

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A/Mira de Béjaïa
Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme
de Master en physique

Option
Physique Théorique

Thème

La DFT et l'approche LDA+U dans le traitement des
corrélations électroniques

Encadré par :
M^r HOUARI Abdesalem

Présenté par :
M^{elle} BESSAA Assia

__Promotion Juin 2012__

Remerciements

Je tiens à remercier M^r HOUARI Abdesalem pour avoir encadré ce mémoire ainsi que de m'avoir donné l'occasion de le réaliser.

Je souhaite également adresser mes plus sincères remerciements à M^r ADEL Kassa pour sa disponibilité, aussi pour l'aide et le savoir qu'il nous a apporté en physique comme en informatique tout le long des quatres dernières années, ce qui m'a énormément aidé pour réaliser ce mémoire.

J'aimerais finalement adresser un grand merci aux membres de ma famille particulièrement mes parents pour m'avoir soutenu et encouragé pendant toutes ces années d'études.

Table des matières

Introduction	5
1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	6
1.1 Rappels sur les fonctionnelles et la densité électronique	7
1.2 L'Hamiltonien du système	8
1.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	9
1.3.1 Premier théorème	9
1.3.2 Second théorème	10
1.4 La théorie de Kohn et Sham	11
1.5 Approximation de la densité locale (LDA)	15
2 L'approche LDA+U	17
2.1 Espace de Fock et l'Hamiltonien en second quantification	18
2.2 Base d'états localisés : fonction de Wannier	20
2.3 Formulation invariante par rotation de la méthode LDA+U	23
2.4 Paramétrisation de Slater du terme U	25
3 Calcul numérique sur le CrN	28
3.1 Calcul du paramètre de réseau cubique avec LDA et GGA	29
3.2 Résultats du calcul L(S)DA	29
3.3 Résultats du calcul LSDA+U sur le CrN	32
Conclusion	34
Bibliographie	35

Table des figures

3.1	paramètre du réseau cubique calculé avec LDA	29
3.2	paramètre du réseau cubique calculé avec GGA	30
3.3	Diagramme de densité d'états LDA du CrN dans la phase cubique	31
3.4	Diagramme de densité d'états LSDA du CrN dans la phase cubique	31
3.5	Diagramme de densité d'états pour le CrN FM avec LSDA+U dans la phase cubique	32

Liste des tableaux

3.1	Moments magnétiques en fonction de U	33
-----	--	----

Introduction

La description des propriétés physiques telles que les propriétés de l'état fondamental des systèmes à plusieurs particules en interactions a récemment été l'objet de plusieurs travaux de la physique. Le problème est de dériver les propriétés des systèmes à N -particules à partir des lois de la mécanique quantique. Ceci consiste à la résolution de l'équation de Schrödinger de $3N$ variables spatiales et N variables de spin où N est le nombre de particules dans le système.

Pour un solide N est de l'ordre de 10^{23} et il est clair que le problème ne peut pas être résolu sans faire des approximations. Cependant la résolution de l'équation de Schrödinger est juste une part du problème, l'objectif le plus important étant de comprendre et prévoir les propriétés du système et de pouvoir calculer les différentes quantités mesurables tels que l'énergie totale du système, la conductivité, le moment magnétique, etc

Le modèle le plus répandu et exact qui peut traiter le système mentionné est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (DFT). Cette théorie a connu un grand succès dans la description de plusieurs propriétés physiques à travers des approximations qui découlent de la DFT telles que la LDA (*Approximation de la Densité Locale*) et la GGA (*Approximation de Gradient Généralisé*), cependant il se trouve que ces dernières échouent complètement dans la description de certains systèmes notamment les systèmes où les corrélations électroniques sont importantes (les systèmes fortement corrélés). Pour y remédier une approche LDA+U a été proposée dans laquelle la prise en compte de fortes corrélations des électrons concernés est incluse à travers le terme de Hubbard U . En résumé le présent travail est divisé en trois chapitres.

Le chapitre 1 de ces notes donne un aperçu théorique sur l'origine de certaines limitations de la DFT et sur certaines méthodes d'approximations telles que la LDA et la GGA. Le chapitre 2 donne une description théorique détaillée de la méthode LDA+U. Le chapitre 3 est consacré à l'application numérique des méthodes LDA, GGA, LDA+U sur le composé qui est le CrN et à la détermination de la structure électronique et des propriétés magnétiques de ce dernier .

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Une approche alternative aux traitements quantique du problème à plusieurs électrons en interactions, essentiellement par la prise en compte des corrélations électroniques, est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (DFT), qui a été développée en 1964-1965 par Hohenberg, Kohn [1] et Sham [2]. La DFT énonce que les propriétés de l'état fondamental sont exprimés en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cela permet de manipuler cette dernière à la place de la fonction d'onde de façon à réduire le nombre de degrés de liberté au minimum et rendre le problème à N-électrons en un problème monoélectronique dans un champ effectif. Ce dernier contient toute les interactions et fait intervenir une fonctionnelle de la densité qui modélise l'échange et la corrélation. Dans les étapes suivantes, nous parlerons de quelques méthodes qui donnent des bonnes approximations aux fonctionnelles d'échange-corrélation .

1.1 Rappels sur les fonctionnelles et la densité électronique

Fonctionnelles

Une fonction f fait correspondre à la variable x le nombre $f(x)$.

$$f : x \longmapsto f(x)$$

Une fonctionnelle F fait correspondre à la fonction f le nombre $F(f)$.

$$F : f \longmapsto F[f]$$

Dérivées fonctionnelles

La partie linéaire en δf de la différentielle $\delta F = F[f + \delta f] - F[f]$ s'écrit :

$$\delta F = \int \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (1.1)$$

Densité électronique

Si nous considérons un système comprenant N électrons décrit par la fonction d'onde ψ , la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume dr centré sur la position r est donnée par $\rho(r) dr$, où $\rho(r)$ est la densité de probabilité électronique donnée par :

$$\rho(r) = N \int |\psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 dr_2 \dots dr_N \quad (1.2)$$

En intégrant sur la dernière série de coordonnées r , on obtient la contrainte de normalisation suivante :

$$\int \rho(r) dr = N \quad (1.3)$$

1.2 L'Hamiltonien du système

Tout état d'un système de N particules en interactions soumis à un potentiel extérieur V_{ext} est décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (1.4)$$

Dans les systèmes des unités atomiques¹, les différents termes de l'Hamiltonien (1.4) ont les formes explicites suivantes :

- Energie cinétique des électrons :

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (1.5)$$

- Potentiel extérieur décrivant l'interaction entre les électrons et les noyaux :

$$V_{ext} = \sum_{i,A} \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \quad (1.6)$$

- Potentiel d'interaction entre les électrons :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.7)$$

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = E[\psi(r_1, r_2 \dots r_N)] \quad (1.8)$$

où $\psi(r_1, r_2 \dots r_N)$ est une fonction d'onde antisymétrique orthonormée. Si nous appliquons le principe variationnel pour minimiser l'énergie définie par (1.8), on obtient :

$$E_0 = \min_{\psi \rightarrow \psi_0} E[\psi] = \min_{\psi \rightarrow \psi_0} \langle \psi | T + V_{ext} + V_{ee} | \psi \rangle \quad (1.9)$$

Ici l'énergie E_0 est entièrement déterminée par l'expression de l'Hamiltonien i.e par le nombre d'électrons N et par les paramètres de V_{ext} .

$$E_0 = E[N, V_{ext}] \quad (1.10)$$

Objectif : formulation de l'énergie exacte du système sous la forme d'une fonctionnelle de $\rho(r)$

$$E[\rho] = \int V(r) \rho(r) dr \quad (1.11)$$

Cette dépendance fonctionnelle a été démontré pour la première fois en 1964 par Hohenberg et Kohn et se décline en deux théorèmes.

¹Ce système d'unités est défini par $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$, l'énergie est en Rydberg.

1.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

1.3.1 Premier théorème

Pour un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} donné, ce dernier est complètement déterminé par la densité de l'état fondamental $\rho(r)$, ceci implique que V_{ext} est une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$.

Ceci peut être démontré, en supposant qu'on a deux potentiels extérieurs différents $V_{ext}(r)$ et $V'_{ext}(r)$ avec des états fondamentaux $\psi(r)$ et $\psi'(r)$ et donnant lieu à la même densité $\rho(r)$ tel que :

$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, $H'|\psi'\rangle = E'|\psi'\rangle$, $H = T + V_{ee} + V_{ext}$, $H' = T + V_{ee} + V'_{ext}$ En utilisant les données ci-dessus on aura alors :

$$\begin{aligned}
 E' &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle \\
 &< \langle \psi | H' + H - H | \psi \rangle \\
 &< \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H' - H | \psi \rangle \\
 &< E + \langle \psi | V'_{ext} - V_{ext} | \psi \rangle \\
 &< E + \int \rho(r) (V'_{ext} - V_{ext}) dr
 \end{aligned} \tag{1.12}$$

Le même raisonnement s'applique si nous remplaçons E par E' et ψ par ψ' , nous obtenons ainsi :

$$\begin{aligned}
 E &< E' + \langle \psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \psi' \rangle \\
 &< E' - \int \rho(r) (V'_{ext} - V_{ext}) dr
 \end{aligned} \tag{1.13}$$

En additionnant les inégalités (1.12) et (2.22) membre à membre, on obtient :

$$E' + E < E + E' \tag{1.14}$$

Donc l'inégalité (1.14) montre que l'hypothèse précédente est fautive et par conséquent le théorème est prouvé par l'absurde. D'après le 1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn, la densité de l'état fondamental contient toute l'information concernant le potentiel extérieur et donc l'Hamiltonien du système. D'autre part la résolution de l'équation de Schrodinger donne alors accès à tous les états (fondamentaux et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes. Ceci implique que toutes les propriétés physiques du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental, ce qui nous donne l'expression de l'énergie de l'état fondamental comme fonctionnelle unique de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int V_{ext}(r) \rho_0(r) dr \tag{1.15}$$

$$= F_{hk}[\rho_0] + \int V_{ext}(r) \rho_0(r) dr \tag{1.16}$$

F_{hk} est une fonctionnelle universelle de $\rho_0(r)$ identique pour tout système à N électrons.

1.3.2 Second théorème

La fonctionnelle de l'énergie totale du système $E[\rho]$, peut être définie en termes de densité $\rho(r)$, telle que $E[\rho_0]$ de l'état fondamental peut être obtenue en minimisant $E[\rho]$ sur l'ensemble des densités.

Ceci peut être traduit de la manière suivante : Considérons un potentiel extérieur V_{ext}^0 fixé et supposons que la densité dans l'état fondamental propre de $H_{V_{ext}^0}$ correspondant à V_{ext}^0 est ρ_0 , donc la fonctionnelle $E_{V_{ext}^0}[\rho]$ fait correspondre à chaque $\rho(r)$ une certaine énergie E tel que :

$$\rho(r) \longrightarrow |\psi_0[\rho]\rangle \longrightarrow E = \langle \psi_0[\rho] | H_{V_{ext}^0} | \psi_0[\rho] \rangle = E_{V_{ext}^0}[\rho] \quad (1.17)$$

Parmi tous les états $|\psi_0\rangle$ de $\{|\psi_0\rangle_{V_{ext}}\}$, celui qui minimise $\langle \psi_0[\rho] | H_{V_{ext}^0} | \psi_0[\rho] \rangle$ est évidemment l'état fondamental de $H_{V_{ext}^0}$ correspondant à V_{ext}^0 , c-à-d, $|\psi_0[\rho_0]\rangle$, nous avons donc :

$$E_{V_{ext}^0}[\rho_0] = \langle \psi_0[\rho_0] | H_{V_{ext}^0} | \psi_0[\rho_0] \rangle < E_{V_{ext}^0}[\rho] \quad \forall \rho \neq \rho_0 \quad (1.18)$$

Ceci montre que :

$$E[\rho_0] = \min_{\rho} E[\rho] \quad (1.19)$$

où $E[\rho]$ est donnée par :

$$E[\rho] = F_{hk}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (1.20)$$

Pour l'instant, nous savons juste qu'une fonctionnelle $F_{hk}[\rho]$ existe, mais l'expression analytique globale de $F_{hk}[\rho]$ est inconnue, de même pour ses composantes $T[\rho]$ et $E_{ee}[\rho]$ qui sont respectivement l'énergie cinétique des électrons et leur énergie d'interaction. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont donc juste permis de voir le problème sous forme des fonctionnelles de la densité, mais ne donnent pas de méthodes explicites de résolution. L'approche de Kohn-Sham reprend ces idées et reformule la théorie sous une forme pratique permettant d'envisager certaines approximations.

1.4 La théorie de Kohn et Sham

Comme première approximation Kohn et Sham ont proposé un moyen de rapprocher la fonctionnelle universelle F_{hk} , plus particulièrement la fonctionnelle d'énergie cinétique $T[\rho]$ des électrons en interactions qui n'est pas connue avec assez de précision et qui peut être définie si la fonction d'onde est connue. Pour résoudre ce problème, Kohn-Sham ont proposé une hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de particules en interactions, en le remplaçant par un système de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif.

Si les particules de ce nouveau système sont indépendantes, on peut représenter la fonction d'onde totale exactement sous forme de déterminant de Slater, autrement dit il s'écrit comme produit antisymétrique de N fonctions d'ondes monoélectroniques (orbitales de Kohn-Sham) :

L'Hamiltonien du nouveau système fictif est séparable et s'écrit sous la forme suivante :

$$H_s = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_{si} \quad (1.21)$$

Les fonctions propres de l'Hamiltonien H_s s'écrivent sous forme d'un déterminant de Slater et comme l'Hamiltonien du système est séparable, nous obtenons une équation de Schrödinger pour chaque particule.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (1.22)$$

$v_s(r)$ est le potentiel extérieur agissant sur une particule fictive située en r . $\varphi_i(r)$ est la solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique qui minimise l'énergie du système fictif en respectant l'orthonormalisation suivante $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. La résolution de l'équation (1.22) permet de déterminer l'expression de la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction T_s sous une forme suivante :

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.23)$$

La densité du système fictif s'obtient grâce à l'expression ci-dessous :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.24)$$

L'énergie associée à l'état fondamental du système fictif est donnée par :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int v_s(r) \rho(r) dr \quad (1.25)$$

L'expression de l'énergie dans le système réel :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \\ &= F_{hk}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \end{aligned} \quad (1.26)$$

D'après la théorie de Kohn-Sham le système fictif est construit d'une façon, que la densité $\rho(r)$ et l'énergie $E[\rho]$ des particules fictives soient identiques à la densité et à l'énergie des électrons dans le système réel tel que, $E_s[\rho] \equiv E[\rho]$ on aura alors :

$$T_s[\rho] + \int v_s(r) \rho(r) dr \equiv T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (1.27)$$

L'énergie du système réel peut s'écrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \\ &= \underbrace{\int V_{ext}(r) \rho(r) dr + T_s[\rho] + J[\rho]}_{\text{Partie calculable analytiquement}} + \underbrace{T[\rho] - T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] - J[\rho]}_{\text{Énergie d'échange-corrélation}} \end{aligned} \quad (1.28)$$

L'énergie d'échange-corrélation contient les informations suivantes :

- La corrélation entre les électrons du même spin (terme d'échange résultant de l'antisymétrie de la fonction d'onde).
- La correction de la self-interaction.
- La corrélation de Coulomb entre électrons de spin opposé.
- La différence d'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (1.29)$$

$J[\rho]$ représente la partie classique non-corrélée de l'énergie d'interaction électron-électron qui peut être exprimée sous forme de la répulsion de deux charges $\rho(r) dr$ placées en deux points distants de $|r_1 - r_2|$. Cette énergie d'échange-corrélation s'exprime sous la forme suivante :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (1.30)$$

D'après 1.26 on a :

$$F_{hk} = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (1.31)$$

Donc l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} peut se réécrire sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = F_{hk}[\rho] - T_s[\rho] - J[\rho] \quad (1.32)$$

On a aussi d'après (1.32)

$$F_{hk}[\rho] = E_{xc}[\rho] + T_s[\rho] + J[\rho] \quad (1.33)$$

L'énergie du système réel (1.26) se réécrit :

$$E[\rho] = E_{xc}[\rho] + T_s[\rho] + J[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (1.34)$$

La densité de l'état fondamental du système sans interaction est obtenue en résolvant les équations d'Euler-Lagrange par minimisation de l'énergie défini par (1.25) :

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left[E_s[\rho(r)] - \mu_s \int \rho(r) dr \right] = 0 \quad (1.35)$$

$$\Rightarrow \frac{\delta E_s[\rho]}{\delta \rho(r)} - \mu_s = 0 \quad (1.36)$$

$$\Rightarrow \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left(\int v_s(r) \rho(r) dr \right) = \mu_s \quad (1.37)$$

En utilisant la différentielle de la fonctionnelle défini par (1.1) on trouve :

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_s(r) = \mu_s \quad (1.38)$$

Avec μ_s est le multiplicateur de lagrange qui est introduit pour satisfaire la contrainte de normalisation $\int \rho(r) dr = N$.

L'équation d'Euler-Lagrange pour le système en interaction :

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left[E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r) dr \right] = 0 \quad (1.39)$$

$$\Rightarrow \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left[E_{xc}[\rho] + T_s[\rho] + J[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr - \mu \int \rho(r) dr \right] = 0 \quad (1.40)$$

$$\Rightarrow \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{ext}(r) = \mu \quad (1.41)$$

De fait que le système en interaction et le système sans interaction possédant la même densité ρ , on aura :

$$v_s(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{ext}(r) \quad (1.42)$$

Avec :

$$V_H = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$$

On définit le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.43)$$

où nous avons omis la constante $\mu_s - \mu$ qui ne fait que déplacer l'origine des énergies. On voit clairement que $V_{xc}(r) = V_{xc}[\rho(r)]$, donc le potentiel d'échange-corrélation contenant tout les effets multiélectroniques étant uniquement fonction de la densité $\rho(r)$.

$$v_s(r) = V_{xc}(r) + V_H(r) + V_{ext}(r) \quad (1.44)$$

$$= V_{xc}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{ext}(r) \quad (1.45)$$

Il suffit en suite de réécrire le système d'équations (1.22) du système fictif (sans interaction) en remplaçant v_s par son équivalent défini par (1.45), nous trouvons les équations de Kohn-Sham suivantes :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1.46)$$

Avec :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.47)$$

En fait, il est possible de résoudre cet ensemble d'équations numériquement de façon self-consistante, c-à-d d'une manière itérative, en commençant le processus par un ensemble de fonctions monoélectronique d'essai φ_i , qui sont utilisés pour déterminer les valeurs propres ε_i ainsi que les fonctions propres φ_i , ceci est répété jusqu'à la convergence des résultats.

1.5 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans la forme donnée par l'équation (1.46), les équations de Kohn-Sham ne sont pas directement utilisables car la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connue et le potentiel effectif de Kohn-Sham $v_s(r)$ ne peut pas être calculé. Pour donner une bonne approximation à l'énergie d'échange-corrélation, l'approximation (LDA) est la plus simple et consiste à prendre la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) \rho(r) dr \quad (1.48)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ , c-à-d que la densité varie lentement en fonction de la position r et le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ dans l'approche LDA est obtenu par l'équation (1.43) :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.49)$$

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left[\int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) \rho(r) dr \right] \quad (1.50)$$

$$V_{xc}^{LDA} = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r))}{\delta \rho(r)} \quad (1.51)$$

Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin up et down. Pour décrire ces systèmes on fait recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA). Cette dernière utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin up et spin down par les densités ρ^\uparrow et ρ^\downarrow dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui va se réécrire dans le cas de la LSDA sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \rho(r) dr \quad (1.52)$$

Le modèle du gaz uniforme d'électrons ou approximation locale de la densité (LDA) est utilisé pour obtenir les structures de bandes et les énergies totales du système, elle fonctionne pour les systèmes ayant une densité de charge presque homogène et qui varie lentement dans l'espace. Cependant il se trouve que la LDA échoue dans la description des propriétés structurales tel que le paramètre de la maille et dans la description des systèmes fortement corrélés comme les composés des métaux de transition. La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité .

L'approximation du gradient généralisé GGA permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient de la densité électronique .

La contribution de l'énergie d'échange-corrélation à l'énergie totale du système devient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), |\nabla \rho(r)|) \rho(r) dr \quad (1.53)$$

Le potentiel correspondant à la fonctionnelle d'énergie $E_{xc}^{GGA}[\rho]$ peut s'écrire sous la forme :

$$V_{xc}^{GGA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \left(\frac{\partial F_{xc}}{\partial \rho} - \sum_{i=1}^3 \partial_i \left(\frac{\partial F_{xc}}{\partial (\partial_i \rho)} \right) \right) \Bigg|_{\rho=\rho(r)} \quad (1.54)$$

Avec $\partial F_{xc}(\rho, |\nabla \rho|) = \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), |\nabla \rho(r)|) \rho(r)$, ∂_i renvoi aux i composantes du gradient. La règle d'intégration par partie est utilisée pour trouver la dernière équation. La GGA donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésions et des paramètres de mailles qui stabilisent les structures. Cependant l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique, cette dernière échoue aussi dans la description des systèmes ayant des états localisés ou les effets multi-corps sont importants.

Chapitre 2

L'approche LDA+U

Comme nous avons vu dans la section précédente, la L(S)DA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes avec une densité électronique presque homogène comme les métaux alcalins.

Cependant, il se trouve que la LDA échoue dans la description de certains oxydes des métaux de transition et de terre rares, autrement dit la LDA ne tient pas compte des fortes corrélations qui existe à l'intérieur des couches d et f de ce type de systèmes. Dans cette section, nous allons discuter une méthode qui décrit correctement les systèmes fortement corrélés dans le cadre de la modification de la DFT. Par sa construction, cette méthode utilise les résultats de l'étude du modèle Hamiltonien type Hubbard[3] où nous allons essayer de l'incorporer dans la fonctionnelle de la densité, le résultat est ce qui est appelé par la méthode (LDA+U)[4].

Dans cette approche nous séparons les électrons en deux sous systèmes, les électrons d ou f localisés où l'interaction de coulomb $d - d$ est prise en compte par la correction apportée par la LDA+U et les électrons (s, p) délocalisés qui peuvent être décrit par la LDA. Avant de construire ce modèle, nous proposons de construire l'Hamiltonien du système en seconde quantification et choisir une base conforme pour les états localisés.

2.1 Espace de Fock et l'Hamiltonien en second quantification

L'espace de Fock est un espace de Hilbert utilisé pour décrire les états quantiques avec un nombre variable ou inconnu de particules, il se définit comme l'espace de Hilbert obtenu par la somme directe des produits tensoriels des espaces de Hilbert pour une particule.

En pratique, on dispose généralement des opérateurs de créations et d'annihilations, et on cherche à construire l'espace de Fock pour les fermions (cas de électrons). Soit $a_\sigma^\dagger(\alpha)$ et $a_\sigma(\alpha)$ deux opérateurs champs qui crée et annihile respectivement un électron de spin σ dans l'état $|\alpha\rangle$ avec la façon suivante :

$$a_\sigma(\alpha)|0\rangle = 0 \quad (2.1)$$

$$a_\sigma^\dagger(\alpha)|0\rangle = |\alpha\rangle \quad (2.2)$$

Tel que $a_\sigma^\dagger(\alpha)$ et $a_\sigma(\alpha)$ obéissent aux règles d'anticommutations suivante :

$$\{a_\sigma, a_{\sigma'}^\dagger\} = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (2.3)$$

$$\{a_\sigma, a_{\sigma'}\} = \{a_\sigma^\dagger, a_{\sigma'}^\dagger\} = 0, \quad (2.4)$$

avec

$$\{A, B\} = AB + BA \quad (2.5)$$

L'ensemble des états $\{|\alpha\rangle\}$, construit une base complète d'états orthonormés à une particule, on aura alors la relation de fermeture suivante :

$$\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \hat{1} \quad (2.6)$$

$\hat{1}$ est l'opérateur identité de l'espace de Hilbert à une particule. Nous injectons la relation (2.2) et son conjugué i.e ($\langle 0|a_\sigma(\alpha) = \langle\alpha|$) dans (2.6) nous obtenons :

$$\sum_\alpha a_\sigma^\dagger(\alpha)|0\rangle\langle 0|a_\sigma(\alpha) = \hat{1} \quad (2.7)$$

$$\hat{N} = \sum_\alpha a_\sigma^\dagger(\alpha)a_\sigma(\alpha) \quad (2.8)$$

\hat{N} est l'opérateur nombre de particules. Dans l'espace des positions nous trouvons :

$$\hat{N} = \int dr a_\sigma^\dagger(r)a_\sigma(r) = \int dr \rho(r) \quad (2.9)$$

$\rho(r) = a_\sigma^\dagger(r)a_\sigma(r)$ est l'opérateur densité de particules . Maintenant on va réécrire l'Hamiltonien étudié dans les sections précédentes, $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + V_{ee}$, dans le formalisme de la seconde quantification. Soit $H_0^{(1)} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}$ l'Hamiltonien qui agit sur un espace des états à une

particule tel que :

$$\begin{aligned}
H_0^{(1)} &= \int dr \int dr' |r\rangle \langle r| H_0^{(1)} |r'\rangle \langle r'| \\
&= \int dr \int dr' |r\rangle h_0^{(1)} \delta(r - r') \langle r'| \\
&= \int dr |r\rangle \langle r| h_0^{(1)}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Tel que

$$\int dx' \delta(x - x') f(x') = f(x) \tag{2.11}$$

L'extension de (2.10) dans l'espace de Fock à N électrons nous donne :

$$H_0 = \int dr a_\sigma^\dagger(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}\right) a_\sigma(r) \tag{2.12}$$

L'interaction bi-électronique $V_{ee}^{(2)}$ est un opérateur qui agit sur un espace des états à deux particules tel que :

$$V_{ee}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} |\alpha, \beta\rangle V_{ee}^{(2)}(\alpha, \beta) \langle \alpha, \beta| \tag{2.13}$$

Avec :

$$\sum_{\alpha, \beta} |\alpha, \beta\rangle \langle \alpha, \beta| = 2 \cdot \hat{1} \tag{2.14}$$

Dans l'espace des positions nous avons :

$$V_{ee}^{(2)} = \frac{1}{2} \int dr \int dr' |r, r'\rangle V_{ee}^{(2)}(r - r') \langle r, r'| \tag{2.15}$$

L'extension de (2.15) dans l'espace de Fock nous donne l'interaction bi-électronique écrite dans le formalisme de la seconde quantification .

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int dr \int dr' a_\sigma^\dagger(r) a_{\sigma'}^\dagger(r') a_{\sigma'}(r') a_\sigma(r) V_{ee}^{(2)}(r - r') \tag{2.16}$$

Ici $a_\sigma^\dagger(r)$, $a_\sigma(r)$ sont les opérateurs champs qui créent et annihilent une particule de spin σ sur la position r , l'Hamiltonien totale en seconde quantification s'écrit comme :

$$H = \int dr a_\sigma^\dagger(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}\right) a_\sigma(r) + \frac{1}{2} \int dr \int dr' a_\sigma^\dagger(r) a_{\sigma'}^\dagger(r') a_{\sigma'}(r') a_\sigma(r) V_{ee}^{(2)}(r - r') \tag{2.17}$$

2.2 Base d'états localisés : fonction de Wannier

Comme nous allons voir dans le prochain paragraphe, les systèmes fortement corrélés sont ceux qui possèdent des électrons localisés d ou f . Cependant, le caractère délocalisé des fonctions de Bloch ne rendent pas compte de ces corrélations. Pour y remédier, la base des orbitales de Bloch peut être transformée en base d'orbitales de Wannier couvrant le même espace, elles sont définies [5] en termes des fonctions de Bloch $\phi_{nk}(r)$ comme suit :

$$|Rn\rangle = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3k e^{-ikR} |\phi_{nk}\rangle \quad (2.18)$$

$$|\phi_{nk}\rangle = \sum_R e^{ikR} |Rn\rangle \quad (2.19)$$

Ω est le volume de la maille primitive dans l'espace réel. Les fonctions de Wannier forment une base orthonormée.

$$\langle R_1 n | R_2 m \rangle = \delta_{R_1 R_2} \delta_{nm} \quad (2.20)$$

$$\sum_{Rn} |Rn\rangle \langle Rn| = \hat{1} \quad (2.21)$$

Étant donné que les fonctions de Bloch sont représentées par une grille de points k , nous remplaçons l'intégrale par une somme sur tout les points k :

$$\Omega (2\pi)^{-3} \int d^3k \longrightarrow \frac{1}{N} \sum_k$$

nous obtenons alors :

$$\psi_{Rn}(r) \equiv \langle r | Rn \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_k e^{-ikR} \phi_{nk}(r) \quad (2.22)$$

N est le nombre de points k dans la zone de Brillouin. la relation (2.22) peut être réécrite sous la forme :

$$\psi_{0n}(r - R) = \frac{1}{N} \sum_k \phi_{nk}(r - R) = \frac{1}{N} \sum_k e^{-ikR} \phi_{nk}(r) \quad (2.23)$$

tel que :

$$\phi_{nk}(r + R) = e^{ikR} \phi_{nk}(r) \quad (2.24)$$

Maintenant qu'on a défini la base des états localisés pour les électrons d ou f , nous développons les opérateurs champs $a_\sigma^\dagger(r)$ et $a_\sigma(r)$ dans cette base (fonction de Wannier) de la façon suivante :

$$a_\sigma^\dagger(r) = \sum_i \psi_{Ri}^*(r) a_{i\sigma}^\dagger \quad (2.25)$$

$$a_\sigma(r) = \sum_i \psi_{Ri}(r) a_{i\sigma} \quad (2.26)$$

Ici la sommation se fait sur toute les orbitales localisées d ou f qui se situent sur le même site atomique . Nous substituons les relations (2.25) et (2.26) dans l'Hamiltonien écrit en (2.17) nous obtiendrons :

$$H = \int dr \sum_i \psi_{Ri}^*(r) a_{i\sigma}^\dagger \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}\right) \sum_{i'} \psi_{Ri'}(r) a_{i\sigma} + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \sum_i \psi_{Ri}^*(r) a_{i\sigma}^\dagger \sum_{i'} \psi_{Ri'}^*(r') a_{i'\sigma'}^\dagger \sum_{j'} \psi_{Rj'}(r') a_{j'\sigma'}^\dagger \sum_j \psi_{Rj}(r) a_{j\sigma}^\dagger V_{ee}^{(2)}(r-r') \quad (2.27)$$

Posons :

$$t_{ii'} = \int dr \psi_{Ri}^*(r) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}\right) \psi_{Ri'}(r) \quad (2.28)$$

$$U_{ii'jj'} = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \psi_{Ri}^*(r) \psi_{Ri'}^*(r') \psi_{Rj}(r) \psi_{Rj'}(r') V_{ee}^{(2)}(r-r') \quad (2.29)$$

$t_{ii'}$ représente la probabilité de saut d'une orbitale à une autre.

H se réécrit sous la forme :

$$H = \sum_{ii'} a_{i\sigma}^\dagger t_{ii'} a_{i'\sigma} + \sum_{ii'jj'} U_{ii'jj'} a_{i\sigma}^\dagger a_{i'\sigma'}^\dagger a_{j'\sigma'} a_{j\sigma} \quad (2.30)$$

l'élément de la matrice $U_{ii'jj'}$ est plus important quand $i = j$ et $i' = j'$ alors on a :

$$H = \sum_{ii'} a_{i\sigma}^\dagger t_{ii'} a_{i'\sigma} + \sum_{ii'} U_{ii'ii'} a_{i\sigma}^\dagger a_{i'\sigma'}^\dagger a_{i'\sigma'} a_{i\sigma} \quad (2.31)$$

La partie qui nous intéresse dans la suite est le second terme de l'équation (2.31) qui décrit l'interaction entre deux électrons des états localisés d ou f . Nous remplaçons i' par j dans le terme d'interaction on aura :

$$\sum_{ij} U_{ijij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'} a_{i\sigma} \quad (2.32)$$

tel que :

$$a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} = n_i \quad (2.33)$$

$$a_{j\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'} = n_j \quad (2.34)$$

où les indices i et j désignent le même site atomique I et même orbitale (nl) avec des nombres quantiques magnétiques et spin différents tels que :

$$i \longrightarrow |Inlm\sigma\rangle, \quad j \longrightarrow |Inlm'\sigma'\rangle$$

n_i, n_j désignent les occupations des orbitales (nl) i.e (nd ou nf)

$$U_{ijij} \equiv U_{\alpha\alpha} \equiv U \quad (2.35)$$

le terme (2.32) se réduit à :

$$\sum_{ij} U_{ijij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'} a_{i\sigma} \longrightarrow \frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.36)$$

le facteur $\frac{1}{2}$ dans (2.36) est introduit pour ne pas compter deux fois la même interaction . Le terme (2.36) est la correction de type Hubbard qui tient compte de la forte corrélation électronique entre les orbitales (nd ou nf) du même atome . Pour tenir compte de cette correction, nous considérons un niveau d à N électrons fortement corrélés (négligeant pour un moment l'échange et la non-sphéricité ²).. L'énergie totale de ce niveau est donné par la LDA+U comme :

$$E^{LDA+U} = E^{LDA} - \frac{1}{2} U N (N - 1) + \frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.37)$$

avec $N = \sum_i n_i$ est le nombre d'électrons occupant le niveau d . On note par $E^{DC} = \frac{1}{2} U N (N - 1)$ la formule supposée exacte de l'énergie de coulomb du niveau d occupé par N électrons donné par la LDA, ce terme est retranché pour ne pas compter deux fois l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie de l'orbitale ε_i est obtenu en dérivant l'énergie totale donné par l'éq. (2.37) par rapport à n_i :

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \frac{\partial E^{LDA+U}}{\partial n_i} = \varepsilon^{LDA} - \frac{1}{2} U (N - 1) - \frac{1}{2} U N + U \sum_{i \neq j} n_j \\ U \sum_{i \neq j} n_j &= U \left(\sum_j n_j - n_i \right) = U (N - n_i) \end{aligned} \quad (2.38)$$

donc on aura :

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \varepsilon^{LDA} + U (N - n_i) - \frac{1}{2} U (N - 1) - \frac{1}{2} U N \\ &= \varepsilon^{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \end{aligned} \quad (2.39)$$

On remarque que les niveaux ε_i occupés ($n_i = 1$) sont donc situés à l'énergie $\varepsilon^{LDA} - \frac{U}{2}$ et ceux non-occupés ($n_i = 0$) en $\varepsilon^{LDA} + \frac{U}{2}$ avec un gap entre les niveaux d occupés et non-occupés égal à U . Une formule similaire est trouvé pour le potentiel correspondant à l'orbitale i :

$$V_i^{LDA+U}(r) = \frac{\delta E^{LDA}}{\delta n_i(r)} = V^{LDA}(r) + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (2.40)$$

Le potentiel donné par LDA+U qui dépend de l'orbitale i , donne lieu aux bandes de Hubbard supérieures et inférieures avec l'énergie de séparation entre les deux bandes égale au paramètre de coulomb U , ceci corrige le potentiel donné par la LDA qui est le même à la fois pour les états occupés et non-occupés, reproduisant ainsi qualitativement la physique correcte des isolants de Mott.

²c-à-d nous négligeons le fait que les orbitales d n'ont pas une forme géométrique sphérique

2.3 Formulation invariante par rotation de la méthode LDA+U

À fin de construire un calcul quantitatif, nous aurons besoin de définir une base d'orbitales atomiques et tenir compte de l'échange et la corrélation à l'intérieur des orbitales atomiques d partiellement remplis, les corrections apportés par LDA+U aux traitement LDA des orbitales localisés, est l'identification de ces dernières à des " sphères atomiques " où le caractère atomique de ces orbitales est pris en compte au sein de ces sphères. Les états électroniques se développent dans la base des états localisés $|Inlm\sigma\rangle$ où $\{I$ est le site atomique, n est le nombre quantique principale, l nombre quantique orbitale, m nombre quantique magnétique, σ est le spin $\}$. Soit l'Hamiltonien H_U de départ écrit dans la base des fonctions de Wannier comme suit :

$$H_U = \sum_{ii'jj'} U_{ii'jj'} a_{i\sigma}^\dagger a_{i'\sigma'}^\dagger a_{j'\sigma'} a_{j\sigma} \quad (2.41)$$

Les indices i, i', j et j' représentent les différentes sous orbitales m pour un sous espace (nl) donné sur le même site atomique I , on aura alors l'Hamiltonien H_U sous la forme suivante :

$$H_U = \sum_{I,l,mm''m'm'''} U_{mm''m'm'''} a_{m\sigma}^\dagger a_{m''\sigma'}^\dagger a_{m'''\sigma'} a_{m'\sigma} \quad (2.42)$$

maintenant si nous avons $\sigma \neq \sigma'$ donc $\sigma' = -\sigma$:

$$\begin{aligned} a_{m\sigma}^\dagger a_{m''-\sigma}^\dagger a_{m'''\sigma} a_{m'\sigma} &= a_{m\sigma}^\dagger a_{m'\sigma} a_{m''-\sigma}^\dagger a_{m'''\sigma} \\ &= n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^{-\sigma} \end{aligned} \quad (2.43)$$

où $n_{mm'}^\sigma$, $n_{m''m'''}^{-\sigma}$ sont les éléments de la matrice densité sur les couches (nd) bien défini, les éléments de la matrice $U_{mm''m'm'''}^{\sigma}$ associés défini à partir de (2.29) :

$$U_{mm''m'm'''} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \psi_{lm}^*(r) \psi_{lm'}(r) V_{ee}^2(r-r') \psi_{lm''}^*(r') \psi_{lm'''}(r') \quad (2.44)$$

$$= \frac{1}{2} \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle \quad (2.45)$$

Ce sont les éléments de la matrice d'interaction de Coulomb $e-e$ corrélés et écrantés entre les (nd) électrons. Si nous avons $\sigma = \sigma'$ on aura deux possibilités :

* **1^{er}** cas :

$$\begin{aligned} a_{m\sigma}^\dagger a_{m''\sigma}^\dagger a_{m'''\sigma} a_{m'\sigma} &= a_{m\sigma}^\dagger a_{m'\sigma} a_{m''\sigma}^\dagger a_{m'''\sigma} \\ &= n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma \end{aligned} \quad (2.46)$$

* **2^e** cas :

$$\begin{aligned}
a_{m\sigma}^\dagger a_{m''\sigma}^\dagger a_{m'''\sigma} a_{m'\sigma} &= -a_{m\sigma}^\dagger a_{m'''\sigma} a_{m''\sigma}^\dagger a_{m'\sigma} \\
&= -n_{mm'''}^\sigma n_{m''m'}^\sigma
\end{aligned} \tag{2.47}$$

L'Hamiltonien d'interaction de Coulomb s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
H_U &= \frac{1}{2} \sum_{I,l,mm''m'm'''} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^{-\sigma} \\
&\quad + \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle (n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma - n_{mm'''}^\sigma n_{m''m'}^\sigma) \}
\end{aligned} \tag{2.48}$$

De façon à avoir les mêmes matrices densités dans le second terme de l'éq. (2.48) nous permutons m' et m''' dans $\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'''}^\sigma n_{m''m'}^\sigma$, et on aura exactement :

$$\begin{aligned}
H_U &= \frac{1}{2} \sum_{I,l,mm''m'm'''} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^{-\sigma} \\
&\quad + (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma \}
\end{aligned} \tag{2.49}$$

La formulation précédente (2.49) est invariante par rotation (rotation dans le sous espace m), elle contient l'interaction de Coulomb $U_{mm''m'm'''}^\sigma$ et l'interaction d'échange $J_{mm''m'm'''}^\sigma$.

$$U_{mm''m'm'''}^\sigma \equiv \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle \tag{2.50}$$

$$J_{mm''m'm'''}^\sigma \equiv \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle \tag{2.51}$$

Maintenant on peut définir la fonctionnelle LDA+U comme étant la somme des trois termes :

$$E^{LDA+U}[\rho(r), n^\sigma] = E^{LDA}[\rho(r)] + E^U[n^\sigma] - E^{DC}[n^\sigma] \tag{2.52}$$

Où

$$n^\sigma = Tr(n_{mm'}^\sigma)$$

Le terme $E^{DC}[n^\sigma]$ qui corrige le double compte de l'énergie d'échange-corrélation est donné par l'approximation (LDA+U-FLL)[6] (*Fully Localised Limit*).

$$E^{DC}[n^\sigma] = \frac{1}{2} U N(N-1) - \frac{1}{2} J [N^\uparrow (N^\uparrow - 1) + N^\downarrow (N^\downarrow - 1)] \tag{2.53}$$

Cette approximation n'est pas unique et E^{DC} peut être calculé en utilisant l'approximation (AMF) [7] (*Around Mean Field*).

2.4 Paramétrisation de Slater du terme U

Pour plus de détail, le potentiel de Coulomb $V(r-r')$ peut être écrit en terme d'harmoniques sphériques, ceci peut être réalisé en utilisant le développement de la fonction génératrice suivante en terme de polynôme de Legendre $P_l(x)$:

$$\frac{1}{\sqrt{1+a^2-2ax}} = \sum_{l=0}^{\infty} a^l P_l(x) \quad (2.54)$$

la relation ci-dessus est valide pour $|a| < 1$. Posons : $a = \frac{r'}{r}$, $x = \hat{e}_r \cdot \hat{e}_{r'}$, tel que :

$$\hat{e}_r = \sin \theta \cos \phi \hat{e}_x + \sin \theta \sin \phi \hat{e}_y + \cos \theta \hat{e}_z \quad (2.55)$$

\hat{e}_r est un vecteur unitaire radial suivant r .

$$\begin{aligned} \hat{e}_r \cdot \hat{e}_{r'} &= \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi') + \cos \theta \cos \theta' \\ &= \cos \gamma \end{aligned} \quad (2.56)$$

γ est l'angle formé entre les vecteurs r , r' .

Nous injectons les valeurs de a et x dans l'Eq. (2.54), nous aurons :

$$\frac{r}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'(\hat{e}_r \cdot \hat{e}_{r'})}} = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r'}{r}\right)^l P_l(\cos \gamma) \quad (2.57)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{(r-r')^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r'^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \gamma) \quad (2.58)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{|r-r'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r'^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \gamma) \quad (2.59)$$

Nous reconnaissons le potentiel de Coulomb développé en terme de polynômes de Legendre $P_l(\cos \gamma)$ qui est donné par :

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.60)$$

nous substituons l'Eq. (2.60) dans (2.54) nous obtenons :

$$\frac{1}{|r-r'|} = V(r-r') = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{r'^{l<}}{r^{l+1>}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.61)$$

$r^<$ et $r^>$ représentent le plus petit et le plus grand de r et r' . Dans l'analyse de Slater l'élément de la matrice d'interaction de Coulomb s'écrit :

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_{l'} a^{l'}(m, m', m'', m''') F^{l'} \quad (2.62)$$

D'autre part la fonction d'onde ψ_{lm} se décompose comme suit :

$$\psi_{lm} = R_l Y_{lm} \quad (2.63)$$

où R_l est la partie radiale de la fonction d'onde ψ_{lm} et Y_{lm} est la partie angulaire ou l'harmonique sphérique correspondante. Nous injectons (2.63) dans (2.45) on obtient :

$$\begin{aligned} \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle &= \int d^3r \int d^3r' R_l^*(r) Y_{lm}^*(\theta, \phi) R_l(r) Y_{lm'}(\theta, \phi) \\ &\quad V(r - r') R_l^*(r') Y_{lm''}^*(\theta', \phi') R_l(r') Y_{lm'''}(\theta', \phi') \end{aligned} \quad (2.64)$$

Nous substituons (2.61) dans (2.64) on aura :

$$\begin{aligned} \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle &= \int d^3r \int d^3r' R_l^2 Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm'}(\theta, \phi) \\ &\quad \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{n=-l'}^{l'} \frac{4\pi}{2l'+1} \frac{r^{l'} <}{r^{l'+1} >} Y_{l'n}(\theta, \phi) Y_{l'n}^*(\theta', \phi') \\ &\quad R_l^2(r') Y_{lm''}^*(\theta', \phi') Y_{lm'''}(\theta', \phi') \end{aligned} \quad (2.65)$$

$d^3r = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ volume élémentaire en coordonnées sphériques . Avec :

$$\begin{aligned} a^{l'}(m, m', m'', m''') &= \frac{4\pi}{2l'+1} \sum_{n=-l'}^{l'} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta d\phi \sin \theta Y_{lm}^* Y_{l'n} Y_{lm'} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta' d\phi' \sin \theta' Y_{lm''}^* Y_{l'n}^* Y_{lm'''} \\ a^{l'} &= \frac{4\pi}{2l'+1} \sum_{n=-l'}^{l'} \langle lm | Y_{l'n} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{l'n}^* | Y_{lm'''} \rangle \end{aligned} \quad (2.66)$$

$\langle lm | Y_{l'n} | lm' \rangle$ sont les intégrales angulaires qui représentent les coefficients de Gaunt .

$$F^{l'} = \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\infty dr' r'^2 R_l^2(r) R_l^2(r') \frac{r^{l'<}}{r^{l'+1>}} \quad (2.67)$$

Les coefficients $F^{l'}$ représentent les intégrales de Slater dont les valeurs non-écrantées sont tabulées dans la théorie de Hartree-Fock excepté le terme F^0 qui est fortement écranté et qui est égale par définition à U . Alors les paramètres libres de l'approximation LSDA+U pour les électrons

de la couche 3d sont :

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m,m'} \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle = F^0 \quad (2.68)$$

Le paramètre d'échange moyen J exprimé par :

$$J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m \neq m', m'} \langle m, m' | V_{ee} | m, m' \rangle = \frac{F^2 + F^4}{14} \quad (2.69)$$

Les paramètres de Slater F^2 et F^4 sont liés par la relation [8] :

$$\frac{F^2}{F^4} = 0.625$$

Chapitre 3

Calcul numérique sur le CrN

Les nitrures de métaux de transition tels que le CrN ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur excellente performance dans un long terme d'application industrielle tels que les revêtements durs de protection sur les outils de coupes, et résistant à l'usure des contacts électriques. Le CrN inclus une transition structurale et magnétique, entre une phase orthorhombique antiferromagnétique à basse température (au dessous de la température de Néel $\sim 286K$) et une phase cubique paramagnétique à température ambiante.

Dans cette partie du travail les calculs de la structure électronique et des propriétés magnétiques sont entrepris dans le cadre de la DFT telle qu'elle est implémentée dans le programme ASW (Augmented Spherical Wave Method)[9]. À la fois la LDA, la GGA et la combinaison de la LDA avec le terme de Hubbard (LDA+U) sont utilisés pour rendre compte des effets de l'échange et de la corrélation. Le terme de Hubbard est appliqué uniquement aux états 3d du Cr. Le calcul se fera en deux volets :

Premierement nous allons voir à l'aide des approximations LDA et GGA quel est le paramètre de la maille qui correspond au minimum d'énergie dans la structure cubique rocksalt (structure cfc du NaCl) du CrN dans la phase paramagnétique. La comparaison des résultats se fera par rapport aux données expérimentales.

En deuxième lieu nous nous intéresserons à la détermination de la structure électronique et des propriétés magnétiques du CrN en utilisant les méthodes : LDA, LSDA, LSDA+U et nous allons voir comment ces méthodes rendent compte du comportement du composé et à quelle point elles supportent le comportement isolant de Mott observé expérimentalement.

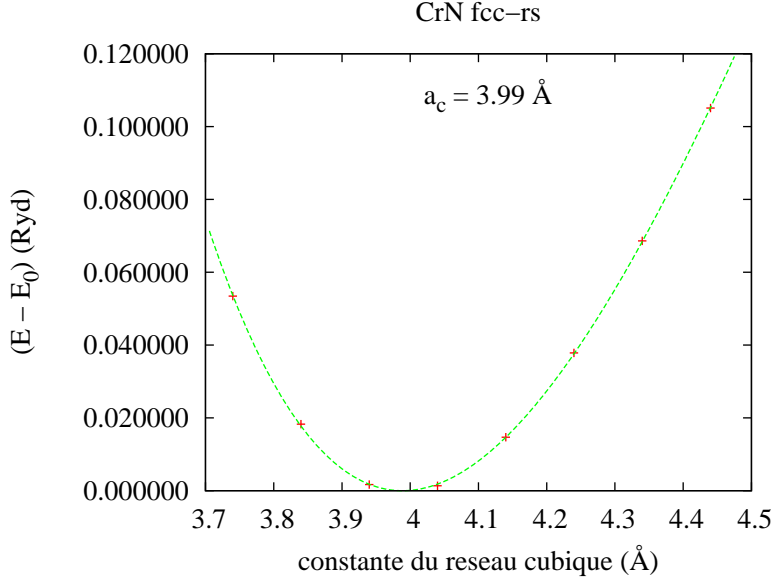


FIG. 3.1 – paramètre du réseau cubique calculé avec LDA

3.1 Calcul du paramètre de réseau cubique avec LDA et GGA

Dans cette section nous avons calculé le paramètre du réseau cubique dans la phase paramagnétique du CrN qui correspond au minimum d'énergie à l'aide des méthodes LDA et GGA. Les résultats de ces deux méthodes sont représentés dans les figures (3.1) et (3.2).

Le calcul LDA montre que le minimum d'énergie est trouvé pour $a_c=3.99$ Å, cette valeur de a_c est proche de la valeur numérique trouvée par Alling *et al* [10] qui ont trouvé une valeur égale à 4.022 Å, mais aussi reste loin des valeurs trouvées expérimentalement : Corliss *et al* [11] trouvent 4.13 Å d'autre comme Rivadulla *et al*[12] trouvent une valeur de 4.148 Å.

Un calcul similaire a été réalisé à l'aide de la GGA et on a trouvé que le minimum d'énergie est obtenu pour $a_c=4.17$, ce résultat qui s'accorde mieux avec les résultats expérimentaux donne une preuve qu'elle peut très bien apporter des corrections considérables à l'approche LDA dans l'estimation des propriétés structurales des composés des métaux de transitions.

3.2 Résultats du calcul L(S)DA

Pour une structure cubique rocksalt avec $a_c = 4.14$ Å, le calcul non-polarisé basé sur l'approche LDA prévoit un état fondamental métallique, les résultats montrent une densité d'états partielle au niveau de Fermi, provenant en grande partie des états 3d du Cr et le reste de la DOS (*Density Of State*) issue des états p du N, mais aucun gap n'a été trouvé. Ceci est en contradiction avec les données expérimentales qui observent un gap dans la structure cubique PM du CrN [13].

Tenant compte de la polarisation du spin (formation des moments magnétique) à travers l'ap-

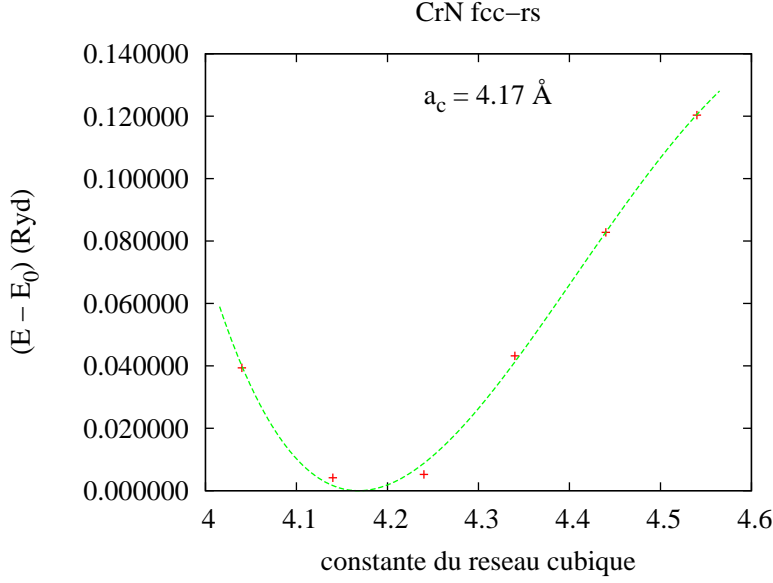


FIG. 3.2 – paramètre du réseau cubique calculé avec GGA

proximation LSDA, nous avons remarqué que le calcul polarisé abaisse l'énergie totale du système relativement au calcul non-magnétique .

Le diagramme de densité d'états montre que les états 3d du Cr s'éclatent autour de niveau de Fermi en états de spin up constitués des sous-états (t_{2g}^{\uparrow} , e_g^{\uparrow}) et des états de spin down (t_{2g}^{\downarrow} , e_g^{\downarrow}). Le moment magnétique calculé est approximativement égal à $1.75 \mu_B$ par maille élémentaire (dû essentiellement à la contribution des états du Cr qui présente un pic au niveau de Fermi). La DOS au niveau de Fermi est abaissée par rapport à celle trouvée par le calcul LDA comme le montre la figure (3.3). En effet le calcul LSDA montre que le système en question est magnétique avec le comportement métallique et peut être encore un semi-métal du fait que la DOS est faible au niveau de Fermi. Cependant le gap observé expérimentalement dans le cas cubique, n'a pu être capturé par les calculs L(S)DA, ce défaut est connu pour ces dernières approches, qu'elles sous-estiment le gap électronique.

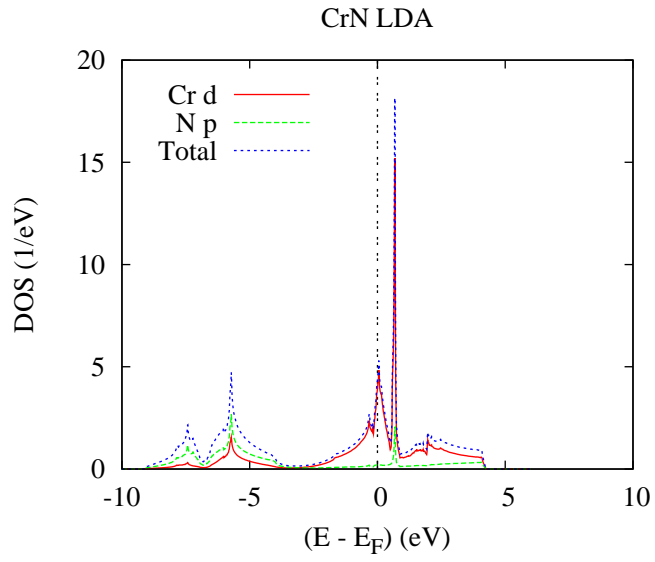


FIG. 3.3 – Diagramme de densité d'états LDA du CrN dans la phase cubique

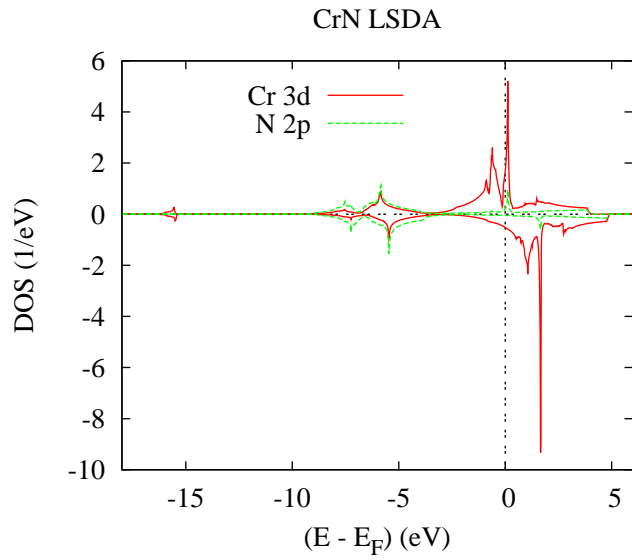


FIG. 3.4 – Diagramme de densité d'états LSDA du CrN dans la phase cubique

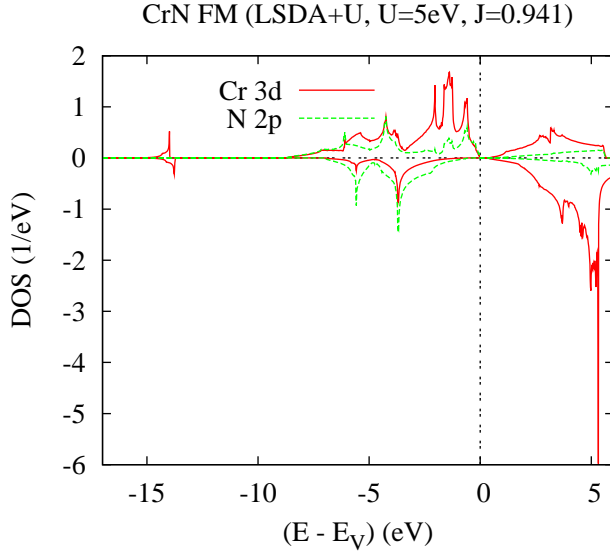


FIG. 3.5 – Diagramme de densité d'états pour le CrN FM avec LSDA+U dans la phase cubique

3.3 Résultats du calcul LSDA+U sur le CrN

Pour voir l'effet de la correction apportée par le terme de Hubbard U sur la structure électronique du CrN, nous calculerons la structure des bandes et les propriétés magnétiques de ce dernier pour différentes valeurs de U .

Les valeurs de U (le terme de Coulomb) et J (le terme d'échange) calculés à l'aide de la contrainte LDA par Herwadkar *et al* [14] dans le cas du CrN est $U=3$ eV et $J=0.941$ eV. Cependant ils ont suggéré un intervalle raisonnable de valeurs de U entre 3 eV et 5 eV.

Les calculs LSDA+U pour $U=3$ eV et $U=4$ eV avec $J=0.941$ eV appliqués uniquement sur les états 3d du Cr, montrent que le comportement de CrN est métallique dans ce cas, ceci est dû au fait que les valeurs de U ne sont pas suffisantes pour empêcher les électrons des états d de quitter leur sites i.e de ne pouvoir ouvrir un gap entre les états d du Cr.

Le calcul réalisé pour $U=5$ eV et $J=0.941$ eV montre que les états d occupés sont déplacés en bas au moment où les états d vides sont déplacés en haut. Un gap indirect d'énergie $E_g=0.39$ eV s'ouvre entre les états p du N et les états d du Cr, d'où le système est semi-conducteur, ceci se voit par l'abaissement considérable de La DOS au niveau de Fermi (voir Fig. 3.5). Cependant ce gap observé est différent de l'image du gap de Mott qui s'ouvre entre les états d du Cr.

De point de vue magnétique, nos calculs montrent qu'à partir d'une valeur de $U=1$ eV, les moments magnétiques dus à la différence de population de spin up et spin down, augmentent d'une façon significative sur chaque maille élémentaire (issue essentiellement des électrons d du Cr et la contribution des électrons p du N aux propriétés magnétiques est faible), cette augmentation des moments magnétiques provenant de l'effet du terme de Coulomb type Hubbard

U[eV]	m[μ_B]
1	2.72
2	2.87
3	2.98
4	2.99
5	3.00

TAB. 3.1 – Moments magnétiques en fonction de U

U qui réduit le chauvauchement des états d avec les états p. Le tableau (3.1) donne la variation des moments magnétiques en fonction des valeurs de U comprises entre 1 et 5 eV avec $J=0.941$ eV.

Conclusion

En conclusion, Le CrN est un matériau corrélé qui est mieux décrit avec l'approche LDA+U plutôt qu'avec les approximations GGA et LDA. En fait les calculs LDA+U fournissent un appui sur l'idée que le CrN peut être un isolant de Mott, le calcul polarisé en spin (configuration FM) avec une valeur de $U=5$ eV et $J=0.941$ eV appliquée sur les états d du Cr a pu séparer les états d occupés des états d non-occupés. Le comportement du CrN dans ce cas est semi-conducteur avec un gap indirect qui s'ouvre entre les états d du Cr et états p du N dû essentiellement au large déplacement des états d occupés. L'efficacité de la méthode LDA+U se voit aussi à partir de l'amélioration du moment magnétique en fonction de U (terme de Hubbard) sur chaque atome de Cr qui est à l'origine de la réduction de l'hybridation des états d avec les états p . De point de vue structural on a vu que la dépendance de la fonctionnelle GGA du gradient de la densité prévoit une structure cubique plus stable par rapport au calcul LDA .

Bibliographie

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn. *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [2] W. Kohn et L. J. Sham. *Phys. Rev. A* **140**, 1133(1965).
- [3] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- [4] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein. *J. Phys. :Condens. Matter* **9**, 767-770 (1997).
- [5] G. H. Wannier. *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
- [6] M. T. Czyzik et G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
- [7] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [8] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990).
- [9] V. Eyert. *The Augmented Spherical Wave Method A Comprehensive Treatment. Lect. Notes Phys.* **719**, 2007.
- [10] B. Alling, T. Marten, and I. A. Abrikosov. *Phys. Rev. B* **82**, 184430 (2010).
- [11] L. M. Corliss, N. Elliott, and J. M. Hastings. *Phys. Rev. B* **117**, 929 (1960).
- [12] F. Revadulla *et al.* *Nature Matter* **8**, 947 (2009).
- [13] D. Gall et C. S. Shin. *Phys. Rev.* **91**, 5882 (2002).
- [14] A. Herwadkar et W. R. Lambrecht. *Phys. Rev. B* **79**, 035125 (2009).