

III-1. Introduction:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer des matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc.

Les propriétés physiques des solides sont étroitement liées au comportement des électrons qui les constituent. Le but principal de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique qui est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction. Mais, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant, il est pratiquement impossible de résoudre un système d'équations à plusieurs particules. La solution possible de ce problème est de remplacer le système d'équations à plusieurs particules par un autre système d'équations à une seule particule et de représenter toutes les interactions par un potentiel effectif. Après les efforts de borne Oppenheimer [1] et Hartree-Foc [2.3] cette solution devient réalisable par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [4.5]. Thomas [6] (1927), Fermi [7] et Slater [8] sont les premiers qui ont introduit la densité électronique dans leurs calculs. Après leurs travaux la DFT a été relancée de nouveau en 1964 par Hohenberg – Kohn [9] et Kohn – Sham [10].

III-2.Approximation de Born-Oppenheimer (L'approximation adiabatique) :

Pour simplifier l'équation de Schrödinger on considère la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et le problème du solide peut être divisé en deux composants : le mouvement des électrons dans un réseau statique et le mouvement des ions dans un espace uniformément chargé par les électrons. Ce découplage entre ces deux mouvements nécessite une justification, l'approximation de Born-Oppenheimer l'offre, elle considère que les ions sont immobiles ce qui indique que la fonction d'onde ψ dépend seulement des coordonnées des électrons. Donc nous pouvons définir un nouvel Hamiltonien.

$$H = T_e + U_{e-e} + U_{e-n} \quad (\text{III.1})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H \psi = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \psi = E \psi \quad (\text{III.2})$$

Le terme d'interaction entre les noyaux que l'on notera E_{II} est considéré comme une constante.

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique, Cependant le problème est simple que l'original mais reste toujours difficile à résoudre.

III-3. L'approximation de Hartree –Foc :

L'équation (III-2) constitue un problème à plusieurs corps. La difficulté de ce problème réside dans l'interaction entre les électrons. Donc il est très important de voir si le problème de plusieurs électrons peut être réduit en un problème d'un seul électron, mais en incluant l'interaction électron – électron. Cette approximation est accomplie par l'approximation de Hartree et de Hartree-Foc en 1930, Foc a montré que la fonction d'onde de Hartree (1928) ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques et pour l'améliorer; il faut introduire le spin ce qui est l'approximation de Hartree –Foc où la fonction d'onde est un déterminant de Slater formé par les fonctions mono électroniques ϕ qui sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons :

$$\psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\zeta_1) & \phi_2(\zeta_1) \dots & \phi_N(\zeta_1) \\ \phi_1(\zeta_2) & \phi_2(\zeta_2) \dots & \phi_N(\zeta_2) \\ \phi_1(\zeta_N) & \phi_2(\zeta_N) \dots & \phi_N(\zeta_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III.3})$$

La méthode de Hartree-Foc est une méthode vibrationnelle. Où la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien par rapport à un déterminant de Slater est minimisée en variant les spins orbitaux. L'hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + U_{en}(r;R) + U_{ee}(r) + U_{nn}(R) \quad (\text{III-4})$$

Les trois premiers termes sont les mêmes que dans l'approximation de Hartree, le quatrième terme est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien, qui s'appelle le terme d'échange.

III-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée fondamentale de cette théorie est de prendre la densité électronique de l'état fondamentale $\rho(r)$ comme la variable principale, et d'écrire toute autre grandeur en fonction d'elle. Cette théorie est basée sur un principe variationnel qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental. La meilleure procédure de réalisation de la DFT est celle de Kohn-Sham, ils ont traité le problème à N corps à l'aide des équations de Schrödinger à une seule particule nommées les équations de Kohn-Sham. La résolution de ces équations conduit normalement à l'énergie $E(\rho)$ et la densité $\rho(r)$, de l'état fondamental. La fonctionnelle $E(\rho)$ contient une contribution non classique, nommée l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}(\rho)$ et sa dérivée par rapport à $\rho(r)$ qui représente le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\rho)$.

III-4.1. Théorème de Hohenberg – Kohn:

Le formalisme de la DFT est basé sur les théorèmes de Hohenberg – Kohn. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur, créé par les noyaux est une fonctionnelle unique de densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{III.5})$$

Deuxièmement, ils ont montré que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{III.6})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{xc}(r) \rho(r) d^3 r \quad (\text{III.7})$$

$$\text{Où : } F[\rho(r)] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{III.8})$$

Tel que 'T' représente la fonctionnelle de l'énergie cinétique et 'V' est la fonctionnelle d'interaction (e-e).

La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si cette fonctionnelle est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel. Pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg – Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(r)]$

III-4.2. Les équations de Kohn-Sham:

Kohn-Sham ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres sur l'ensemble des orbitales occupées

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{III.9})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$ en montrant que la densité est donnée par la résolution auto compatible (Self-Consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelées équations de Kohn-Sham qui sont données avec $i=1 \dots N$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H + V_{xc}(r) \right] \psi_i = E_i \psi_i(r) \quad (\text{III.10})$$

Où : $V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$: est le potentiel de Hartree-Foc.

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

V_{ion} : est le potentiel ionique qui est une fonction locale réelle de r .

-Les équations de Kohn-Sham sont probablement les plus importantes de la DFT à travers lesquelles le traitement du problème à plusieurs électrons en interaction, se réduit à l'étude d'un système d'électrons indépendants baignant dans un potentiel effectif ($V_{\text{eff}} = V_{\text{H}} + V_{\text{ion}} + V_{\text{xc}}$), qui contient toutes les interactions possibles entre les électrons et on peut le qualifier de local car il ne dépend que de r , cette méthode est formellement exacte mais pratiquement, le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation nécessite d'introduire certaines approximations.

III-5. La fonctionnelle d'échange et de corrélation:

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

L'effet d'échange encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit, Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait pas intervenir la charge de l'électron.

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron, elle est reliée à la

répulsion des électrons en $\frac{1}{|r - r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est

indépendante du spin.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules. Indépendantes, il s'agit de la corrélation de « self – interaction », qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange et de corrélation de prendre en charge en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. Celle-ci est différente entre les systèmes fictifs non interactifs et les systèmes réels, même si la densité des deux systèmes est la même. En effet l'expression du potentiel d'échange et de corrélation reste toujours inconnue, et on utilise seulement des expressions approchées.

III-5.1. L'approximation de la densité locale (L D A) :

Le mot « locale » indique que la fonctionnelle $F(\rho)$ dépend seulement de r à travers la densité ρ . c'est à dire que cette fonctionnelle s'écrit encore $F[\rho(r)]$. Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}(\rho) = \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{III.11})$$

Où $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonction locale de la densité, cette énergie est celle d'un gaz électronique homogène et uniforme.

Pour les systèmes de spin polarisé, la densité, se décompose en deux parties ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} et par conséquent l'énergie E_{xc} sera écrite sous la forme:

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) \zeta_{xc}[\rho(\mathbf{r})_{\uparrow}, \rho(\mathbf{r})_{\downarrow}] \quad (\text{III.12})$$

Donc le potentiel d'échange et de corrélation prend la forme :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho} = \zeta_{xc}(\rho) + \frac{\partial \zeta_{xc}(\rho)}{\partial \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{III.13})$$

Cette approximation a été proposée par Kohn-Sham, elle est la méthode la plus efficace pour déterminer les deux termes d'échange et de corrélation

$$\zeta_{xc}(\rho) = \zeta_{xc}(\rho) + \zeta_c(\rho) \quad (\text{III.14})$$

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années (1977) avec les travaux de Züger et Freeman [11.12], ainsi que ceux de Mouruzzi et al [13]

III-5.2. L'approximation du gradient généralisé GGA :

C'est une amélioration de l' LDA dans le traitement d'échange – corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de densité électronique mais également de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla_{\rho_{\uparrow}}, \nabla_{\rho_{\downarrow}}) \quad (\text{III.15})$$

L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par l' LDA.

III-5.3. La résolution des équations de Kohn-Sham:

La réalisation des équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait

d'une manière auto-compatible (Self-consistent) c'est-à-dire on commence par construire une densité de charge de départ, trouver le potentiel, résoudre les équations de Kohn-Sham, mixer la charge obtenue et la charge de départ pour construire une nouvelle charge du départ. Le cycle du calcul se répète jusqu'à la vérification d'un certain critère de convergence. Le cycle de calcul est illustré dans la (figure III-1)

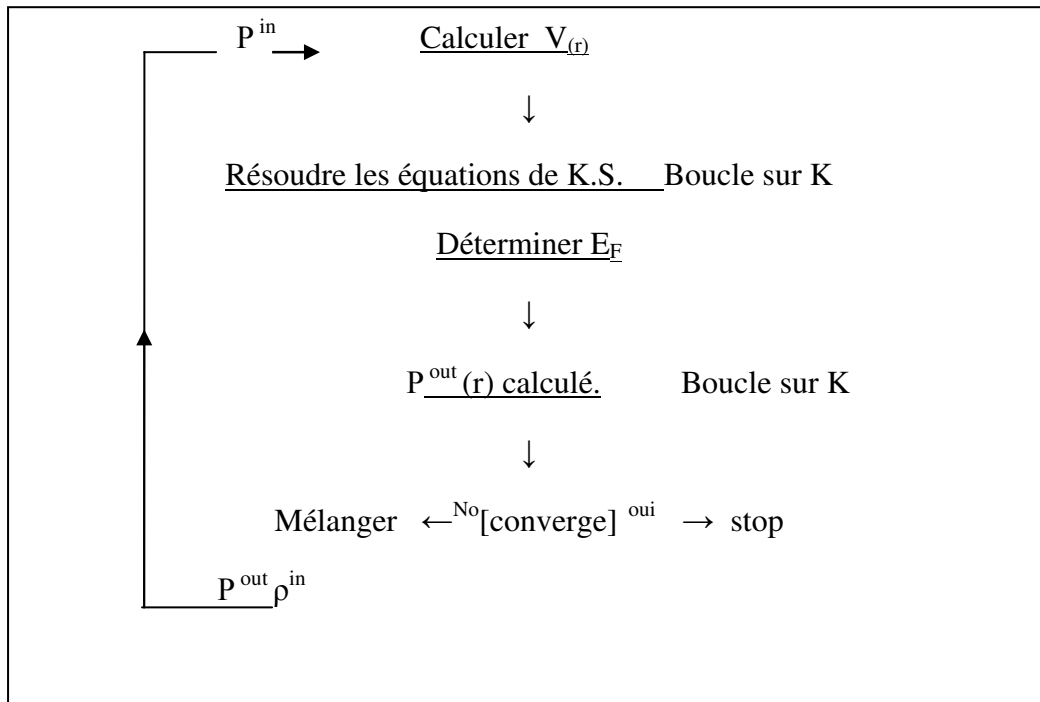


Figure III.1 : Cycle de calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

III-6. Les Méthodes de calculs :

III-6-1-Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales.

Les méthodes empiriques : pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.

Les méthodes semi-empiriques : pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

Les méthodes ab-initiaux : pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des résultats fondamentales.

Pendant ces dernières décennies, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelés les méthodes du premier principe parmi lesquelles on peut citer :

Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [18.19].

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées *APW*.

Les méthodes linéarisées mises au point par Anderson [20]:

L'onde plane augmentée linéarisée (*LAPW*) et les orbitales "Muffin-Tin" linéarisées (*LMTO*) permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

III-6-2. Le potentiel cristallin :

Dans les atomes libres, les noyaux sont en général considérés comme des charges ponctuelles et les électrons peuvent être classés en deux types, les électrons des couches internes (cœur) et les électrons des couches externes. Le potentiel dû aux noyaux et aux électrons des couches internes possède la symétrie sphérique.

Quand les atomes sont introduits, dans le cristal, les électrons sont en mouvement dans le potentiel des noyaux et les autres électrons. Le potentiel des autres atomes n'affecte pas les fonctions d'ondes des électrons du cœur à cause de la dominance de champ coulombien des noyaux, et les énergies seront un petit peu décalées, donc l'approximation sphérique reste toujours valable pour les électrons du cœur atomique. Les fonctions d'ondes des électrons en dehors du cœur sont très déformées à cause de la répulsion des électrons des couches extérieures des atomes voisins, cette déformation est le résultat du chevauchement des fonctions d'ondes non déformées quand les atomes sont incorporés dans le solide. Quand l'électron est dans une position équidistante par rapport à tous les atomes voisins, on peut dire que cet électron est en mouvement dans un champ presque nul c'est-à-dire dans un potentiel constant, donc il ne peut être attiré par aucun de ces atomes.

III-6-3. Le potentiel Muffin – Tin :

Le potentiel Muffin–Tin est une approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation, le potentiel est divisé en deux régions : une région sphérique dans le potentiel possède la symétrie sphérique, et une autre interstitielle dont le potentiel est constant. Cette approximation donne un outil efficace et simple au même temps, car la résolution de l'équation de Schrödinger se fait dans la région sphérique en coordonnées sphériques, et dans la région interstitielle, l'équation admet des ondes planes comme solution.

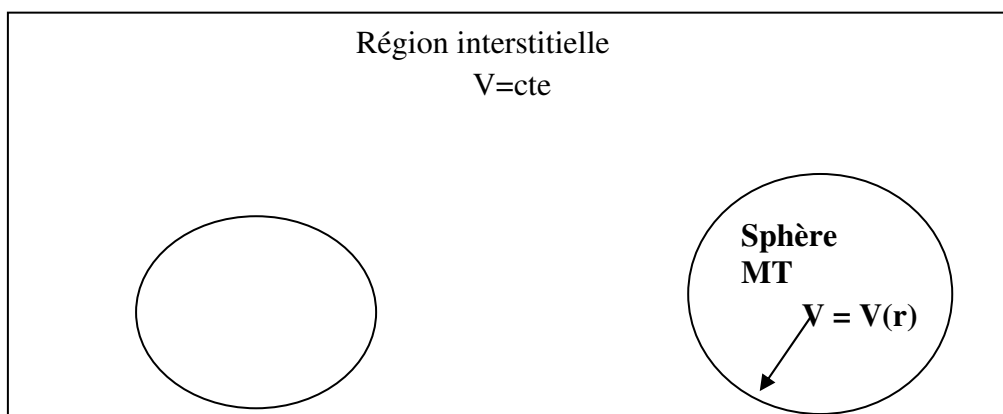


Figure III-2 : potentiel du Muffin – Tin

III-6-4. La méthode de liaisons fortes (L.C.A.O) :

Les électrons qui passent la plus part du temps autour du noyau (Closed-Shell) peuvent être décrits par des fonctions d'ondes très proches des fonctions d'ondes atomiques $\phi(\mathbf{r})$ [18-19]. Tous les électrons du même type du cristal peuvent être décrits avec des fonctions similaires, mais chacune centrée sur un noyau différent $\phi(\vec{r} + \vec{A}\vec{n})$. La meilleure description de ces électrons se fait avec des fonctions de Bloch de la forme :

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{A}\vec{n}} \phi_i(\vec{r} + \vec{A}\vec{n}) \quad (\text{III.16})$$

$$\text{Avec : } \vec{r} - N_i \vec{a}_i = \vec{r} \quad (i=1, 2, 3)$$

Ces fonctions sont appelées les LCAO (Linear combination of atomic orbital) ou liaisons fortes.

Si $\phi_i(\vec{r})$ devient très petite en dehors du cœur ionique, à l'origine $|\phi_i(\vec{r})|^2$ devient fortement localisée autour des points $A\vec{n}$. De ce fait, cette représentation donne une bonne approximation pour l'étude des électrons fortement liés. Cette méthode s'applique particulièrement bien à la description des bandes d'énergie des métaux de transition et des isolants.

III-6-5. La méthode des orbitales Muffin-Tin (LMTO)

Cette méthode a été développée par Anderson [20] en 1975, elle est basée sur l'approximation Muffin-Tin, le potentiel utilisé est sphérique à l'intérieur de la sphère MT et les fonctions de base sont des combinaisons linéaires de la fonction radiale et sa dérivée, et pour la région interstitielle le potentiel est constant et les fonctions de base sont des solutions de l'équation de Laplace.

$$\nabla^2 \tilde{x}_{lm} = 0 \quad (\text{III. 17})$$

Où : \tilde{x}_{lm} est représentée par les harmoniques sphériques :

$$\tilde{x}_{lm}(\vec{r}) = r^{-l-1} i^l \chi_{lm}(\vec{r}) \quad (\text{III.18})$$

La fonction x_{lm} est utilisée dans la région sphérique de rayon r_s tel que \tilde{x}_{lm} et x_{lm} sont égale à la limite des sphériques, donc x_{lm} s'écrit sous la forme :

$$x_{lm}(\vec{r}) = x_{lm}(\vec{r}) + [x_{lm}(\vec{r}) - \tilde{x}_{lm}(\vec{r})]\theta(\vec{r}) \quad (\text{III. 19})$$

$$\text{Avec : } \theta(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & r < r_b \\ 0 & r > r_b \end{cases} \quad (\text{III. 20})$$

La densité de charge électronique est donnée par :

$$P(\vec{r}) = \sum_{occ} \sum_{lm, l'm'} A_{lm}^* A_{l'm'} \left[\tilde{x}_{l'm'}^* \tilde{x}_{l'm'} + (\tilde{x}_{l'm'}^* x_{lm} - \tilde{x}_{lm}^* x_{l'm'}) \theta(\vec{r}) \right] \quad (\text{III. 21})$$

III-6-6. La méthode APW:

En 1937, Slater a développé la méthode APW en remarquant qu'au voisinage d'un noyau atomique le potentiel et la fonction d'onde devraient être du genre Muffin – Tin. Ces derniers c.-à-d., le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome, ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon R.

On outre dans l'espace entre les atomes, le potentiel et la fonction d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. De ce qui précède, les fonctions d'ondes des électrons dans le cristal, sont alors développés dans les bases différentes selon la région considérée : solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et onde plane dans la région interstitielle figure (III. 2).

La fonction d'onde est de la forme :

$$\psi(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{l} \psi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(K+G)r] \quad \in I \\ \psi^{(2)} = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad \in S \end{array} \right\} \quad (\text{III.22})$$

Où : G : est un vecteur du réseau réciproque.

Y_{lm} : Sont des harmoniques sphériques.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise au centre des sphères, puisque le potentiel possède la symétrie sphérique. $U_l(r)$ est une solution radiale de l'équation de Schrödinger, elle s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.23})$$

$V(r)$ représente le potentiel MT et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III. 17) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 (d^2 r / dr^2) U_1 - U_1 (d^2 r / dr^2) U_2 \quad (\text{III. 24})$$

U_1 , U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 , le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.18) et en intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant et les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées.

Pour assurer la continuité de La fonction $\mathcal{V}(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{Lm} = \frac{4\pi^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r)} \sum_G C_G J_L \left(\left| K+G \right| R \right) Y_{LM}^* (K+G) \quad (\text{III. 25})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G , d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les paramètres Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées. Les fonctions APW sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G , ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point K) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi

construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_{MT})$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-24) en effet suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_{MT})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposés par Koelling [21] et Anderson [20].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. $U_l'(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

Références:

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927)
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 89 (1928)
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 200
- [4] D. Singh, *Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method* (1994)
- [5] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1253 (1999)
- [6] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927)
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928)
- [8] C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 864 (1937)
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964)
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. B* 140, 1133 (1965)
- [11] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 16, 2901 (1977)
- [12] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15, 4716 (1977)
- [13] V. L. Mouruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated electronic*
- [14] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson
D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, 6671 (1992)
- [15] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986)
- [17] J. P. Perdew in 'electronic structure of solids', *Academy Verlag Berlin*, 11 (1991)
- [18] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928)
- [19] J. C. Slater "Quantum theory of molecules and solids" V2, Ch. 8 (1965)
- [20] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975)
- [21] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975)