèmes de Hohenberg et Kohn [39] :

- *Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.*
- *L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[n]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$.*

Méthode de Kohn et Sham [40] :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

- *Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes monoparticules, $\phi_j(\mathbf{r})$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[n]$ que le gaz électronique réel.*

Cette idée constitue la base des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, Les fonctions d'ondes $\phi_j(\mathbf{r})$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [42] :

$$\forall j \in \llbracket 1; N \rrbracket \left[T'_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

avec $T'_e(\mathbf{r})$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ϵ_j l'énergie de l'état $\phi_j(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$,

somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

avec $V_H(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation³.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [41, 42] :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (1.9)$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.10)$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ ne présente pas de formulation explicite.

Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

1.4.2 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$

Ce potentiel est la clé de voûte de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multiparticules à des fonctions d'onde fictives monoparticules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du

³Le potentiel $V_{ions}(\mathbf{R})$, qui traduit l'interaction coulombienne classique entre les ions, doit être pris en compte pour calculer l'énergie totale du système mais il ne contribue pas aux termes concernant le gaz d'électrons une fois l'ensemble des positions ioniques $\{\mathbf{R}_I\}$ fixées ; il est donc omis dans la suite de l'exposé.

gaz électronique réel vis à vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée *énergie d'échange*.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée *énergie de corrélation*.

A partir des équations (1.6), (1.7) et (1.8) on peut exprimer simplement $V_{XC}(\mathbf{r})$:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = [T_e(\mathbf{r}) - T'_e(\mathbf{r})] + [V_{int}(\mathbf{r}) - V_H(\mathbf{r})] \quad (1.11)$$

$V_{XC}(\mathbf{r})$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{XC}(\mathbf{r})$ est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible $V_{XC}(\mathbf{r})$ dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

1.4.3 Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(\mathbf{r})$

La formulation approchée la plus simple du potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, LDA pour '*Local Density Approximation*', initialement proposée par Kohn et Sham [40].

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $n(\mathbf{r})$, $\epsilon_{XC}^{hom}([n], \mathbf{r})$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire [41, 42] :

$$E_{XC}[n] = \int \epsilon_{XC}([n], \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.12)$$

En combinant les équations (1.10) et (1.12), l'expression du potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ dans le cadre de la LDA est [41, 42] :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}([n], \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.13)$$

L'approximation LDA sous entend que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans le gaz réel ne soient pas trop rapides. Pour tenir compte des variations de $n(\mathbf{r})$ au delà du premier ordre proposé par la LDA, on peut calculer $V_{XC}(\mathbf{r})$ dans l'approximation de gradient généralisé GGA pour '*Generalized Gradient Approximation*', qui tient compte du gradient de la densité électronique pour étendre le terme purement local pris en compte par la LDA. Cette approche permet à priori d'obtenir des résultats physiquement plus satisfaisants.

Dans nos calculs, nous avons utilisé la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew-Wang (PW92) [43] pour l'approximation LDA et celle introduite par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [44] dans le cas de l'approximation GGA.

Ainsi, lorsqu'une formulation explicite de $V_{XC}(\mathbf{r})$ est obtenue, il est possible de résoudre les équations de Kohn-Sham pour obtenir l'énergie de l'état fondamental E .

Nous introduisons maintenant la formulation particulière des équations de Kohn-Sham et la représentation de l'ensemble des états fictifs $\{\phi_j(\mathbf{r})\}$ sur des bases d'ondes planes dans le cas des solides cristallins.

1.4.4 Application de la DFT au cas des solides cristallins

Dans toute notre étude, nous avons calculé l'énergie de l'état fondamental de phases condensées cristallines, c'est à dire périodiques dans l'espace. Nous allons introduire dans ce paragraphe une formulation particulière des équations de Kohn-Sham en représentant l'ensemble des fonctions d'onde fictives $\{\phi_j(\mathbf{r})\}$ sur des bases d'ondes planes.

Dans un modèle de cristal parfait, une maille primitive est reproduite indéfiniment dans les trois directions de l'espace pour générer la structure cristalline. Cette

maille contient un noeud de réseau (réseau de Bravais) auquel est associé un motif moléculaire.

Qualitativement on peut voir que la forme des fonctions d'ondes $\phi_j(\mathbf{r})$ dépend de la nature périodique des positions ioniques dans le réseau. Le potentiel externe est nécessairement périodique car lié à la position des ions. Donc pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau \mathbf{R} :

$$V_{ext}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\phi_j(\mathbf{r})$ doit dépendre de cette périodicité.

La formulation rigoureuse de cette idée est le théorème de Bloch [45]. Lorsque le potentiel possède la périodicité de translation du réseau cristallin, alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

$$u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

Cette formulation est intéressante puisqu'elle exprime chaque fonction d'onde comme le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ par une fonction $u_{j,\mathbf{k}}$ ayant la périodicité du réseau cristallin pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} appartenant à l'espace réciproque. Chaque fonction $u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ peut s'écrire de manière explicite sous forme d'une série de Fourier :

$$u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in [-\infty, +\infty]} c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.18)$$

avec \mathbf{G} un vecteur de translation du réseau réciproque tel que $\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = 2\pi p$ avec p entier ; on vérifie alors immédiatement que $u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

En combinant les équations (1.16) et (1.18) on exprime chaque fonction d'onde

$\phi_j(\mathbf{r})$ comme une série de Fourier :

$$\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in [-\infty, +\infty]} c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.19)$$

ce qui signifie que chaque fonction d'onde $\phi_j(\mathbf{r})$ s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs \mathbf{k} dans l'espace réciproque. En pratique il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs \mathbf{k} pertinents pour représenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Dans l'ensemble de ce travail nous avons choisi l'approche de Monkhorst-Pack qui produit un ensemble discret et régulier de vecteurs \mathbf{k} spéciaux dans la première zone de Brillouin⁴, $\{\mathbf{k}\}_{MP}$ [46], pour résoudre ce problème. L'ensemble des vecteurs $\{\mathbf{k}\}_{MP}$ constitue un maillage plus ou moins dense de la zone de Brillouin. En pratique la densité du maillage doit être optimisée à l'aide de tests de convergence sur l'énergie totale de la structure cristalline pour que l'erreur introduite par cet ensemble discret de valeurs soit négligeable sur le calcul de l'énergie totale. Notons que plus la taille de la maille cristalline est importante et plus la zone de Brillouin est petite donc moins le nombre de vecteurs \mathbf{k} à prendre en compte est élevé ; en particulier pour des groupements atomiques de très grande dimension (ce qui correspond en pratique à plus de 100 atomes en *ab initio*) on peut le plus souvent se contenter du vecteur nul c'est à dire le point Γ origine de l'espace réciproque.

Bien que l'ensemble des vecteurs \mathbf{k} soit maintenant discret et fini, le calcul numérique des $\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est irréalisable puisque l'équation (1.19) implique que la base d'ondes planes soit infinie pour chaque vecteur \mathbf{k} . D'un point de vue physique les coefficients $c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ prennent des valeurs négligeables lorsque $|\mathbf{G}| \rightarrow \infty$. Il est donc possible de borner l'ensemble des vecteurs de translation du réseau réciproque en considérant que les valeurs des $c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ sont nulles lorsque $|\mathbf{G}| > |\mathbf{G}_c|$ avec $|\mathbf{G}_c|$ le module de coupure. On associe à cette valeur une énergie cinétique de coupure E_c

⁴La première zone de Brillouin est l'équivalent dans l'espace réciproque de la maille primitive dans l'espace réel.

définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2}{2m_e}, \quad (1.20)$$

ce qui revient à dire que les fonctions d'onde ayant de faibles énergies cinétiques sont plus importantes que celles présentant des énergies cinétiques élevées. De la même façon que pour la densité du maillage de la zone de Brillouin, l'énergie cinétique de coupure doit être optimisée de telle sorte que la restriction du nombre d'ondes planes dans les bases nécessaires à la représentation des états fictifs ne constitue pas une erreur importante sur l'évaluation de l'énergie totale.

Cette simplification impose une limite à la taille de la base d'ondes planes à prendre en compte pour chaque $\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ en chaque vecteur \mathbf{k} :

$$\forall j \in \llbracket 1; N \rrbracket, \forall \mathbf{k} \in \{\mathbf{k}\}_{MP} \phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{G}| < |\mathbf{G}_c|} c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.21)$$

En substituant les équations (1.21) dans les équations (1.7) puis en intégrant sur l'espace réel pour chaque particule fictive j en chaque vecteur \mathbf{k} , les équations de Kohn-Sham s'écrivent [41] :

$$\forall \mathbf{G} \sum_{|\mathbf{G}'| < |\mathbf{G}_c|} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + Veff(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}'} = \epsilon_{j,\mathbf{k}} c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}} \quad (1.22)$$

avec δ le symbole de Kronecker.

Dans ce paragraphe nous avons rappelé que pour un solide cristallin chaque fonction d'onde fictive $\phi_j(\mathbf{r})$ est représentée en chaque vecteur $\mathbf{k} \in \{\mathbf{k}\}_{MP}$ dans la zone de Brillouin par une série de Fourier.

Dans la section suivante nous décrivons la méthode de résolution itérative des équations de Kohn-Sham.

1.4.5 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham

La recherche du minimum global de $E[n]$ consiste à chercher les N plus petites valeurs propres ϵ_j des équations (1.7).

Les équations de Kohn-Sham sont résolubles de manière itérative [41, 42]. On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro i , $n_i^{entrée}(\mathbf{r})$ dont on déduit un potentiel effectif d'entrée $V_{eff}^{entrée}(\mathbf{r})$. La résolution des équations de Kohn-Sham produit un ensemble de N énergies associées à N fonctions d'ondes fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour chaque particule fictive j en chaque point $\mathbf{k} \in \{\mathbf{k}\}_{MP}$ par une opération de diagonalisation⁵ ; les $\epsilon_{j,\mathbf{k}}$ étant les valeurs propres et les $c_{j,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas i :

$$n_i^{sortie}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in \{\mathbf{k}\}_{MP}} \left[\sum_j |\phi_{j,\mathbf{k},i}(\mathbf{r})|^2 \right], \quad (1.23)$$

ce qui permet de calculer un potentiel effectif de sortie $V_i^{sortie}(\mathbf{r})$ donc l'hamiltonien de Kohn-Sham (terme entre crochets dans les équations (1.7)). On construit ensuite une densité électronique d'entrée pour le pas de calcul $i + 1$: $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$. Dans le cas le plus général c'est une fonction des densités d'entrée et de sortie au pas i : $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = f(n_i^{entrée}(\mathbf{r}), n_i^{sortie}(\mathbf{r}))$. Plusieurs formes explicites de f pour la résolution d'équations de façon auto-cohérente existent dans la bibliographie ; nous précisons ici la plus simple⁶ qui consiste à écrire $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$ comme une combinaison linéaire de $n_i^{entrée}(\mathbf{r})$ et $n_i^{sortie}(\mathbf{r})$ [52] :

$$n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = \alpha n_i^{entrée}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) n_i^{sortie}(\mathbf{r}) \quad (1.24)$$

⁵Cette technique de résolution est simple à implémenter dans un code de calcul mais ce n'est pas la plus efficace. En effet, il peut être plus intéressant de relaxer les degrés de liberté électroniques globalement de telle sorte que pour un ensemble d'états fictifs donnés $\{\phi_j\}$ on soit capable de déterminer itérativement l'ensemble des états propres de l'état fondamental tels que $E = E(\{\phi_j\}) = E[n_0]$. Il y a deux méthodes possibles pour déterminer le minimum global de E [41] :

- une approche indirecte dérivée de l'approche type dynamique moléculaire *ab initio* de Car-Parinello [47].
- une approche directe dérivée de la méthode très générale des gradients conjugués à travers la démarche de Teter *et coll.* [48].

⁶Il existe en effet au moins deux autres approches : l'algorithme d'Anderson [49] et un algorithme basé sur les gradients conjugués développé par Annett [50] et Gonze [51].

avec α un paramètre constant à chaque itération.

Les itérations aboutissent lorsque les densités électroniques d'entrée et de sortie sont assez proches l'une de l'autre ce qui correspond à un ensemble d'états propres $\{\phi_j\}$. La densité électronique $n(\mathbf{r})$ est celle de l'état fondamental, n_0 et $E(\{\phi_j\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E[n_0]$.

1.4.6 Résumé et conclusion sur la DFT

L'approche DFT développée par Hohenberg et Kohn permet, par l'intermédiaire de la méthode de Kohn-Sham, de transformer un gaz électronique réel en interaction en un gaz électronique fictif sans interaction. La justification physique de cette démarche réside dans l'introduction d'un potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\mathbf{r})$ subi par le gaz électronique fictif qui permet de compenser les effets purement quantiques d'échange et de corrélation qui ne sont pas pris en compte par les fonctions d'onde monoélectroniques $\phi_j(\mathbf{r})$ contrairement à la fonction d'onde multiélectroniques $\Psi(\{\mathbf{r}_j\})$.

La résolution itérative des équations de Kohn-Sham permet de calculer la densité électronique du gaz fictif qui doit être égale, dans l'état fondamental, à la densité électronique du gaz réel $n_0(\mathbf{r})$. D'après le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, les propriétés physiques du gaz réel à l'état fondamental, en particulier $E[n_0]$, sont alors parfaitement connues.

Il faut cependant toujours garder à l'esprit que les résultats obtenus par cette méthode sont en toute rigueur approchés puisqu'il n'existe à l'heure actuelle aucun moyen de déterminer $V_{XC}(\mathbf{r})$ de façon exacte.

La DFT peut être appliquée a priori à n'importe quel atome ou groupement d'atomes, en particulier les réseaux cristallins. En principe la méthode de Kohn-Sham permet de calculer l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique associé à un ou plusieurs atomes en tenant compte de l'ensemble des électrons du système; ce type de calcul est dit 'tout électrons'. En pratique, on cherche souvent à limiter le nombre de fonctions d'onde $\phi_j(\mathbf{r})$ (donc d'électrons) à prendre en compte pour diminuer les temps de calcul tout en gardant une description physique

acceptable du gaz électronique.

Dans la suite de cette exposé nous allons introduire la notion de pseudopotentiel qui permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque type d'atome qui seront pris en compte explicitement pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs.

1.5 Approximation des pseudopotentiels

1.5.1 Notions fondamentales

Cette simplification consiste à modifier la forme du potentiel ionique $V_{ext}(\mathbf{r})$ pour chaque espèce atomique au voisinage du noyau afin d'éliminer les oscillations des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région du coeur [41, 42]. En

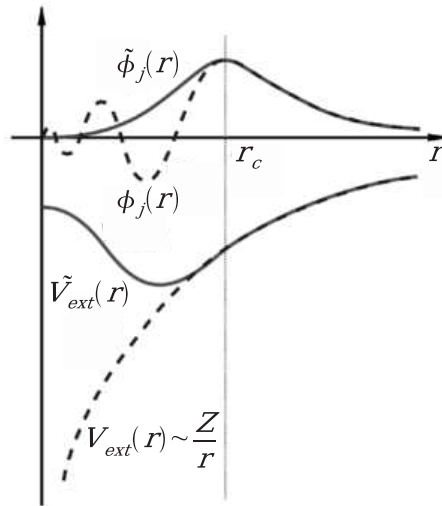


FIG. 1.1 – Illustration schématique de la forme générale prise par $V_{ext}(\mathbf{r})$, $\tilde{V}_{ext}(\mathbf{r})$, $\phi_j(\mathbf{r})$ et $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$, d'après Payne *et coll.* [41].

général on ne traite explicitement que les fonctions d'onde de valence tandis que les états de coeur peuvent être décrits au premier ordre comme des charges fixes (*'frozen core approximation'*) participant à un écrantage du noyau. Cette approche est

justifiée par l'idée que seuls les états de valence participent activement aux liaisons atomiques et donc à la plupart des propriétés physiques, tandis que les électrons de coeur ne subissent que peu de perturbations vis à vis de leurs états dans l'atome isolé. On remplace donc le potentiel coulombien $V_{ext}(\mathbf{r})$ et les électrons de coeur par un pseudopotentiel $\tilde{V}_{ext}(\mathbf{r})$ plus 'mou' agissant sur des pseudo-états fictifs de valence $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ plutôt que sur les états fictifs $\phi_j(\mathbf{r})$. Comme le montre schématiquement la figure 1.1, un pseudo-état fictif $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ lié au pseudopotentiel $\tilde{V}_{ext}(\mathbf{r})$ ne présente pas d'oscillations vis à vis de son état fictif de référence $\phi_j(\mathbf{r})$; par conséquent, le nombre d'ondes planes nécessaires à sa représentation sera plus faible que celui requis pour la représentation de $\phi_j(\mathbf{r})$. Le pseudopotentiel est construit tel que, au delà du rayon de coupure r_c définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de coeur :

$$|\mathbf{r}| > r_c \Rightarrow \begin{cases} \tilde{V}_{ext}(\mathbf{r}) & = & V_{ext}(\mathbf{r}) \\ \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) & = & \phi_j(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (1.25)$$

Dans les schémas 'classiques' de synthèse de pseudopotentiels, comme par exemple la méthode de Troullier et Martins [53], les auteurs imposent la contrainte de conservation de la norme '*norm-conserving pseudopotentials*' introduite par Hamann *et coll.* [54] et Kerker [55], ce qui revient à dire que les densités électroniques déterminées par les normes (amplitudes au carré de chaque fonction d'onde) des états $\phi_j(\mathbf{r})$ et des pseudo-états de valence $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ sont identiques. L'objectif est de synthétiser des pseudo-états de valence qui reproduisent correctement les effets électroniques d'échange et de corrélation (intimement liés à la densité électronique) au-delà de r_c . En pratique, il est suffisant de s'assurer que les densités électroniques prédites par les états et les pseudo-états de valence sont identiques dans la région du coeur pour que cette propriété soit vérifiée dans tout l'espace.

L'utilisation de pseudopotentiels permet donc de limiter le nombre d'électrons dans le système en supprimant le traitement d'équivalents fictifs pour les états de coeur et de diminuer l'énergie cinétique de coupure en limitant la taille de la base

d'onde plane nécessaire à la représentation des pseudo-états $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$.

La construction d'un pseudopotentiel physiquement correct dépend au premier ordre du compromis entre la valeur de r_c et la valeur de l'énergie cinétique de coupure E_c . En effet, plus r_c est faible et plus le pseudopotentiel est proche de la réalité physique (pseudopotentiel 'dur') mais plus la base d'ondes planes est étendue donc l'énergie cinétique de coupure élevée. Inversement, plus r_c sera grand et plus E_c sera faible (pseudopotentiel 'mou') mais la capacité physique du pseudopotentiel à simuler l'espèce atomique dans un environnement chimique donné⁷ sera d'autant plus médiocre.

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 de la première ligne 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 [56] grâce aux pseudopotentiels dits 'ultramous' ('*ultrasoft*'), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Blöchl [57] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW pour '*Projector Augmented Waves*' que nous décrivons dans la section suivante.

1.5.2 Description de la méthode PAW

La méthode PAW est un bon compromis puisqu'elle permet la synthèse de pseudo-états de valence pour n'importe quel atome de la classification périodique en utilisant des énergies cinétiques de coupure très faibles ; typiquement de l'ordre

⁷Cette propriété est généralement désignée par la 'transférabilité' qui qualifie la capacité physique du pseudopotentiel d'être transféré avec succès dans n'importe quel type d'environnement chimique.

de 15 à 20 hartree (noté Ha⁸) tandis que des pseudopotentiels plus ‘classiques’ comme ceux proposés par Troullier et Martins [53] ne permettent pas de descendre en dessous de 35-40 Ha. La particularité de cette technique est qu’elle permet d’étendre la notion de valence au delà du sens chimique habituel pour inclure dans l’ensemble des pseudo-états de valence des états intermédiaires ‘*semicore states*’ pour optimiser la transférabilité du pseudopotentiel, en particulier pour les atomes des métaux de transition⁹.

L’objectif de la méthode PAW est de déterminer un ensemble de fonctions de base et de projecteurs pour relier la fonction d’onde de valence $|\Psi\rangle$ d’un groupement d’atomes à une pseudo-fonction d’onde de valence $|\tilde{\Psi}\rangle$ par l’équation¹⁰ [57, 58] :

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_j (|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle) \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}\rangle, \quad (1.26)$$

avec $|\phi_j\rangle$ un état fictif de valence, $|\tilde{\phi}_j\rangle$ un pseudo-état fictif de valence et $|\tilde{p}_j\rangle$ un projecteur. Dans cette partie j représente à la fois l’atome considéré, le moment angulaire $L_j = \{l_j, m_{l_j}\}$ (avec l_j le nombre quantique de moment cinétique orbital et m_{l_j} le nombre quantique magnétique) et n_j un nombre entier qui permet de différencier les états et pseudo-états fictifs présentant le même moment angulaire¹¹. La synthèse d’un pseudopotentiel débute toujours par un calcul tout électrons sur l’atome isolé, dans une configuration électronique de référence et pour une approximation définie de la fonctionnelle d’échange-corrélation (LDA ou GGA). Le calcul des fonctions de base et des projecteurs introduits dans l’équation (1.26) nécessite quatre étapes.

⁸1 Ha = 27.21162 eV.

⁹Le lecteur pourra au besoin consulter le tableau périodique fourni à la suite des références bibliographiques.

¹⁰Nous adoptons dans cette partie la notation ‘*bracket*’ de Dirac qui est extrêmement pratique pour ce type de raisonnement.

¹¹ n_j peut être égal au nombre quantique principal qui caractérise l’énergie pour un moment angulaire L_j , mais nous allons voir que la méthode PAW permet de rajouter des états non liés ‘*unbound states*’ ne correspondant pas à des niveaux énergétiques réels de l’atome considéré et qu’il est parfois nécessaire de prendre en compte pour compléter l’ensemble des fonctions de base ; cet aspect est illustré en particulier par l’exemple de la figure 1.2.

- On calcule d'abord les fonctions de base $|\phi_j\rangle$ par résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham pour l'atome considéré. En notation de Dirac, ces équations s'écrivent :

$$H(\mathbf{r})|\phi_j\rangle = \epsilon_j|\phi_j\rangle. \quad (1.27)$$

En supposant que la densité électronique totale de l'atome, $n(\mathbf{r})$, puisse être partitionnée entre une densité électronique de coeur $n_c(\mathbf{r})$ et une densité électronique de valence $n_v(\mathbf{r})$ et en appliquant l'approximation des électrons de coeur fixes '*frozen core approximation*', l'hamiltonien de Kohn-Sham s'écrit :

$$H(\mathbf{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (1.28)$$

et le potentiel effectif a pour expression :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{-Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n_v(\mathbf{r}') + n_c(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \mu_{xc}[n_c(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r})]. \quad (1.29)$$

Comme dans l'équation (1.8), le premier terme du membre de droite de l'équation (1.29) est le potentiel coulombien externe imposé par le noyau (Z est la charge du noyau), le second terme est l'interaction coulombienne classique de Hartree et le troisième terme est le potentiel d'échange-corrélation avec μ_{xc} la densité d'énergie d'échange-corrélation.

On choisit un rayon r_c définissant une sphère d'augmentation centrée sur l'atome. Ce rayon ne doit pas être trop important pour que les sphères d'augmentation des différents atomes ne se recouvrent pas. Cependant il ne doit pas être trop faible pour que la densité de coeur $n_c(\mathbf{r})$ soit effectivement contenue dans cette sphère.

- On calcule ensuite les pseudo-fonctions de base $|\tilde{\phi}_j\rangle$ en résolvant les équations de Kohn-Sham pour un pseudo-hamiltonien $\tilde{H}(\mathbf{r})$:

$$(\tilde{H}(\mathbf{r}) - \epsilon_j)|\tilde{\phi}_j\rangle = C_j g(\mathbf{r})|\tilde{\phi}_j\rangle, \quad (1.30)$$

avec ϵ_j les valeurs propres obtenues après résolution des équations (1.27) et $g(\mathbf{r})$ une fonction de forme qui s'annule en dehors de la région d'augmentation ; cette fonction permet de contrôler la forme des pseudo-états et des projecteurs dans la région d'augmentation¹². C_i est un paramètre variable qui permet d'une part d'ajuster le nombre de noeuds (nombre de valeurs de \mathbf{r} en dehors de zéro pour lesquelles la partie radiale¹³ de la fonction d'onde s'annule) de $|\tilde{\phi}_j\rangle$ pour chaque moment angulaire L_j (c'est à dire 0 noeud pour la plus petite valeur correspondante de n_j, n_{j1} , incrémenté d'un noeud pour chaque valeur supplémentaire n_{j2}, n_{j3} etc) et d'autre part d'assurer que en dehors de la sphère d'augmentation :

$$|\mathbf{r}| > r_c \Rightarrow |\tilde{\phi}_j\rangle = |\phi_j\rangle, \quad (1.32)$$

en pratique cette condition est obtenue en modifiant la valeur de C_j pour que les dérivées logarithmiques de $|\tilde{\phi}_j\rangle$ et $|\phi_j\rangle$ soient égales. Le pseudo-hamiltonien $\tilde{H}(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\tilde{H}(\mathbf{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) \quad (1.33)$$

et le pseudopotentiel effectif a pour expression :

$$\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \tilde{V}_{loc}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\tilde{n}_v(\mathbf{r}') + \hat{n}_v(\mathbf{r}') + \tilde{n}_c(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \mu_{xc}[\tilde{n}_v(\mathbf{r}) + \tilde{n}_c(\mathbf{r})]. \quad (1.34)$$

¹²On peut citer deux formes possibles pour $g(\mathbf{r})$ proposées par Blöchl [57] et Holzwarth *et coll.* [58] :

$$g(\mathbf{r}) = e^{-(\mathbf{r}/r_c)^6} \text{ et } g(\mathbf{r}) = \begin{cases} \left[\frac{\sin(\pi\mathbf{r}/r_c)}{(\pi\mathbf{r}/r_c)} \right]^2 & \text{si } |\mathbf{r}| < r_c \\ 0 & \text{si } |\mathbf{r}| \geq r_c \end{cases} \quad (1.31)$$

¹³A cause du potentiel coulombien à symétrie sphérique, $-Z/\mathbf{r}$, on peut découpler une fonction d'onde atomique $\phi_j(\mathbf{r})$ (c'est aussi le cas pour un projecteur) en une partie radiale et une partie angulaire soit :

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \frac{\phi_{n_j l_j}(r)}{r} Y_{l_j m_{l_j}}(\theta, \phi),$$

avec $\phi_{n_j l_j}(r)$ la partie radiale qui nous intéresse et $Y_{l_j m_{l_j}}(\theta, \phi)$ une harmonique sphérique. Donc en pratique on s'intéresse à la partie radiale qui contient toute l'information physique, les harmoniques sphériques étant définies de la même manière pour tous les atomes.

On remarque que, par rapport au potentiel effectif de l'équation (1.29), le pseudopotentiel effectif $\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r})$ substitue le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ par un pseudopotentiel local $\tilde{V}_{loc}(\mathbf{r})$ qui traduit les effets électrostatiques du noyau et des électrons de coeur fixes sur les pseudo-états de valence. $\tilde{n}_v(\mathbf{r})$ est la pseudo-densité de valence déduite des pseudo-états de valence et $\hat{n}_v(\mathbf{r})$ est un terme qui corrige la charge totale de l'atome dans le potentiel d'interaction coulombien classique de Hartree. $\tilde{n}_c(\mathbf{r})$ est la pseudo-densité de coeur construite comme une distribution de densité à symétrie sphérique à l'intérieur de la région d'augmentation et égale à la densité de valence au delà de r_c ; on donne ici la forme proposée par Holzwarth *et coll.* [58] :

$$\tilde{n}_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Gamma e^{(-\gamma r^2)} & \text{si } |\mathbf{r}| < r_c \\ n_c(\mathbf{r}) & \text{si } |\mathbf{r}| \geq r_c \end{cases} \quad (1.35)$$

avec Γ et γ des paramètres ajustables pour modifier la forme de la fonction.

- On calcule enfin les projecteurs correspondants avec :

$$|\tilde{p}_j\rangle = \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_j \right) |\tilde{\phi}_j\rangle \quad (1.36)$$

Chaque projecteur $|\tilde{p}_j\rangle$ est nul en dehors de la sphère d'augmentation. Pour un moment angulaire L_j donné, il peut exister a priori plusieurs ensembles de fonctions de base et de projecteurs correspondant à l'ensemble des états pris en compte dans la distribution de valence. Dans sa publication originale, Blöchl [57] démontre que les projecteurs doivent vérifier la propriété : $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk'}} \rangle = \delta_{n_{jk},n_{jk'}}$.

- Cette condition est obtenue dans la quatrième étape du calcul qui consiste à orthogonaliser le k -ième ensemble des fonctions de base et des projecteurs de chaque moment angulaire L_j par rapport aux ensembles de plus faibles énergies $n_{jk'} < n_{jk}$.

En supposant que pour $n_{jk'}, n_{jk''} < n_{jk}$ on ait $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk'}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk''}} \rangle = \delta_{n_{jk'},n_{jk''}}$, il est possible d'orthogonaliser le projecteur de rang k avec toutes les pseudo-fonctions

d'onde de rang inférieur soit :

$$|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\rangle = |\tilde{p}_{j,n_{jk}}\rangle - \sum_{p=1}^{k-1} |\tilde{p}_{j,n_{jp}}\rangle \langle \tilde{\phi}_{j,n_{jp}} | \tilde{p}_{j,n_{jk}} \rangle, \quad (1.37)$$

les états et pseudo-états de valence de rang k sont ensuite modifiés pour vérifier l'orthogonalité vis à vis des projecteurs de rang inférieur soit :

$$|\phi_{j,n_{jk}}\rangle = |\phi_{j,n_{jk}}\rangle - \sum_{p=1}^{k-1} |\phi_{j,n_{jp}}\rangle \langle \tilde{p}_{j,n_{jp}} | \phi_{j,n_{jk}} \rangle \quad (1.38)$$

$$|\tilde{\phi}_{j,n_{jk}}\rangle = |\tilde{\phi}_{j,n_{jk}}\rangle - \sum_{p=1}^{k-1} |\tilde{\phi}_{j,n_{jp}}\rangle \langle \tilde{p}_{j,n_{jp}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk}} \rangle \quad (1.39)$$

et les projecteurs sont finalement reformulés avec :

$$|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\rangle = \frac{|\tilde{p}_{j,n_{jk}}\rangle}{\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk}} \rangle} \quad (1.40)$$

ce qui implique immédiatement que $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk}} \rangle = 1$.

La démarche itérative d'orthogonalisation que nous venons de présenter implique que la propriété $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk'}} \rangle = \delta_{n_{jk},n_{jk'}}$ est vrai pour $n_{jk'} < n_{jk}$ donc dans le cas général $\langle \tilde{p}_{j,n_{jk}} | \tilde{\phi}_{j,n_{jk'}} \rangle = \delta_{n_{jk},n_{jk'}}$.

A l'issu de la synthèse de l'ensemble des fonctions de base et des projecteurs, trois tests élémentaires doivent être effectués pour estimer la qualité physique des pseudopotentiels :

□ L'amplitude de chaque pseudo-fonction $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ doit être égale à l'amplitude de la fonction $\phi_j(\mathbf{r})$ au delà de r_c et les amplitudes des pseudo-fonctions $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ et des projecteurs $\tilde{p}_j(\mathbf{r})$ doivent être du même ordre de grandeur.

□ Les pseudo-fonctions d'ondes $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ doivent présenter le bon nombre de noeuds. Ces deux conditions sont illustrées par l'exemple de la figure 1.2 qui représente les composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs générés avec ce code par Holzwarth *et coll.* [59] pour l'atome de molybdène (Mo). La structure

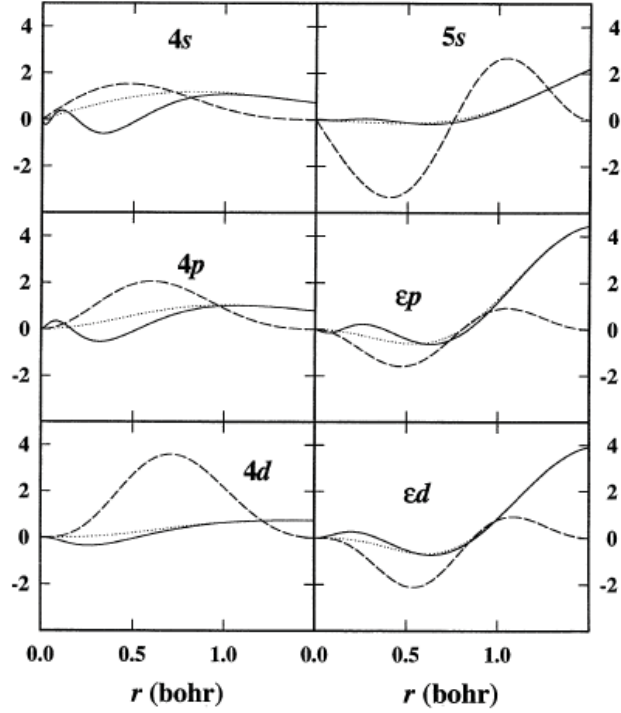


FIG. 1.2 – Représentation des composantes radiales des fonctions de base et des projecteurs pour Mo, le rayon de coupure est $r_c = 1.5$ bohr. Les fonctions $\phi_j(\mathbf{r})$, $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ et $\tilde{p}_j(\mathbf{r})$ sont représentées respectivement par les lignes solides, pointillées et tirets. D’après Holzwarth *et coll.* [59]

électronique de cet élément est $[Ar]3d^{10}4s^24p^64d^55s^1$; les états de valence sont donc les orbitales $4d$ et $5s$. On observe que les états $4s$ et $4p$ qui sont des ‘*semicore states*’ apparaissent dans l’ensemble des fonctions de base. On peut de plus remarquer que pour $l = 1$ (p) et $l = 2$ (d) les auteurs ont rajouté respectivement les états ϵ_p et ϵ_d qui sont des états non liés (‘*unbound states*’). Au bilan, il y a deux projecteurs par moment angulaire l ¹⁴. On vérifie d’une part la correspondance des pseudo-fonctions $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ et des fonctions $\phi_j(\mathbf{r})$ au delà de $r_c = 1.5$ bohr et d’autre part la correspondance des amplitudes des projecteurs $\tilde{p}_j(\mathbf{r})$ avec les pseudo-fonctions

¹⁴En toute rigueur le moment angulaire est noté $L = \{l, m_l\}$ mais comme $-l \leq m_l \leq l$ cet abus de langage est d’emploi courant.

$\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$ ainsi que l'annulation des projecteurs pour $|\mathbf{r}| = r_c$. Cet exemple illustre parfaitement l'augmentation progressive du nombre de noeuds des fonctions $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$; en effet pour chaque moment angulaire et pour $n = 4$ la fonction ne s'annule pas tandis que pour le deuxième ensemble de fonctions de base et de projecteurs, $n = 5$ et ϵ , on observe un noeud pour chaque fonction $\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$.

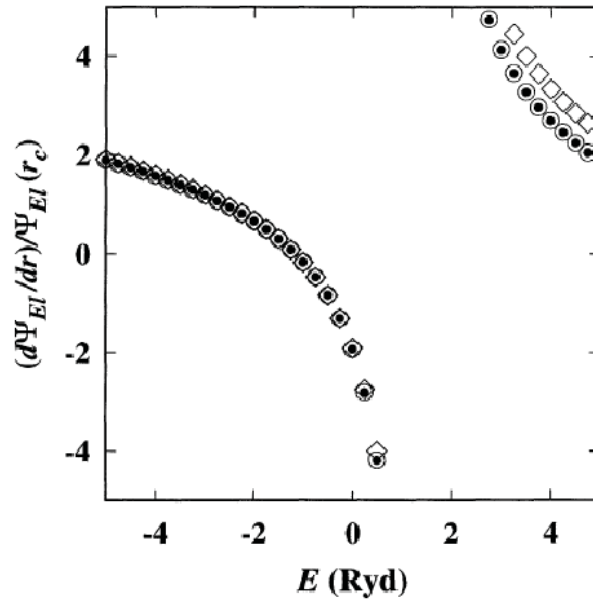


FIG. 1.3 – Illustration l'effet du nombre d'ensemble de fonctions de base et de projecteurs sur la correspondance des dérivées logarithmiques pour le moment angulaire $l = 1$ (p) de l'atome d'oxygène. Les points noirs correspondent au calcul tout électrons tandis que les losanges et les cercles correspondent aux résultats PAW pour un et deux ensembles de fonctions de base et de projecteurs respectivement. D'après Holzwarth *et coll.* [59]

□ Les dérivées logarithmiques de la pseudo-fonction d'onde de valence $|\tilde{\Psi}\rangle$ et de la fonction d'onde de valence $|\Psi\rangle$ doivent correspondre pour chaque moment angulaire. Ces quantités sont calculées au niveau du rayon d'augmentation et représentées en fonction de l'énergie. Elles permettent de juger directement la qua-

lité du ou des ensembles de fonctions de base et de projecteurs construits pour chaque moment angulaire. En première approximation il est conseillé de se contenter d'un seul ensemble de fonctions de base et de projecteurs. Si la correspondance des dérivées logarithmiques correspondantes n'est pas satisfaisante il peut être nécessaire de rajouter un état non lié '*unbound state*' pour une énergie de référence choisie au voisinage de la zone de non correspondance des dérivées logarithmiques afin de résoudre ce problème. La figure 1.3 illustre l'effet du nombre d'ensemble de fonctions de base et de projecteurs sur la correspondance des dérivées logarithmiques pour le moment angulaire $l = 1$ (p) de l'atome d'oxygène. Les points noirs correspondent au calcul tout électrons tandis que les losanges et les cercles correspondent aux résultats PAW pour un et deux ensembles de fonctions de base et de projecteurs respectivement. Au delà de $E = 2$ Ryd¹⁵, on observe une différence des dérivées logarithmiques dans le cas d'un seul ensemble de fonctions de base et de projecteurs (losanges) tandis que pour deux ensembles (cercles) la correspondance est excellente avec le calcul tout électrons.

Ces conditions seront reprises explicitement au cours de l'étape de validation des pseudopotentiels PAW des atomes O, Al, Y et Zr que nous présenterons dans le prochain chapitre.

Dans les sections précédentes nous avons précisé les idées essentielles concernant l'utilisation de pseudopotentiels pour l'application courante et commensurable des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Après avoir largement discuté des approximations nécessaires à la relaxation des positions électroniques pour un ensemble de positions ioniques fixées, nous allons à présent introduire une méthode simple de relaxation des positions ioniques.

¹⁵1 Ryd = 0.5 Ha = 13.60569172(53) eV

1.6 Relaxation des positions ioniques

Après résolution itérative des équations de Kohn-Sham pour des positions ioniques fixées, donc lorsque les électrons sont dans leur état fondamental¹⁶, on peut calculer la résultante \mathbf{F}_I des forces subies par chaque ion I à la position \mathbf{R}_I dans le système par le théorème de Hellmann-Feynman [60] :

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\{\phi_j\}, \{\mathbf{R}_I\})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (1.41)$$

La résultante des forces subies par chaque ion étant connue, il est possible de modifier globalement l'ensemble des positions ioniques $\{\mathbf{R}_I\}$ pour minimiser l'énergie totale du système $E(\{\phi_j\}, \{\mathbf{R}_I\})$ ¹⁷ au moins jusqu'à un minimum local.

Entre chaque nouvelle configuration ionique, les degrés de liberté électroniques doivent être relaxés pour que le théorème de Hellmann-Feynman soit à nouveau valable et que de proche en proche la structure puisse être relaxée. Dans nos travaux nous avons appliqué l'algorithme BFGS pour Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [61] qui est une méthode quasi-Newtonienne de minimisation de $E(\{\mathbf{R}_I\})$ beaucoup plus efficace qu'une approche de type dynamique moléculaire pour des systèmes présentant une dizaine d'atomes.

¹⁶Ce qui revient à dire que les états fictifs $\{\phi_j\}$ sont des états propres des équations de Kohn-Sham.

¹⁷Par souci de simplicité nous avons omis la dépendance de E en fonction de la taille et de la forme de la maille élémentaire qui peuvent aussi être modifiées pour relaxer les composantes du tenseur des contraintes. Dans nos travaux seules les mailles élémentaires les plus symétriques ont été relaxées en cohérence avec le groupe d'espace tandis que pour des systèmes plus larges, les positions ioniques ont été modifiées pour des paramètres géométriques de cellule fixes.