



HAL
open science

Calcul de la réponse à la déformation et au champ électrique dans le formalisme "Projector Augmented-Wave". Application au calcul de vitesse du son de matériaux d'intérêt géophysique.

Alexandre Martin

► **To cite this version:**

Alexandre Martin. Calcul de la réponse à la déformation et au champ électrique dans le formalisme "Projector Augmented-Wave". Application au calcul de vitesse du son de matériaux d'intérêt géophysique.. Géophysique [physics.geo-ph]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2015. Français. NNT : 2015ENSL1034 . tel-01235750

HAL Id: tel-01235750

<https://theses.hal.science/tel-01235750>

Submitted on 30 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lyon, délivré par l'École Normale Supérieure de Lyon

Discipline : Sciences de la Terre

Laboratoire de Géologie : Terre, Planètes, Environnement, CNRS UMR 5276

École doctorale des Matériaux (ED34)

Présentée et soutenue publiquement le 6 novembre 2015

par Monsieur **Alexandre MARTIN**

Calcul de la réponse à la déformation et au champ électrique dans le formalisme "Projector Augmented-Wave". Application au calcul de vitesse du son de matériaux d'intérêt géophysique.

Directeur de thèse : M. Razvan CARACAS

Après l'avis de :

M. Brice ARNAUD
M. Gian-Marco RIGNANESE

Devant le jury composé de :

M. Brice ARNAUD	Rapporteur
M. Razvan CARACAS	Directeur de thèse
M. Thierry DEUTSCH	Examineur
M. Gian-Marco RIGNANESE	Rapporteur
M. Marc TORRENT	Examineur

Remerciements

Ces trois années de thèse, riches en émotions, m'ont permis de rencontrer de nombreuses personnes qui m'ont, chacune à leur manière, aidé à mener à bien ce projet et qu'il me faut remercier. Je commencerai par François et Johann qui, grâce à leur sujet de stage de Master, m'ont permis d'intégrer mon laboratoire d'accueil pour les années qui ont suivi. Je remercie mon mentor Marc, pour m'avoir donné sa confiance et pour son encadrement et son aide tout au long de ma thèse, mais aussi pour m'avoir fait entrer dans le cercle très fermé de la secte d'ABINIT. Merci également à Razvan, mon directeur de thèse pour m'avoir fait découvrir la magnifique ville de Lyon mais avant tout pour son encadrement ainsi que son aide pour la géophysique, qui était, avant cette thèse, un domaine complètement inconnu pour moi. Je terminerai par les membres du jury qui ont pris de leur temps pour la lecture de mon manuscrit et pour s'être déplacés le jour de ma soutenance et pour avoir permis de mettre un point final à ce projet.

Merci à tous les membres de mon labo et ainsi qu'aux personnes de mon service dirigé par François. Parmi mes collègues, certains sont devenus de véritables amis. Pour commencer Boris, la seule personne du labo à comprendre ma passion pour la musique qui va trop fort. Outre les problèmes de DFPT qui nous ont occupés pendant les heures de travail, j'ai pu m'essayer à ton sport préféré, le BODY-PUMP. Nous avons partagé de nombreux concerts, festivals et ce n'est pas prêt de s'arrêter. Sandra, la meilleure des secrétaires, toujours prête à donner de son temps pour aider tout le monde. Durant ces trois années, des voyages en bus aux pauses-café, tu as toujours été là pour me soutenir, m'encourager et me donner de nombreux conseils. Gaëlle la Post-doc, tu n'es restée qu'une seule année mais tu as réussi à intégrer notre club d'asociaux du midi et j'ai pu découvrir la ville de Clermont-Ferrand grâce aux week-ends ski et trail. Noël mon compatriote du Nord ainsi que sa femme Joëlle, pour les nombreux footings du midi, du soir avec ton club, ainsi que les repas chez vous deux. La fine équipe des thésards dans laquelle il me faut inclure Jordan et son addiction pour les chatons (l'animal) même si son statut a changé depuis (encore félicitations), Ahmed le vénère, Jean-Charles le psychorigide que je remercie également pour avoir corrigé ma prose, Emmanuel l'endormi et Gêrôme le sérieux qui lui aussi a chassé les fautes d'orthographe dans mon manuscrit. J'ai du mal à savoir lequel d'entre vous a le plus la classe, on est tous au top, mais une chose est sûre, on est une sacrée bande prête à faire les débiles dans n'importe quelle circonstance et j'espère que cela ne va pas s'arrêter là.

Une pensée pour le reste de l'équipe de tous les nombreux non permanents qui sont passés au cours de ces trois années et sans oublier, dans l'ordre de passage : Gabrielle,

Gérôme toujours le sérieux, Alexis, Jules les personnes qui ont partagé mon bureau et qui m'ont supporté pendant ma thèse.

Je tiens également à remercier les personnes extérieures au labo. Tout d'abord ma famille qui, malgré la distance, m'a soutenu et suivi pendant ces trois années. Le fin réunionnais Raza, pour les nombreuses pintes bues ensemble pendant ces trois années. Toutes les personnes de ma collocation d'accueil en commençant par le doyen Antoine avec qui j'ai partagé de nombreuses bières, des après-midis zonage au playground, les expéditions à la salle d'escalade, nos multiples tentatives de jouer Master of Puppets à la guitare. Vient ensuite toute l'équipe : Laetitia, Xu, Élise, Annabelle, Laurine et bien d'autres ! Pour terminer, les amis d'enfance du Tiek, Bese, Guillaume, le Zinc et Pinché pour m'avoir également soutenu pendant ces trois années.

Table des matières

Remerciements	i
Liste des notations	vii
Introduction	1
1 Introduction aux formalismes	7
1.1 Introduction	7
1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	9
1.2.1 Principe	9
1.2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
1.2.3 Équations de Kohn et Sham	10
1.2.4 Potentiel d'échange et corrélation	11
1.2.5 Énergie de Fermi	12
1.3 Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	13
1.3.1 Principe	13
1.3.2 Théorème $2n+1$	14
1.3.3 Formulation variationnelle de l'énergie au second ordre	16
1.3.4 Formulation non variationnelle de l'énergie au second ordre	17
1.3.5 Déroulement d'un calcul complet de DFPT	18
1.4 Méthode "Projector Augmented-Wave" (PAW)	20
1.4.1 Méthode des pseudo-potentiels	20
1.4.2 Transformation linéaire	21
1.4.3 Densité de compensation de charge	24
1.4.4 Formulation de l'énergie en PAW	24
1.4.5 Formulation du Hamiltonien en PAW	25
1.5 Perturbation de la fonctionnelle de la densité dans l'approche PAW	28
1.5.1 Notations et conventions	28
1.5.2 Comment appliquer la DFPT dans l'approche PAW?	28
1.5.3 Dérivées du Hamiltonien	30
1.5.4 Dérivées de l'énergie, formulations variationnelle et non variationnelle	32
1.5.5 Équation de Sternheimer généralisée	34
1.5.6 Dérivées des densités	34

1.6	Réponse à la déformation	37
1.6.1	Élasticité	37
1.6.2	Quantités relaxées	39
1.6.3	Formulation du tenseur métrique	40
1.7	Réponse à la perturbation du champ électrique	45
1.7.1	Non périodicité du champ électrique	45
1.7.2	Limite des grandes longueurs d'ondes	46
1.8	Conclusion	49
2	Réponse au champ et à la déformation en DFPT dans l'approche PAW	51
2.1	Introduction	51
2.2	Variation des pseudo-fonctions d'onde en réponse à une déformation . . .	54
2.2.1	Problème variationnel dans le cadre de la réponse à la déformation	54
2.2.2	Contribution de l'opérateur cinétique	55
2.2.3	Contributions des potentiels locaux	56
2.2.4	Contribution du potentiel non-local	58
2.2.5	Dérivées des densités	60
2.3	Contributions qui ne dépendent pas de la dérivée des pseudo-fonctions d'onde	62
2.3.1	Contribution de l'opérateur cinétique	62
2.3.2	Contribution du potentiel de Hartree	63
2.3.3	Contribution du potentiel d'échange et corrélation	63
2.3.4	Contribution du pseudo-potentiel local	64
2.3.5	Contribution du potentiel non-local	65
2.4	Calcul complet des dérivées secondes de l'énergie	68
2.4.1	Le tenseur élastique à atomes fixes	68
2.4.2	Les coefficients de couplage des forces aux déformations internes .	69
2.4.3	Les charges effectives et le tenseur piézoélectrique	72
2.5	Mise en œuvre dans le code ABINIT	76
2.5.1	Présentation générale	76
2.5.2	Fonctions de réponse dans ABINIT	76
2.5.3	Programmation	78
2.5.4	Optimisation du code	79
2.5.5	Difficulté numérique : intégrales dans les régions d'augmentation .	80
2.6	Validation et tests	83
2.6.1	Difficultés de mises en œuvre	83
2.6.2	Validation des calculs de réponse aux déformations	88
2.6.3	Validation des calculs de réponse au champ électrique	92
2.6.4	Mise en œuvre sur des systèmes représentatifs	94
2.7	Conclusion	97

3	Étude de compositions probables du noyau et du manteau terrestre	99
3.1	Introduction	99
3.2	Étude des ondes sismiques	101
3.3	Étude des composants du noyau interne	102
3.3.1	Le fer sous pression : revue bibliographique	102
3.3.2	Détails numériques	106
3.3.3	Les mélanges étudiés	108
3.3.4	Mélanges à base de silicium	111
3.3.5	Influence du soufre	115
3.3.6	Influence de l'hydrogène	118
3.3.7	Influence du carbone	120
3.3.8	Influence de l'oxygène	123
3.3.9	Discussion	125
3.4	Étude des composants du Manteau terrestre	127
3.4.1	Détails numériques	128
3.4.2	Influence de l'aluminium	129
3.5	Conclusion	133
	Conclusion	135
A	Calcul des dérivées de l'opérateur non local	153
A.1	Définition des facteurs de formes non-locaux et leurs dérivées	154
A.2	Dérivées des contributions non-locales	155
A.2.1	Contribution aux contraintes	155
A.2.2	Contribution au tenseur élastique	155
A.2.3	Contribution au tenseur de couplage force-déformation	156
A.2.4	Contribution au tenseur piézoélectrique	156
A.2.5	Contribution aux charges effectives	157
B	Calcul de la divergence en $G=0$ de la densité de cœur	159

Liste des notations

Symbole	Description
\mathbf{X}	vecteur en coordonnées cartésiennes
$\tilde{\mathbf{X}}$	vecteur en coordonnées réduites
X_i	composante i du vecteur en coordonnées cartésiennes
\tilde{X}_i	composante i du vecteur en coordonnées réduites
\mathbf{r}	variable d'espace
\mathbf{G}	vecteur de l'espace réciproque
\mathbf{R}_a	vecteur position de l'atome a
\mathbf{k}	vecteur d'onde
\mathbf{K}	$\mathbf{k} + \mathbf{G}$
\mathbf{R}_α^P	vecteur primitif de l'espace réel
\mathbf{G}_α^P	vecteur primitif de l'espace réciproque
Ξ_{ij}	tenseur métrique de l'espace réel
Υ_{ij}	tenseur métrique de l'espace réciproque
Ω	volume de la cellule unité
E	fonctionnelle de l'énergie
T	opérateur cinétique
V_H	potentiel de Hartree
V_{xc}	potentiel d'échange et corrélation
V_{Hxc}	$V_H + V_{xc}$
V_{eff}	potentiel effectif ($V_{Hxc} + V_{\text{ext}}$) exprimé sur la base d'ondes planes
D_{ij}	intensité du potentiel non-local
F	énergie libre
G	enthalpie libre
\mathcal{H}	Hamiltonien
$\tilde{\mathcal{H}}$	pseudo-Hamiltonien
ψ_0	fonction d'onde à N particules de l'état fondamental
$\tilde{\psi}_n^{(0)}$	pseudo-fonction d'onde de Kohn Sham (sans perturbation)
$\tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)}$	dérivée première de la pseudo-fonction d'onde (en considérant une petite perturbation $\varepsilon_{\alpha\beta}$)
$\tilde{\psi}_n^{(\tau_{ai})}$	dérivée première de la pseudo-fonction d'onde (en considérant une petite perturbation τ_{ai})

Symbole	Description
$\tilde{\psi}_n^{(\mathcal{E}_j)}$	dérivée première de la pseudo-fonction d'onde (en considérant une petite perturbation \mathcal{E}_j)
f_n	facteur d'occupation de l'état n
ϵ_n	énergie propre de l'état n
ρ	densité électronique
$\tilde{\rho}$	pseudo-densité électronique
$\hat{\rho}$	densité de compensation de charge
$\rho_1, \tilde{\rho}_1$	densités sur site, exprimées dans les régions d'augmentation
\mathcal{O}	un opérateur
$\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \psi_0 \mathcal{O} \psi_0 \rangle$	valeur de l'observable pour un état $ \psi_0\rangle$
$\mathcal{O}[\tilde{\rho}]$	fonctionnelle de la densité
$\delta \mathcal{O}[\tilde{\rho}] / \delta \tilde{\rho}$	dérivée fonctionnelle
\mathcal{T}	transformation
\mathcal{T}_k	transformation PAW dans l'espace réciproque
\mathcal{S}	opérateur de recouvrement
a, l, m, n	atome a et les moments angulaires l, m, m
ϕ_i	onde partielle (base localisée PAW) avec $i = a, lmn$
$\tilde{\phi}_{a,lmn}$	pseudo-onde partielle (base localisée PAW) avec $i = a, lmn$
$\tilde{P}_{a,lmn}$	projecteur non-local, dual de $\tilde{\phi}_{a,lmn}$
$Q_{ij}^{lm}(\mathbf{r})$	moments de la densité de compensation de charge
P_c	projecteur sur le sous-espace des fonctions d'onde
$j_n(x)$	fonctions de Bessel sphériques
$Y_{l,m}$	harmoniques sphériques
K	module d'élasticité isostatique
G	module de cisaillement
σ_{ij}	tenseurs des contraintes
$\epsilon_{\alpha\beta}$	déformation ϵ dans les directions α et β
τ_{ai}	coordonnée τ d'un atome a dans la direction i
\mathcal{E}_j	champ électrique dans la direction j
C_{ij}	tenseur élastique à atome et champ fixes dans la notation de voigt
\tilde{C}_{ij}	tenseur élastique relaxé dans la notation de voigt
$e_{j\alpha}$	tenseur piézoélectrique à atomes fixes
$\tilde{e}_{j\alpha}$	tenseur piézoélectrique relaxé
χ_{jk}	tenseur diélectrique à atomes et déformation fixes
$\tilde{\chi}_{jk}$	tenseur diélectrique relaxé
$K_{a_i b_j}$	matrice dynamique
$\Lambda_{\alpha a_i}$	coefficients de couplage force-déformation
$Z_{j a_i}$	charges effectives
$\left. \frac{dX}{d\lambda_1} \right _{\psi^{(0)}}$	dérivée de la quantité X en maintenant les fonctions d'onde constantes
V_P	vitesse de l'onde longitudinale

Symbole	Description
V_S	vitesse de l'onde de cisaillement
∇	opérateur laplacien

Introduction

Ce projet de thèse a pour objet le développement d'un outil de calcul *ab initio* précis, c'est à dire sans apport explicite de l'expérience, permettant de déterminer le comportement élastique des matériaux et son utilisation pour le calcul théorique des propriétés de matériaux d'intérêt géophysique. Pour ce faire, nous utilisons le développement de la réponse à une déformation et au champ électrique, dans le cadre de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Nous effectuons ce développement dans l'approche "Projector Augmented-Wave" (PAW) [1] qui représente un standard dans les calculs de structure électronique.

Le formalisme PAW permet, avec une efficacité informatique élevée, de réaliser des calculs *ab initio* d'une précision améliorée. Il introduit cependant une plus grande complexité des équations à dériver.

La géophysique interne est un vaste sujet d'étude auquel participent de nombreuses disciplines scientifiques. Les connaissances actuelles sur la structure et la dynamique interne de la Terre sont encore très partielles et motivent la recherche dans ce domaine. En effet, les conditions extrêmes de pression et de température qui règnent à l'intérieur du cœur et du manteau terrestre rendent très difficile la détermination de la composition et de la structure des matériaux présents dans notre planète. C'est pourquoi les études géologiques utilisent et combinent plusieurs approches.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire contribue à ces études en s'intéressant aux calculs des vitesses de propagation des ondes sismiques par une approche issue de la Physique de la Matière Condensée.

Contexte général

Les premières sources d'information sur la composition interne de la Terre proviennent de l'analyse des échantillons qu'il est possible de prélever soit sur les météorites retrouvées à la surface de la Terre, soit sur des roches situées entre 300 et 400 km de profondeur et qui sont éjectées à la surface suite à une éruption volcanique. Cette discipline, la pétrologie, met en évidence la présence de magnésium, silicium, oxygène et aluminium en quantités importantes dans le manteau [2, 3, 4]. Le noyau, quant à lui, serait formé d'un mélange de fer et de nickel [5, 6], plus ou moins pur.

Pour aller plus loin et en se basant sur ces observations, la géochimie, étude de la composition chimique de la Terre, associée aux données minéralogiques, permet de déterminer des compositions théoriques et hypothétiques plus précises (type élémentaire et

type isotopique). La pyrolite [7], qui en est un exemple, est un modèle de roche théorique qui se rapproche le plus de celles que l'on trouve dans le manteau terrestre.

Pour valider ces hypothèses, l'étude de la propagation des ondes sismiques reste la principale observable permettant d'apporter des réponses, car il s'agit de la seule donnée provenant directement des régions concernées. En 1906, R. D. Oldham [8] remarque que, dans une certaine zone, les vitesses de propagation des ondes sismiques transversales V_S sont nulles, ce qui est caractéristique d'un liquide. Il est alors le premier à émettre l'hypothèse d'un noyau terrestre liquide en se basant sur l'étude des ondes sismiques. Par la suite, F. Birch publie en 1952 une étude [9] qui se base sur les différences entre les vitesses de propagation des ondes sismiques à l'intérieur du cœur et celles dans le manteau. Il met en évidence que ces variations de vitesse sont dues, en ce qui concerne le manteau, à la présence d'éléments légers (silicium, magnésium, oxygène) et, en ce qui concerne le noyau, à la présence d'éléments plus lourds [9] (fer et nickel), mais aussi d'éléments légers [10] (silicium, soufre, oxygène, carbone et hydrogène). F. Birch réussit, grâce à ces études, à relier la composition des roches de l'intérieur de notre planète à la vitesse de propagation des ondes sismiques. Pour y parvenir, il utilise la nature élastique des ondes sismiques et relie alors le comportement élastique (constantes élastiques) d'un matériau à la vitesse de propagation d'une onde élastique à l'intérieur de ce dernier.

De ces études, un modèle de l'intérieur de la Terre a été proposé. Il se compose de deux parties principales : le noyau, lui même découpé en deux parties (interne et externe), entouré par un manteau (fig. 1).

Un des enjeux majeurs, à l'heure actuelle, est de réussir à déterminer les compositions théoriques des roches qui reproduisent au mieux les propriétés élastiques déduites des vitesses de propagation des ondes mesurées. Pour cela, différentes approches sont mises en œuvre.

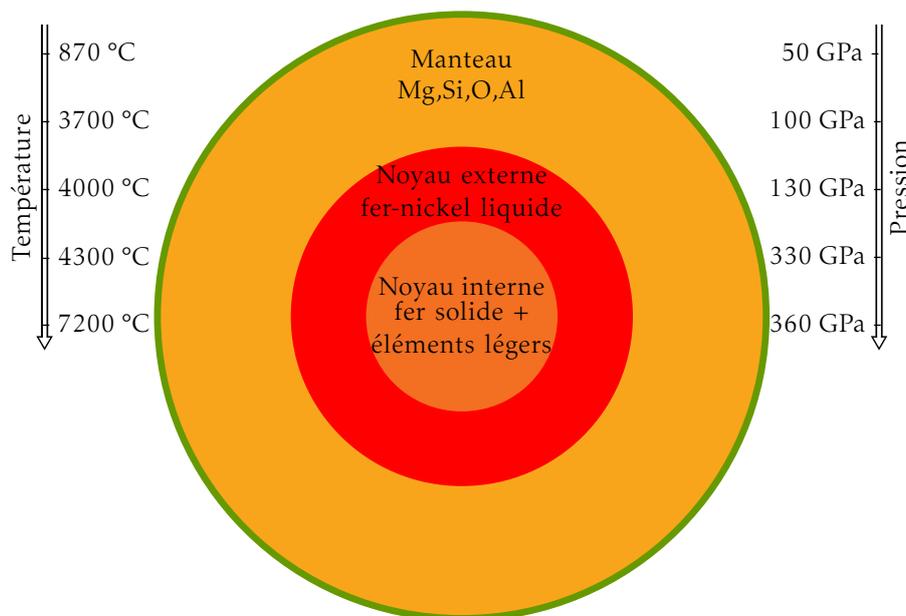


FIGURE 1 – Structure interne de la Terre.

Le noyau et le manteau terrestre

Les deux principales régions de l'intérieur de notre planète, le manteau et le noyau, contiennent des roches de compositions différentes.

Le manteau est constitué en majeure partie de silicate et d'oxyde [4]. La silice (SiO_2) y est présente à hauteur de 45% [4]. Un deuxième composé prépondérant à l'intérieur du manteau est l'oxyde de magnésium (MgO), qui lui, est présent à hauteur 37% [4]. L'association de ces deux composés constitue donc le manteau terrestre qui contient donc environ 70% de perovskite MgSiO_3 . Ces roches forment un modèle que l'on appelle la pyrolite [7]. Le manteau atteint une profondeur de 2920 km et les conditions thermodynamiques qui y règnent avoisinent une température de l'ordre de 3000–4000 K et une pression allant jusqu'à 137 GPa (pour la partie la plus profonde).

Le noyau, quant à lui, est constitué en majeure partie de fer [11]. Il est divisé en deux parties qui s'étendent de 3000 km à 6400 km de profondeur : le noyau externe, qui a la particularité d'être liquide, et le noyau interne (la graine), qui est solide. Les pressions varient entre 135 et 329 GPa dans le noyau interne et atteignent 364 GPa à l'intérieur de la graine. Les températures, encore de nos jours très incertaines [12], augmentent selon l'adiabatique, ou en restent très proches. Elles sont d'environ 4000 K à la limite manteau-noyau, et atteignent les 6000–7000 K à l'intérieur du noyau interne [12, 13, 14].

La graine, partie solide du noyau, est composée d'un alliage à base de fer contenant du nickel [9, 7] (environ 10% [15]). Les données sismiques, utilisées dans de nombreuses études expérimentales et théoriques [16, 17, 18, 19, 20, 21], confirment qu'un certain nombre d'éléments légers sont également contenus dans le noyau interne [22] à hauteur de quelques pourcents.

Le Modèle PREM

Les travaux de A. M. Dziewonski et D. L. Anderson, publiés en 1981, ont conduit à un modèle complet de la structure globale interne de la Terre à partir des données sismologiques. Des tableaux ont été publiés contenant les données PREM [23] (Preliminary Reference Earth Model).

Pour construire ce modèle, A. M. Dziewonski et D. L. Anderson ont utilisé des courbes hodochrones¹ construites à partir des données enregistrées par des stations sismiques réparties à la surface du globe sur plusieurs dizaines d'années. L'analyse de ces nombreux résultats a permis l'élaboration des données PREM.

Les données PREM regroupent les variations, en fonction de la profondeur, de différentes quantités telles que la densité des roches, leurs propriétés élastiques (module d'élasticité isostatique K et module de cisaillement G), etc. Grâce au modèle PREM, il est possible de représenter les vitesses des ondes sismiques V_p et V_s en fonction de la profondeur (fig. 2).

Les courbes ainsi produites confirment l'existence des trois parties distinctes. Sur la figure 2, par exemple, apparaît une zone comprise entre 3000 et 5000 km à l'intérieur de

1. Courbe hodochrone : Représentation graphique du temps d'arrivée au sismomètre d'une onde sismique en fonction de sa distance à l'épicentre

laquelle la vitesse V_S est nulle (noyau externe), ce qui est caractéristique d'un liquide.

Le modèle PREM sert de référence dans de nombreuses études, comme cela sera le cas dans ce projet de thèse.

Depuis les années 80, d'autres modèles ont été proposés ; les modèles les plus récents ne sont pas unidimensionnels comme PREM. La figure 3 représente un modèle tomographique du manteau [24], qui est une classe différente, car ce type de modèle s'intéresse à l'anisotropie sismique. Ces récents modèles 3D, permettant de décrire les variations de la vitesse de propagation des ondes sismiques en fonction de la profondeur, apportent de nombreuses informations sur la structure du manteau. Ils décrivent bien plus précisément les différences des structures géologiques, de minéralogie, de chimie, et de température dans le manteau.

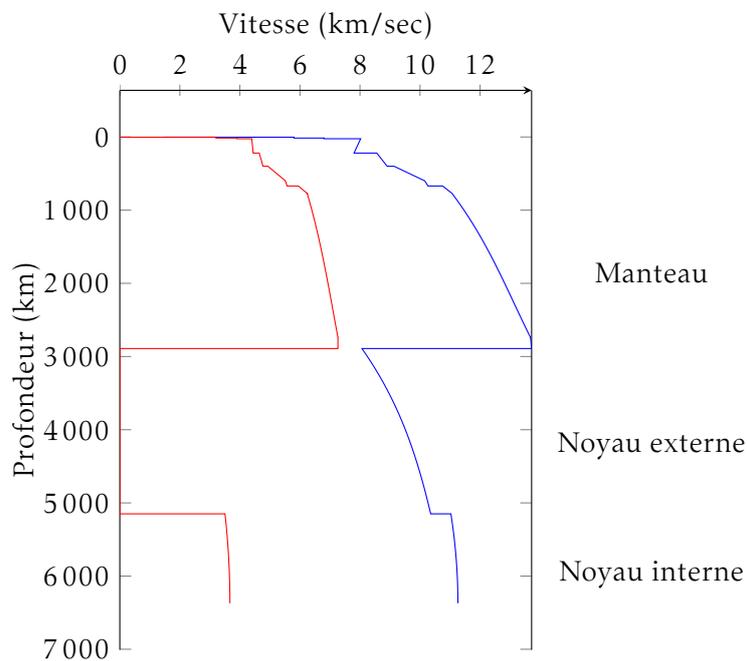


FIGURE 2 – Modèle PREM, en rouge les ondes V_S et en bleu les ondes V_P

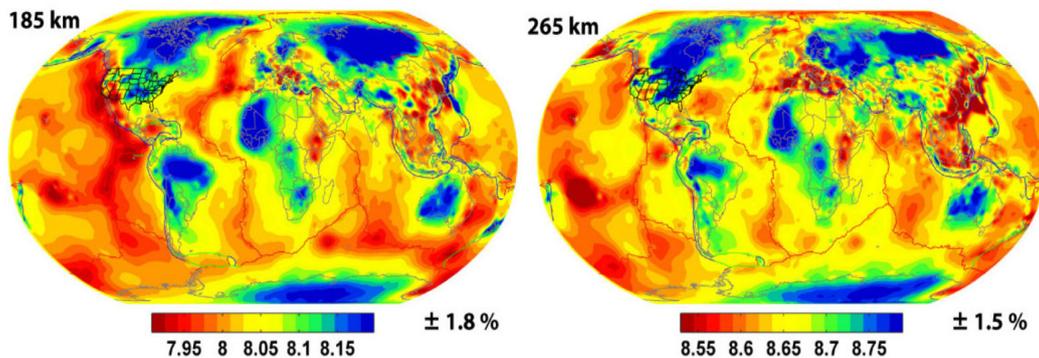


FIGURE 3 – Modèle LLNL-G3Dv3 [24], représentation de la vitesse de l'onde (km/h) à des profondeurs sélectionnées dans le manteau supérieur.

L'approche *ab initio*

Parmi les approches théoriques permettant de décrire le comportement élastique des matériaux et en particulier ceux de l'intérieur terrestre, l'approche *ab initio* est l'une des plus encourageantes. L'augmentation récente de la puissance de calcul des ordinateurs en est l'une des principales raisons.

En physique de la Matière Condensée, une méthode *ab initio* est fondée sur les premiers principes de la physique, en particulier ceux de la mécanique quantique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fait partie de ces méthodes, car elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système physique. Elle a été proposée par P. Hohenberg et W. Kohn en 1964 [25]. W. Kohn (associé à John Pople) a reçu le prix Nobel de chimie en 1998 [26] pour ses travaux. La DFT permet de déterminer l'énergie totale d'un matériau, considéré comme un système de noyaux atomiques et d'électrons. À partir de l'énergie, il est alors possible de déterminer les propriétés physiques et thermodynamiques du matériau, comme par exemple l'équation d'état, les constantes élastiques, les spectres de phonons, etc. Il est en particulier possible de calculer les fonctions de réponse du système, c'est à dire les variations des propriétés en réponse à une perturbation. Les constantes élastiques, réponses du système à une faible déformation, sont utilisées pour calculer les vitesses de propagation des ondes V_P et V_S à travers le matériau étudié. De ce fait, la théorie de la fonctionnelle de la densité présente un grand intérêt pour l'interprétation des mesures sismologiques.

Les fonctions de réponse sont calculées en déterminant la variations de l'énergie suite à une perturbation, et plus précisément sa dérivée par rapport à cette perturbation. Dans le cas des constantes élastiques, il faut considérer les variations de l'énergie à l'ordre deux par rapport à une déformation. Pour calculer ces quantités avec la DFT, il existe plusieurs possibilités.

Tout d'abord, les méthodes dites numériques, basées sur la méthode des différences finies. Elles permettent de déterminer les dérivées de fonctions de systèmes de faibles dimensions et dans certaines limites. En effet, pour calculer par différences finies la dérivée d'une fonction, il faut déterminer ses variations en plusieurs points faiblement espacés, ce qui rend le résultat fortement dépendant des points choisis. La taille du système est également un facteur limitant car il est nécessaire de réaliser plusieurs simulations, et ce dans chacune des directions de perturbation possibles. Plus le système est grand, plus cela devient coûteux. Pour diminuer le nombre de simulations à réaliser, il est tout à fait possible d'utiliser les symétries du système. Cependant dès lors que l'on souhaite étudier des systèmes avec des impuretés, les symétries vont être brisées et cette méthode n'est plus utilisable.

D'un autre côté, il est possible d'utiliser des méthodes analytiques pour déterminer les dérivées de l'énergie et pallier ainsi les problèmes numériques. La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [27, 28, 29, 30] est l'une de ces approches. Cette méthode, complètement analytique, permet de calculer les fonctions de réponse du système directement à partir des dérivées des fonctions d'onde des particules considérées. Elle repose sur une dérivation analytique des équations de la mécanique quan-

tique appliquées dans le cadre de la DFT. Grâce à la DFPT, il est possible de calculer par exemple, les modes de vibration d'un cristal, mais aussi les propriétés élastiques ou la réponse à la modification d'un champ externe. Les constantes élastiques ainsi obtenues permettront de déterminer les vitesses de propagation des ondes sismiques et ce pour la plupart des systèmes, aussi complexes soient-ils.

Organisation

Le présent mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de tous les formalismes utilisés dans le développement théorique du projet : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental, la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), donnant accès aux fonctions de réponse, le formalisme "Projector Augmented-Wave" (PAW), qui apporte une meilleure précision, les spécificités de la réponse à la déformation et à la perturbation du champ électrique.

Le deuxième chapitre présente les développements théoriques et informatiques réalisés dans ce projet. Il s'agit de l'étape principale de la thèse. Trois phases se sont enchaînées successivement : l'écriture des équations, la programmation informatique et la validation.

Dans le troisième chapitre, l'outil informatique est utilisé pour caractériser certaines compositions de minéraux du cœur et du manteau terrestre. Cette étude a pour but de mieux comprendre l'effet des éléments légers sur les vitesses de propagation des ondes sismiques. Au final, la comparaison avec les données PREM est utilisée pour interpréter les résultats obtenus sur les différentes compositions testées.

Chapitre 1

Introduction aux formalismes utilisés pour le calcul de l'énergie et de ses dérivées

1.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, les différents formalismes utilisés pour le développement de la réponse à la déformation et à la perturbation du champ électrique vont être présentés. Ces formalismes sont multiples et les développements présentés dans ce rapport de thèse nécessitent de les passer en revue.

Pour obtenir les fonctions de réponse d'un système de manière complètement analytique, nous allons utiliser la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Il en existe plusieurs formulations. S. Baroni a développé une DFPT basée sur les fonctions de Green [27, 28] tandis que la formulation de Gonze se base sur l'extension de la fonctionnelle de l'énergie de Kohn-Sham suite à une perturbation [29, 30]. C'est cette seconde approche que nous allons utiliser. La DFPT est déjà disponible dans un certain nombre de codes de calcul de structure électronique. Ces codes utilisent généralement des bases d'ondes planes qui nécessitent l'utilisation de pseudo-potentiels [31] pour permettre le traitement numérique des variations des fonctions d'onde près des noyaux. L'utilisation de pseudo-potentiels induit une approximation forte faite sur les fonctions d'onde, ce qui implique que cette méthode a un déficit de précision pour certaines applications.

Pour pallier cette difficulté, il est devenu standard d'utiliser la méthode "Projector Augmented-Wave" (PAW) [1] qui est un formalisme qui permet d'obtenir des résultats avec une précision "tous-électrons" (c'est à dire sans utilisation de pseudo-potentiels) tout en bénéficiant de l'efficacité numérique des pseudo-potentiels. Le code de calcul ABINIT [32, 33, 34] fut le premier à coupler DFPT et PAW pour la réponse linéaire à l'ordre deux et plus précisément, pour la réponse à un déplacement atomique [35] donnant ainsi accès, avec la précision PAW, aux spectres de phonons.

Pour déterminer les fonctions de réponse à une déformation (calcul des constantes élastiques) en PAW, nous allons utiliser les travaux de Hamann et collaborateurs [36] qui proposent un formalisme élégant pour calculer analytiquement ce type de réponse dans le cadre de la DFPT. Celui-ci est basé sur la formulation du tenseur métrique et l'expression des quantités à dériver en fonction de leurs coordonnées réduites. Cette formulation sera, par la suite, développée et adaptée dans l'approche PAW.

De même que pour la réponse à la déformation, la perturbation due au champ électrique a déjà été proposée pour la DFPT et a été détaillée dans plusieurs publications [27, 37, 28, 38]. Elle n'existait en PAW que pour le calcul du tenseur diélectrique [39]. Le champ électrique considéré ici brise la périodicité du système, ce qui le rend difficile à traiter. Nous choisissons, dans le cadre de ce projet de thèse, le formalisme dit de "la limite des grandes longueurs d'onde" [37] pour parvenir à une expression de la fonction de réponse.

Ce chapitre va donc permettre de détailler la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité, le formalisme PAW, la réponse à la déformation et la réponse au champ électrique. Ces quatre formalismes seront associés pour développer analytiquement le calcul des constantes élastiques en DFPT dans l'approche PAW.

Par ailleurs, comme cela sera détaillé, la réponse à la déformation met en jeu plusieurs contributions. En effet, lors d'une déformation, le système va se relaxer pour retrouver un état d'équilibre. Nous allons donc, au cours du chapitre, décrire comment il est possible de prendre en compte cette relaxation avec la DFPT. De plus, pour un isolant, il peut y avoir une modification du champ cristallin, produisant un changement de la polarisation suite à la relaxation. Pour ce type de matériaux, il est indispensable de prendre en compte cet effet.

Tout au long de cette partie, seront donc introduits tous les concepts et toutes les notations utilisés dans la seconde partie qui détaillera les développements théoriques menés au cours de ce projet.

1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.2.1 Principe

La DFT permet de calculer l'énergie fondamentale E_0 d'un système :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle \quad (1.1)$$

\mathcal{H} et Ψ_0 sont respectivement le Hamiltonien et la fonction d'onde de l'état fondamental. Pour calculer cette quantité grâce à la DFT, considérons un système composé de N électrons en interaction dans un champ extérieur V_{ext} . Les niveaux d'énergie du système sont déterminés en utilisant l'équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

E est l'énergie du système et Ψ la fonction d'onde. Le Hamiltonien du système peut s'écrire [25] :

$$\mathcal{H} = T + V_{\text{ext}} + V_{\text{ee}} \quad (1.3)$$

où

- $T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2$ est l'opérateur énergie cinétique à N électrons ;
- $V_{\text{ext}} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}$ représente le potentiel d'interaction entre le noyau et les électrons ;
- $V_{\text{ee}} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ décrit les interactions entre électrons.

Ce Hamiltonien est simplifié, la DFT se basant sur les deux approximations suivantes :

- L'énergie d'interaction entre les noyaux est considérée comme une constante du système.
- On découple le mouvement des électrons de celui des noyaux, qui se déplacent plus lentement, en les considérant comme fixes. Grâce à cette approximation, dite de Born et Oppenheimer, nous allons dans la suite nous intéresser seulement aux quantités électroniques.

La densité électronique de notre système est définie par :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.4)$$

tel que

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.5)$$

où N est égal au nombre de particules.

L'objectif de la DFT est de calculer l'énergie totale, non pas en utilisant la fonction d'onde, mais comme fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$.

1.2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de densité se base sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn en 1964 [25] :

- Théorème 1 : Considérons la densité électronique du système dans l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$, il ne peut alors exister qu'un seul potentiel extérieur V_{ext} (à une constante près) qui réalise $\rho(\mathbf{r})$.
- Théorème 2 : L'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle $E[\rho]$ par rapport à $\rho(\mathbf{r})$:

$$E[\rho] = \min_{\rho} \left\langle E_{HK}[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\rangle \quad (1.6)$$

E_{HK} est définie comme fonctionnelle universelle qui ne dépend pas de V_{ext} . Ces deux théorèmes nous montrent que, pour un potentiel V_{ext} , il est possible de construire une fonctionnelle de la densité qui permet d'obtenir l'énergie de l'état fondamental par minimisation de cette dernière.

1.2.3 Équations de Kohn et Sham

Pour décrire cette fonctionnelle, Kohn et Sham ont montré que, pour tout système de N électrons en interaction, il existe un système de N électrons non interagissant soumis chacun à un potentiel extérieur effectif mais générant la même densité. Grâce à cela, il est possible de considérer un ensemble d'orbitales mono-électroniques $\psi_n(\mathbf{r})$, et ainsi réécrire l'équation de Schrödinger pour ce système fictif, permettant d'obtenir les équations de Kohn et Sham :

$$\mathcal{H}\psi_n = \epsilon_n \psi_n \quad (1.7)$$

avec \mathcal{H} le Hamiltonien du système fictif et ϵ_n l'énergie correspondant à l'orbitale ψ_n . Au final, la densité électronique de l'état fondamental s'écrit [40] :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n^N |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (1.8)$$

A partir de ce système fictif et des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, nous pouvons écrire la fonctionnelle de l'énergie de Kohn-Sham :

$$E_{KS}[\rho] = E_{HK}[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.9)$$

avec

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} V_H(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.10)$$

On retrouve les termes suivants :

- $T[\rho]$ l'énergie cinétique du système.
- V_H le potentiel de Hartree qui permet de calculer l'énergie d'interaction entre les électrons.

- $E_{xc}[\rho]$ la fonctionnelle d'échange et corrélation qui prend en compte les termes manquant dans les deux expressions précédentes.

Au final, la fonctionnelle de l'énergie contient différentes contributions et s'écrit :

$$E[\rho] = \sum_n f_n \langle \psi_n | T + V_{\text{ext}} | \psi_n \rangle + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.11)$$

où f_n sont les occupations électroniques.

C'est cette équation que nous devons minimiser pour déterminer l'état fondamental du système. Il s'agit de résoudre un problème variationnel à partir de cette fonctionnelle [40] :

$$E[\rho] = \min_{\psi_n} \left\{ \sum_n f_n \langle \psi_n | T + V_{\text{ext}} | \psi_n \rangle + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] - \sum_{n,n'} \Lambda_{n,n'} \left(\langle \psi_n^{(0)} | \psi_{n'}^{(0)} \rangle - \delta_{nn'} \right) \right\} \quad (1.12)$$

La contrainte liée à ce problème est issue de la propriété d'orthogonalité des fonctions d'onde $\langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \delta_{nn'}$. Les équations d'Euler Lagrange associées sont les équations de Kohn et Sham (éq. 1.7) et les coefficients de Lagrange s'expriment :

$$\Lambda_{n,n'} = \langle \psi_n | \mathcal{H} | \psi_{n'} \rangle \text{ avec } \mathcal{H} = T + V_{\text{ext}}[\rho] + \frac{\partial E_{Hxc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (1.13)$$

D'après le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la minimisation de ce problème variationnel nous garantit la détermination de l'état fondamental de notre système.

1.2.4 Potentiel d'échange et corrélation

Le terme supplémentaire $E_{xc}[\rho]$ ne peut pas être calculé exactement sauf dans de rares cas simples et doit être approximé. L'approximation la plus connue est celle de la densité locale (LDA). On connaît les expressions du terme d'échange et corrélation exactes pour un gaz d'électrons homogène. Dans le cadre de la LDA, on considère que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est localement uniforme en chaque point \mathbf{r} ; on introduit donc une densité d'énergie locale $\varepsilon_{xc}[\rho]$. Le terme d'échange et corrélation est de la forme [40] :

$$E_{xc}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \quad (1.14)$$

Il est aussi possible d'apporter une correction supplémentaire à la LDA. L'approximation du gradient généralisé (GGA) ajoute une partie dépendante du gradient de la densité. Ainsi, le terme d'échange et corrélation avec cette correction s'écrit [41] :

$$E_{xc}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho, \nabla \rho] d\mathbf{r} \quad (1.15)$$

1.2.5 Énergie de Fermi

En DFT, le traitement des métaux se fait en tenant compte des différentes occupations mais aussi de l'énergie du niveau de Fermi. Dans ce cas, la densité s'exprime :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_n \int \underbrace{\left(\frac{\epsilon_{n,\mathbf{k}} - \epsilon_{\text{Fermi}}}{k_b T} \right)}_{f_{n,\mathbf{k}}} |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} \quad (1.16)$$

où \mathbf{k} sont les vecteurs d'onde et $f_{n,\mathbf{k}}$ est l'occupation du niveau $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$. Il s'agit d'un problème implicite car le niveau de Fermi dépend des occupations des niveaux électroniques. T est la température électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité permet de calculer l'état fondamental d'un système. Elle utilise la densité comme fonction variable minimisant l'énergie. Dans le formalisme de Kohn et Sham, elle se base sur la résolution d'un système auto-cohérent d'équations aux valeurs propres indépendantes.

1.3 Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

1.3.1 Principe

La méthode analytique pour déterminer les dérivées de l'énergie que nous allons utiliser est la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) dans sa formulation proposée par Gonze [30].

L'objectif est d'obtenir la réponse du système à une petite perturbation λ . Prenons, par exemple, la perturbation due à une légère modification du potentiel externe $V_{\text{ext}}(\lambda)$. La perturbation étant petite, le potentiel se développe en série de Taylor :

$$V_{\text{ext}}(\lambda) = V_{\text{ext}}^{(0)} + \lambda V_{\text{ext}}^{(1)} + \lambda^2 V_{\text{ext}}^{(2)} + \dots \quad (1.17)$$

Plus généralement, il est possible d'appliquer cette perturbation sur une quantité $X(\lambda)$ et d'obtenir ainsi son développement :

$$X[\lambda] = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (1.18)$$

Avec X pouvant être l'énergie, la densité, la fonction d'onde, un potentiel, etc. Nous introduisons ici la notation $X^{(n)}$ qui est reliée aux dérivées de la quantité X par rapport à la perturbation λ :

$$X^{(n)} = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n X}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0} \quad (1.19)$$

Pour caractériser au mieux notre système, nous pouvons considérer plusieurs types de perturbations qui vont permettre de calculer différentes fonctions de réponse. Parmi elles, les perturbations utilisées dans le cadre de cette thèse :

- Réponse au déplacement τ d'un atome a dans la direction i : $\lambda = \tau_{ai}$
- Réponse à une déformation ε dans les directions α et β : $\lambda = \varepsilon_{\alpha\beta}$
- Réponse à une perturbation du champ électrique \mathcal{E} dans la direction j : $\lambda = \mathcal{E}_j$

Ces différentes perturbations peuvent être associées et appliquées simultanément.

L'énergie $E(\tau, \varepsilon, \mathcal{E})$ se développe de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 E(\tau, \varepsilon, \mathcal{E}) = & E^{(0)}(\tau, \varepsilon, \mathcal{E}) + \underbrace{\tau \frac{\partial E}{\partial \tau}}_{\text{Forces}} + \underbrace{\varepsilon \frac{\partial E}{\partial \varepsilon}}_{\text{Contraintes}} + \underbrace{\mathcal{E} \frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}}}_{\text{Polarisation}} \\
 & + \frac{1}{2} \tau^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \tau^2}}_{\text{Constantes de forces inter-atomiques}} + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2}}_{\text{Constantes élastiques}} + \frac{1}{2} \mathcal{E}^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}^2}}_{\text{Tenseur diélectrique}} \\
 & + \tau \varepsilon \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon \partial \tau}}_{\text{Coefficients de couplage force-déformation}} + \mathcal{E} \varepsilon \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon \partial \mathcal{E}}}_{\text{Tenseur piézoélectrique}} + \mathcal{E} \tau \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E} \partial \tau}}_{\text{Charges effectives}} + 0(\lambda^3)
 \end{aligned} \tag{1.20}$$

Dans l'expression, plusieurs dérivées de l'énergie apparaissent ; elles sont toutes reliées à une fonction de réponse. Les dérivées premières par rapport à un déplacement atomique vont permettre de calculer les forces inter-atomiques F_α

$$F_{ai} = -\frac{\partial E}{\partial \tau_{ai}} \tag{1.21}$$

Les dérivées par rapport à une déformation définissent les contraintes $\sigma_{\alpha\beta}$ subies par le système (ce qui permet, par exemple, de déterminer la pression externe) :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \tag{1.22}$$

où Ω est le volume de la cellule unité.

La réponse à une perturbation du champ électrique définit la polarisation P :

$$P_j = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}_j} \tag{1.23}$$

En dérivant l'énergie à l'ordre deux, il sera également possible de calculer la matrice dynamique du système (donnant accès aux modes de vibration) en utilisant la dérivée par rapport à deux déplacements atomiques, le tenseur élastique en calculant la dérivée seconde par rapport à deux déformations ainsi que le tenseur diélectrique qui est la réponse au second ordre au champ électrique. Il est possible de mélanger deux perturbations pour obtenir les coefficients de couplage force-déformation, les charges effectives de Born et le tenseur piézoélectrique. Toutes ces dérivées devront être utilisées pour reconstruire le tenseur élastique complet.

1.3.2 Théorème 2n+1

Pour calculer les dérivées de l'énergie aux premier et second ordres, nous utilisons le théorème dit "2n+1" [42] qui nous garantit que la seule connaissance des dérivées des fonctions d'onde à l'ordre n est suffisante pour décrire les variations de l'énergie aux

ordres $2n$ et $2n+1$. Le problème variationnel à l'ordre $2n$ s'écrit :

$$E^{(2n)} = \min_{\delta\psi} \left(E \left[\sum_{j=0}^n \lambda^j \psi^{(j)} + \lambda^n \delta\psi \right] \right)^{(2n)} \quad (1.24)$$

C'est un problème de minimisation sous contraintes.

L'ordre $2n+1$, quant à lui, est obtenu grâce à une expression non variationnelle :

$$E^{(2n+1)} = \left(E \left[\sum_{j=0}^n \lambda^j \psi^{(j)} \right] \right)^{(2n+1)} \quad (1.25)$$

La première équation va nous servir à déterminer les réponses du système au second ordre.

Grâce au théorème $2n+1$, les dérivées au premier ordre seront, quant à elles, calculées directement à partir d'un calcul d'état fondamental. Pour ce faire, reprenons la fonctionnelle de l'énergie (1.11) et calculons sa dérivée :

$$E^{(\lambda_1)} = \sum_n f_n \langle \psi_n | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1)} | \psi_n \rangle + \frac{dE_{Hxc}[\rho]}{d\lambda_1} \quad (1.26)$$

On détermine $\frac{dE_{Hxc}[\rho]}{d\lambda_1}$ en calculant une dérivée fonctionnelle :

$$\frac{dE_{Hxc}[\rho]}{d\lambda_1} = \left. \frac{dE_{Hxc}[\rho]}{d\lambda_1} \right|_{\psi^{(0)}} + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\delta E_{Hxc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.27)$$

Nous avons introduit dans l'équation précédente une notation qui va être utilisée dans la suite du document. Le symbole $\left. \frac{dX}{d\lambda_1} \right|_{\psi^{(0)}}$ est une notation qui exprime que la dérivée de la quantité X (E_{Hxc} dans l'expression précédente) est réalisée dans l'hypothèse que les fonctions d'onde ne varient pas. Ce qui signifie que les quantités qui pourraient dépendre des dérivées des fonctions d'onde ne seront pas calculées.

Comme nous pouvons le voir, le calcul de la dérivée de l'équation (1.27) requiert la connaissance de la dérivée de la fonction d'onde puisqu'il faut calculer celle de la densité définie par :

$$\rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) = \sum_n \left[\psi_n^{*(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) + \psi_n^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \psi_n^{*(0)}(\mathbf{r}) \right] \quad (1.28)$$

Cependant, le théorème $2n+1$ implique la nullité de ce terme. L'expression de la dérivée de l'énergie s'écrit donc [30] :

$$\begin{aligned} E^{(\lambda_1)} &= \sum_n f_n \langle \psi_n | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1)} | \psi_n \rangle + \left. \frac{dE_{Hxc}[\rho]}{d\lambda_1} \right|_{\psi^{(0)}} \\ &= \sum_n f_n \langle \psi_n | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1)} + \left. \frac{dV_{Hxc}}{d\lambda_1} \right|_{\psi^{(0)}} | \psi_n \rangle \end{aligned} \quad (1.29)$$

Pour une perturbation λ_1 correspondant à un déplacement atomique, on retrouve ici le théorème d'Hellmann-Feynman. Il est donc possible à partir de cette formulation de calculer les forces, les contraintes et la polarisation. La dérivée à l'ordre deux, plus complexe, nécessitera la connaissance des dérivées premières des fonctions d'onde qui sont obtenues par résolution du problème variationnel décrit précédemment. Ce problème sera résolu grâce à l'équation de Sternheimer.

1.3.3 Formulation variationnelle de l'énergie au second ordre

L'équation (1.24) étendue à l'ordre deux, pour deux perturbations identiques λ_1 , permet d'obtenir l'équation variationnelle suivante dont les seules inconnues sont les dérivées des fonctions d'onde par rapport à λ_1 . Le développement permettant d'obtenir cette équation est détaillé dans une publication de Gonze [30] :

$$\begin{aligned}
 E^{(\lambda_1 \lambda_1)}\{\psi^{(0)}; \psi^{(\lambda_1)}\} = \min_{\psi^{(\lambda_1)}} & \left\{ \sum_n f_n \left[\langle \psi_n^{(0)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1 \lambda_1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(\lambda_1)} | T + V_{\text{ext}} - \epsilon_n | \psi_n^{(\lambda_1)} \rangle \right. \right. \\
 & + \langle \psi_n^{(\lambda_1)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1)} | \psi_n^{(\lambda_1)} \rangle \left. \right] + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{Hxc}[\rho]}{d\lambda_1^2} \Big|_{\psi^{(0)}} \\
 & + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d}{d\lambda_1} \frac{\delta E_{Hxc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{\psi^{(0)}} \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} \frac{\delta^2 E_{Hxc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
 & \left. - \sum_{n, n'} \Lambda_{n, n'} \left(\langle \psi_n^{(\lambda_1)} | \psi_{n'}^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \psi_{n'}^{(\lambda_1)} \rangle \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{1.30}$$

Ce problème de minimisation utilise les coefficients de Lagrange $\Lambda_{n, n'}$ et la contrainte associée à cette optimisation est la suivante :

$$\langle \psi_n^{(\lambda_1)} | \psi_{n'}^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \psi_{n'}^{(\lambda_1)} \rangle = 0 \tag{1.31}$$

L'équation d'Euler Lagrange associée au problème variationnel précédent est obtenue en effectuant un développement au second ordre de l'équation de Schrödinger. Après un certain nombre de manipulations, une équation de Sternheimer est obtenue [43] :

$$P_c \left(H^{(0)} - \epsilon_n \right) P_c | \psi_n^{(\lambda_1)} \rangle = -P_c H^{(\lambda_1)} | \psi_n^{(0)} \rangle \tag{1.32}$$

Où P_c est le projecteur sur l'ensemble des fonctions d'onde de l'état fondamental. La dérivée du Hamiltonien $H^{(\lambda_1)}$ s'obtient avec l'expression suivante :

$$H^{(\lambda_1)} = T^{(\lambda_1)} + V_{\text{ext}}^{(\lambda_1)}[\rho] + V_{Hxc}^{(\lambda_1)}[\rho] \tag{1.33}$$

En utilisant la formule 1.27, nous pouvons réexprimer les dérivées des potentiels de Hartree et d'échange et corrélation :

$$V_{Hxc}^{(\lambda_1)}[\rho] = \frac{d}{d\lambda_1} \frac{\delta E_{Hxc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{\psi^{(0)}} + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\delta^2 E_{Hxc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \tag{1.34}$$

Le problème à résoudre ici est auto-cohérent. En effet, comme cela vient d'être montré, le Hamiltonien au premier ordre dépend des variations des fonctions d'onde via la variation de la densité. Ce Hamiltonien est nécessaire à la détermination des fonctions d'onde au premier ordre.

Il faut donc, comme pour l'état fondamental, résoudre un système d'équations en utilisant un cycle auto-cohérent :

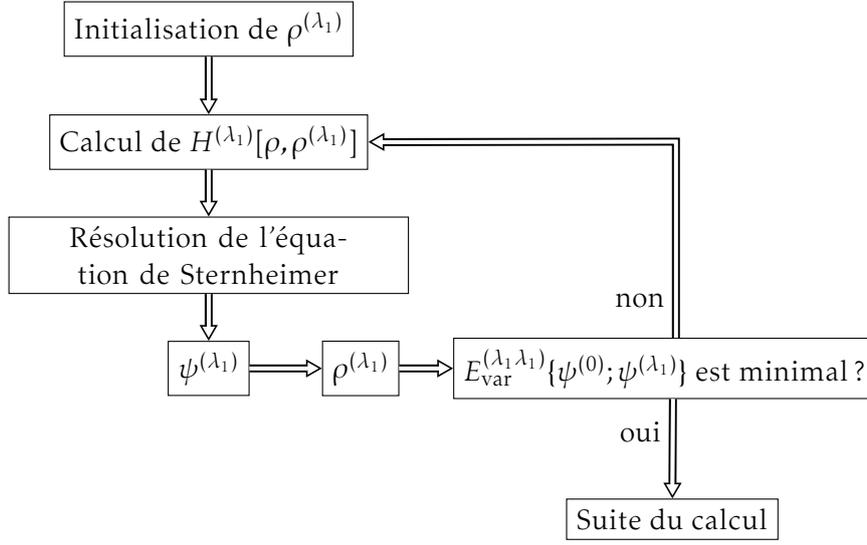


FIGURE 1.1 – Cycle auto-cohérent pour déterminer $\psi^{(\lambda_1)}$.

À convergence du cycle, lorsque le problème variationnel est résolu, l'énergie au second ordre est minimale et s'exprime par :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{var}}^{(\lambda_1, \lambda_1)}\{\psi^{(0)}; \psi^{(\lambda_1)}\} &= \sum_n f_n \left[\langle \psi_n^{(0)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1, \lambda_1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(\lambda_1)} | T + V_{\text{ext}} - \epsilon_n | \psi_n^{(\lambda_1)} \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \langle \psi_n^{(\lambda_1)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1)} | \psi_n^{(\lambda_1)} \rangle \right] + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{Hxc}[\rho]}{d\lambda_1^2} \Big|_{\psi^{(0)}} \quad (1.35) \\
 &\quad + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d}{d\lambda_1} \frac{\delta E_{Hxc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{\psi^{(0)}} \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} \frac{\delta^2 E_{Hxc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'
 \end{aligned}$$

L'association de l'équation de Sternheimer et de la formulation variationnelle de l'énergie au second ordre permet de déterminer les dérivées des fonctions $\psi^{(\lambda_1)}$.

1.3.4 Formulation non variationnelle de l'énergie au second ordre

Si l'on souhaite calculer la dérivée à l'ordre deux de l'énergie $E^{(\lambda_1, \lambda_2)}$, selon le théorème $2n+1$, il est nécessaire de déterminer les dérivées des fonctions d'onde au premier ordre par rapport aux deux perturbations λ_1 et λ_2 . Ceci peut s'avérer lourd et complexe à mettre en œuvre car, pour ce faire, il faut minimiser deux fois l'équation variationnelle

suivante par rapport à chacune des deux variables :

$$\begin{aligned}
 E^{(\lambda_1 \lambda_2)}\{\psi^{(0)}; \psi^{(\lambda_1)}; \psi^{(\lambda_2)}\} = & \min_{\psi^{(\lambda_1)}, \psi^{(\lambda_2)}} \left\{ \sum_n f_n \left[\langle \psi_n^{(0)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1 \lambda_2)} | \psi_n^{(0)} \rangle \right. \right. \\
 & + \frac{1}{2} \left(\langle \psi_n^{(\lambda_1)} | T + V_{\text{ext}} - \epsilon_n | \psi_n^{(\lambda_2)} \rangle + cc \right) + \frac{1}{2} \left(\langle \psi_n^{(\lambda_1)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_2)} | \psi_n^{(0)} \rangle + cc \right) \\
 & \left. + \frac{1}{2} \left(\langle \psi_n^{(0)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1)} | \psi_n^{(\lambda_2)} \rangle + cc \right) \right] \\
 & + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{Hxc}[\rho]}{d\lambda_1 d\lambda_2} \Big|_{\psi^{(0)}} + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\delta^2 E_{Hxc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \rho^{(\lambda_2)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
 & + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \left(\frac{d}{d\lambda_1} \frac{\delta E_{Hxc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \Big|_{\psi^{(0)}} \rho^{(\lambda_2)}(\mathbf{r}) + \frac{d}{d\lambda_2} \frac{\delta E_{Hxc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \Big|_{\psi^{(0)}} \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \\
 & \left. - \sum_{n, n'} \left[\Lambda_{n, n'}^{\lambda_1} \left(\langle \psi_n^{(\lambda_1)} | \psi_{n'}^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \psi_{n'}^{(\lambda_1)} \rangle \right) + \Lambda_{n, n'}^{\lambda_2} \left(\langle \psi_n^{(\lambda_2)} | \psi_{n'}^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \psi_{n'}^{(\lambda_2)} \rangle \right) \right] \right\} \quad (1.36)
 \end{aligned}$$

Pour simplifier le problème, la solution consiste à minimiser, dans un premier temps, la dérivée de l'énergie $E^{(\lambda_1 \lambda_1)}$ pour deux perturbations identiques. Cette manipulation permet de déterminer la dérivée des fonctions d'onde par rapport à λ_1 . Ensuite, grâce à une formulation non variationnelle de l'énergie au second ordre, il sera possible de calculer les dérivées mixtes $E^{(\lambda_1 \lambda_2)}$.

Pour obtenir la formulation non variationnelle, on émet l'hypothèse que l'une des deux solutions ($\psi^{(\lambda_1)}$ ou $\psi^{(\lambda_2)}$) ne varie plus. En d'autres termes, dans l'expression variationnelle (éq. 1.36), l'une des deux directions λ_2 est figée, ce qui nous permet d'obtenir l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{non-var}}^{(\lambda_1 \lambda_2)}\{\psi^{(0)}; \psi^{(\lambda_1)}\} = & \sum_n f_n \left[\langle \psi_n^{(0)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_1 \lambda_2)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | (T + V_{\text{ext}})^{(\lambda_2)} | \psi_n^{(\lambda_1)} \rangle \right] \\
 & + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{Hxc}[\rho]}{d\lambda_1 d\lambda_2} \Big|_{\psi^{(0)}} + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d}{d\lambda_2} \frac{\delta E_{Hxc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \Big|_{\psi^{(0)}} \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.37)
 \end{aligned}$$

Pour que cette hypothèse soit valable, nous devons exiger une très grande convergence sur les fonctions d'onde. La formulation non variationnelle permet de calculer les dérivées pour deux directions différentes, mais il est aussi possible de mélanger facilement deux perturbations de types différents.

1.3.5 Déroutement d'un calcul complet de DFPT

Le calcul de la variation de l'énergie au second ordre par la méthode de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité nécessite plusieurs étapes qui sont résumées par le diagramme 1.2.

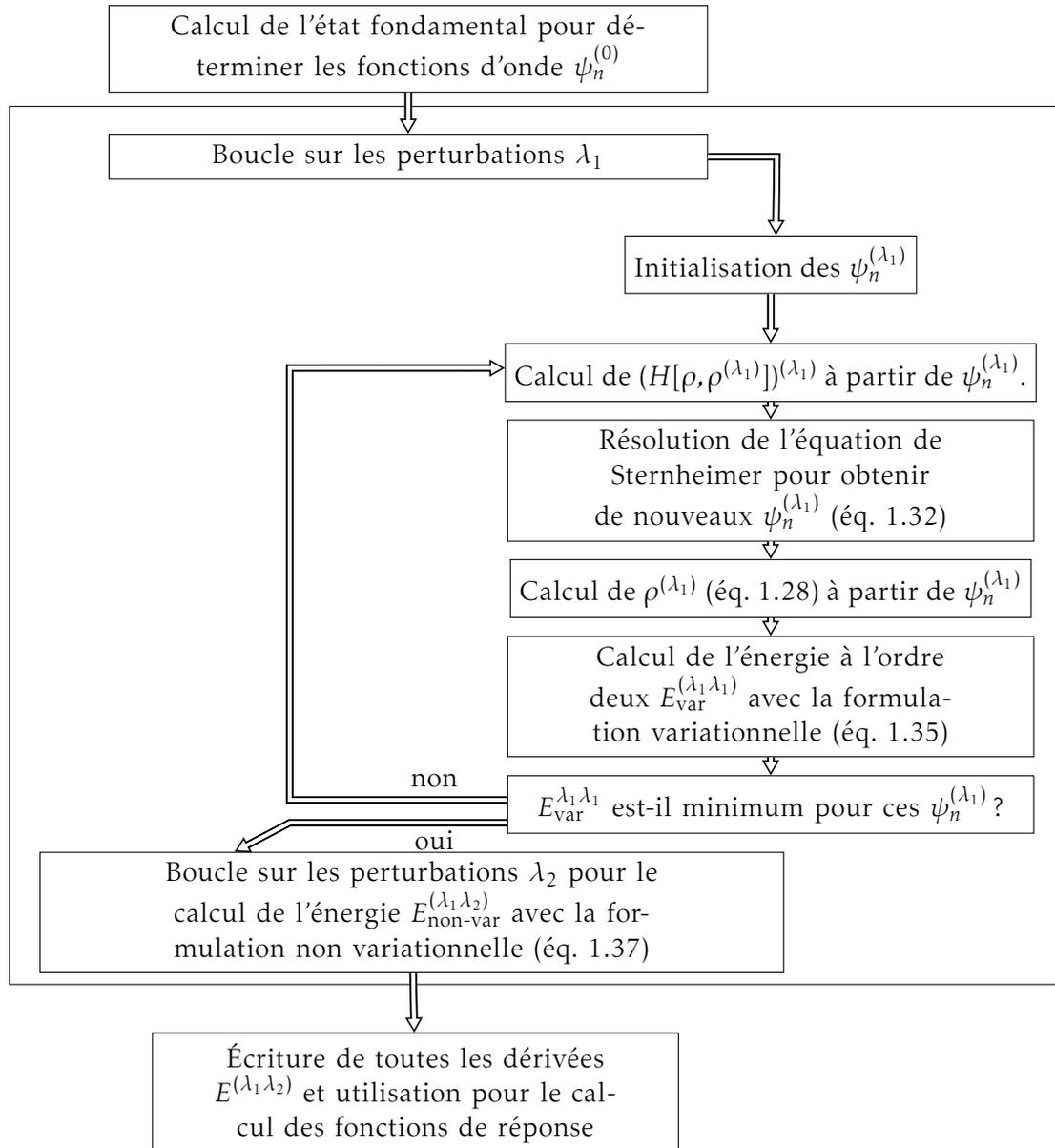


FIGURE 1.2 – Déroulement d'un calcul de DFPT à l'ordre deux.

La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité permet de calculer analytiquement les dérivées de l'énergie en utilisant les dérivées des fonctions d'onde. Ces données sont obtenues par la résolution d'un problème variationnel. Pour obtenir l'énergie à l'ordre $2n$ et $2n+1$, il est nécessaire de déterminer les dérivées des fonctions d'onde à l'ordre n . Une formulation non variationnelle permet d'obtenir toutes les dérivées au second ordre de l'énergie à partir de la connaissance de la variation des fonctions d'onde par rapport à une seule perturbation.

1.4 Méthode "Projector Augmented-Wave" (PAW)

1.4.1 Méthode des pseudo-potentiels

Lorsque l'on utilise une base non locale (comme par exemple les ondes planes) pour représenter les fonctions d'onde électroniques, il peut être difficile de traiter numériquement certaines quantités liées aux atomes. En effet, l'orthogonalité des fonctions d'onde dans les régions proches des noyaux atomiques rend leur description très coûteuse — en termes de nombre d'éléments de base — si la base n'est pas liée aux positions atomiques. Pour représenter les fortes variations de densité électronique dans le voisinage immédiat des noyaux, il est nécessaire d'utiliser un grand nombre d'ondes planes. Cet inconvénient est d'autant plus prononcé lorsque l'on se situe dans la fin de la classification périodique ; par exemple, les matériaux tels que les actinides sont très difficiles à modéliser avec des bases non locales.

C'est pourquoi la DFT à base d'ondes planes ne s'applique que dans le formalisme des "pseudo-potentiels". Il s'agit d'"adoucir" les fonctions d'onde dans les régions à fortes oscillations. Le principe des pseudo-potentiels est le suivant : les électrons proches du noyau sont fortement liés à celui-ci. De plus, dans de nombreux cas, ils ne participent pas à la liaison chimique. Il est donc possible de considérer que ces électrons, dit "de cœur", peuvent être figés dans leurs états dans l'atome isolé. Il s'agit de l'approximation du cœur gelé.

Les électrons de cœur sont considérés comme "inactifs", leur potentiel associé à celui des noyaux est remplacé par un potentiel effectif, appelé "pseudo-potentiel", qui ne va interagir qu'avec les électrons de valence. Ce potentiel, dans une région proche du noyau, est choisi de forme arbitraire — et surtout douce, sans oscillation — de manière à faciliter son développement sur la base d'ondes planes. Dans la zone éloignée du noyau, le pseudo-potentiel est égal au potentiel atomique de l'ion formé par le noyau et les électrons de cœur.

La figure suivante illustre l'utilisation d'un pseudo-potentiel :

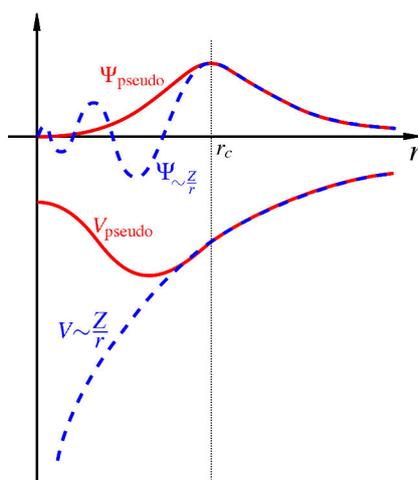


FIGURE 1.3 – Principe du pseudo-potentiel.

Dès lors que l'on remplace, dans le Hamiltonien des électrons de valence, le potentiel extérieur dû aux ions par un pseudo-potentiel, on construit un "pseudo-Hamiltonien". En résolvant le problème de Kohn et Sham avec le "pseudo-Hamiltonien", on obtient des "pseudo-fonctions d'onde". L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les vraies fonctions d'onde sont égales aux pseudo-fonctions d'onde.

Le code ABINIT utilise des pseudo-potentiels à norme conservée [31] qui sont construits de manière à ce que la pseudo-fonction d'onde ait la même norme que les fonctions d'onde ; les pseudo-fonctions d'onde sont donc orthogonales. Il existe des pseudo-potentiels dit "ultra doux" qui ne conservent pas la norme des fonctions d'onde et qui produisent des pseudo-fonctions d'onde non orthogonales.

Les pseudo-potentiels modernes sont dits non locaux et "séparables" car ils s'expriment comme suit :

$$V_{\text{ext}} = \underbrace{V_H[\tilde{\rho}_{Zc}]}_{\text{partie locale}} + \sum_{ij} \underbrace{|\tilde{p}_i\rangle D_{ij} \langle \tilde{p}_j|}_{\text{partie non-locale}} \quad (1.38)$$

Où i représente l'atome et les moments angulaires (l, m, n) .

Ces pseudo-potentiels contiennent deux contributions :

- une partie locale $V_H[\tilde{\rho}_{Zc}]$ qui représente l'interaction coulombienne entre le cœur (noyau+électrons de cœur) et les électrons de valence,
- une partie non-locale qui utilise une double projection à l'aide de projecteurs \tilde{p}_i .

Dans le formalisme des pseudo-potentiels à norme conservée, la matrice D_{ij} est diagonale, elle est constante et spécifique à chaque espèce chimique. Dans le cas des pseudo-potentiels ultra-doux, D_{ij} n'est pas diagonale et dépend du potentiel local du Hamiltonien.

La méthode des pseudo-potentiels est mise en œuvre avec succès pour de nombreuses applications. Cependant, l'absence de traitement correct des nœuds des fonctions d'onde la rend imprécise dans beaucoup de situations et peu transférable d'un système physique à l'autre.

1.4.2 Transformation linéaire

Le formalisme PAW a été proposé par Blöchl [1]. Il s'agit d'une technique qui se base sur le principe des méthodes de pseudo-potentiel. Toutefois, dans l'approche PAW, les variations des fonctions d'onde dans les régions proches des noyaux vont être correctement reproduites. Pour y parvenir, une transformation \mathcal{T} reliant les pseudo-fonctions d'onde $\tilde{\psi}_n$ aux vraies fonctions d'onde ψ_n est utilisée :

$$|\psi_n\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}_n\rangle \quad (1.39)$$

Pour reproduire au mieux les fonctions d'onde, la transformation sera liée aux sites atomiques et n'a d'effet qu'à l'intérieur des régions dites d'augmentation Ω_a définies autour de chaque noyau atomique a . Elle s'exprime comme une somme de transformations lo-

cales $\hat{\mathcal{T}}_a$ qui représentent chacune la contribution de l'atome a :

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_a \hat{\mathcal{T}}_a \quad (1.40)$$

Afin de reproduire, à l'intérieur des régions d'augmentation, les variations de la fonction d'onde, chaque transformation $\hat{\mathcal{T}}_a$ s'appuie sur une base de fonctions locales $\phi_{a,lmn}$. Par la suite, pour des raisons de simplification, la notation ϕ_i sera utilisée (avec $i = a, lmn$). Les fonctions locales ϕ_i sont généralement choisies comme solutions (locales) de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé de l'espèce chimique considérée. Cela permet de minimiser le nombre de fonctions nécessaires car leur forme est proche des fonctions d'onde du solide.

On définit également une autre base de fonctions locales $\tilde{\phi}_i$ qui sont reliées aux ϕ_i par la transformation recherchée :

$$|\phi_i\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (1.41)$$

Il est possible de montrer que, à partir des deux ensembles d'ondes partielles $\{\tilde{\phi}_i\}$ et $\{\phi_i\}$, la transformation \mathcal{T} doit avoir la forme :

$$\mathcal{T} = \sum_j (|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle) \langle \tilde{p}_j| \quad (1.42)$$

Où \tilde{p}_j est une fonction, localisée dans la région d'augmentation, duale de $\{\tilde{\phi}_i\}$:

$$\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{p}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.43)$$

Les \tilde{p}_i sont des fonctions restreintes aux régions d'augmentation. Il s'agit de projecteurs. Leur dualité aux fonctions $\tilde{\phi}_i$ permet d'établir la relation de complétude :

$$\sum_i |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i| = 1 \quad (1.44)$$

Au final, la transformation est définie par [1] :

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad (1.45)$$

Elle relie la fonction d'onde à la pseudo-fonction d'onde auxiliaire grâce à la relation :

$$|\psi_n\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n\rangle \quad (1.46)$$

La figure suivante schématise l'application de la transformation linéaire PAW sur les fonctions d'onde :

$$\psi = \tilde{\psi} + \tilde{\phi} - \phi$$

Cette transformation permet au formalisme PAW de combiner, à la fois, les avantages d'une méthode de pseudo-potential ultra-doux, réduisant le coût numérique d'un calcul, mais aussi les avantages d'un calcul "tous électrons" via la reproduction des nœuds des fonctions d'onde dans les régions proches des noyaux.

La transformation PAW \mathcal{T} qui s'applique aux fonctions d'onde peut être adaptée pour être utilisée sur certains opérateurs, en particulier les opérateurs quasi-locaux¹. Blöchl montre que, dans ce cas, la valeur moyenne $\langle \mathcal{A} \rangle$ d'un opérateur \mathcal{A} est reliée à la valeur moyenne du pseudo-opérateur $\tilde{\mathcal{A}}$ par la relation suivante :

$$\underbrace{\langle \mathcal{A} \rangle}_{\text{opérateur}} = \underbrace{\langle \tilde{\mathcal{A}} \rangle}_{\text{pseudo-opérateur ondes planes}} + \sum_{n,ij} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \underbrace{\left(\langle \phi_j | \tilde{\mathcal{A}} | \phi_i \rangle - \langle \tilde{\phi}_j | \tilde{\mathcal{A}} | \tilde{\phi}_i \rangle \right)}_{\text{contributions "sur site"}} \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (1.47)$$

$$= \langle \tilde{\mathcal{A}} \rangle + \langle \mathcal{A}^1 \rangle - \langle \tilde{\mathcal{A}}^1 \rangle$$

Les contributions sur site sont une correction qui ne s'applique que dans les régions d'augmentation PAW. Nous pouvons prendre pour exemple le calcul de la valeur moyenne de l'opérateur densité $|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \rho_1(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}_1(\mathbf{r}) \quad (1.48)$$

où ρ_1 et $\tilde{\rho}_1$ sont les densités sur site :

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \sum_a \rho_1^a(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.49)$$

et

$$\tilde{\rho}_1(\mathbf{r}) = \sum_a \tilde{\rho}_1^a(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij} \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) \quad (1.50)$$

Ces densités sur site s'expriment en fonction de la matrice d'occupation ρ_{ij} qui s'écrit :

$$\rho_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (1.51)$$

La transformation PAW permet donc d'étendre le formalisme des pseudo-potentiels (dans le cadre de l'approximation des cœurs gelés) en reliant les pseudo-quantités, faciles à manipuler, aux quantités exactes.

1. Opérateur quasi-local : opérateur conservant la position dans un domaine ; dans le cas PAW, un opérateur quasi-local, appliqué à un objet situé dans une sphère PAW, laisse l'objet dans la même sphère.

1.4.3 Densité de compensation de charge

L'approche PAW utilise un formalisme de pseudo-potentiels ultra-doux. Dans ce formalisme, les pseudo-fonctions d'onde $\tilde{\psi}_n$ n'ont pas la même norme que les fonctions d'onde ψ_n ; il en est de même pour la densité $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_n \rangle$. Si cette propriété permet de diminuer fortement la taille de la base d'ondes planes, elle pose un problème pour le calcul du Hamiltonien, en particulier pour le calcul du potentiel de Hartree. Ce dernier n'est plus exact à longue portée.

Pour rétablir le comportement asymptotique du potentiel de Hartree, on introduit une "densité de compensation de charge" notée $\hat{\rho}$ [1] associée à un opérateur $\hat{\mathcal{K}}(\mathbf{r})$ qui s'exprime :

$$\hat{\mathcal{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{ijlm} Q_{ij}^{lm}(\mathbf{r}) |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j| \quad (1.52)$$

avec :

$$Q_{ij}^{lm}(\mathbf{r}) = q_{ij}^l g_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_a}) \quad (1.53)$$

Où \mathbf{R}_a est la position de l'atome a .

Les moments q_{ij}^l sont déterminés de manière à ce que les moments de la densité compensée $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})$ soient égaux à ceux de la vraie densité $\rho = \tilde{\rho} + \rho_1 - \tilde{\rho}_1$, en particulier la norme (moment d'ordre zéro). La fonction g_l est une fonction arbitraire et de norme égale à 1. Dans l'approche PAW, la densité électronique contient deux contributions. L'opérateur densité associé s'exprime :

$$\mathcal{K}(\mathbf{r}) = |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| + \hat{\mathcal{K}}(\mathbf{r}) \quad (1.54)$$

La densité totale s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{K}(\mathbf{r}) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \mathcal{K}(\mathbf{r}) | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle + \sum_{ijlm} Q_{ij}^{lm}(\mathbf{r}) \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\ &= \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.55)$$

$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{ijL} \rho_{ij} Q_{ij}^L(\mathbf{r})$ définit la densité de compensation de charge. Elle s'exprime en fonction de la matrice d'occupation ρ_{ij} introduite dans la section précédente (éq. 1.51).

1.4.4 Formulation de l'énergie en PAW

Dans le formalisme PAW, l'expression de l'énergie s'obtient en introduisant la transformation linéaire (éq. 1.46 dans les différents termes de la fonctionnelle $E[\rho]$ (éq. 1.11) qui dépendent des pseudo-fonctions d'onde.

Comme pour la densité (éq. 1.48), trois contributions apparaissent [1] :

$$E[\rho] = \tilde{E}[\tilde{\rho} + \hat{\rho}] + E_1[\rho_1] - \tilde{E}_1[\tilde{\rho}_1 + \hat{\rho}] \quad (1.56)$$

$\tilde{E}[\tilde{\rho};\hat{\rho}]$ est un terme qui est évalué sur les grilles régulières de l'espace réel ou de Fourier, tenant compte de la compensation de charge $\hat{\rho}$ [1] :

$$\tilde{E}[\tilde{\rho} + \hat{\rho}] = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | T | \tilde{\psi}_n \rangle + E_H[\tilde{\rho} + \hat{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho} + \hat{\rho} + \tilde{\rho}_c] + \int_{\mathbb{R}^3} V_H[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r})(\tilde{\rho} + \hat{\rho})(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.57)$$

$E_1[\rho_1]$ et $\tilde{E}_1[\tilde{\rho}_1; \hat{\rho}]$ sont des contributions "sur site" qui sont évaluées sur des grilles radiales [1] :

$$E_1[\rho_1] = \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \phi_i | T | \phi_j \rangle + E_H[\rho_1] + E_{xc}[\rho_1 + \rho_c] + \int_{\mathbb{R}^3} V_H[\rho_{Zc}](\mathbf{r}) \rho_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.58)$$

$$\tilde{E}_1[\tilde{\rho}_1 + \hat{\rho}] = \sum_{ij} \rho_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | T | \tilde{\phi}_j \rangle + E_H[\tilde{\rho}_1 + \hat{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}_1 + \hat{\rho}; \tilde{\rho}_c] + \int_{\mathbb{R}^3} V_H[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r})(\tilde{\rho}_1 + \hat{\rho})(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.59)$$

1.4.5 Formulation du Hamiltonien en PAW

Le Hamiltonien associé à l'énergie s'obtient en dérivant fonctionnellement cette dernière par rapport à l'opérateur densité exprimé dans l'espace des fonctions d'onde :

$$\mathcal{H} = \frac{dE}{d\rho} \quad (1.60)$$

avec $\rho = \sum_n f_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|$.

Comme les paramètres variationnels de la méthode PAW sont les pseudo-fonctions d'onde $\tilde{\psi}_n$, nous construisons un pseudo-Hamiltonien, noté $\tilde{\mathcal{H}}$ en dérivant par rapport au pseudo-opérateur $\tilde{\rho} = \sum_n f_n |\tilde{\psi}_n\rangle \langle \tilde{\psi}_n|$. Ce dernier apparaît directement dans l'opérateur cinétique ou indirectement dans la pseudo-densité $\tilde{\rho}$ et la matrice d'occupation ρ_{ij} [44] :

$$\tilde{\mathcal{H}} = \frac{dE}{d\tilde{\rho}} = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla^2}_{\text{Contribution directe}} + \underbrace{\int d\mathbf{r} \frac{\delta E}{\delta \tilde{\rho}(\mathbf{r})} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|}_{\text{Contribution de la pseudo-densité } \tilde{\rho}} + \underbrace{\sum_{ij} \frac{\partial E}{\partial \rho_{ij}} \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \tilde{\rho}}}_{\text{Contribution de la matrice d'occupation } \rho_{ij}} \quad (1.61)$$

Ce qui nous donne l'expression suivante pour le pseudo-opérateur Hamiltonien :

$$\tilde{\mathcal{H}} = T + V_{Hxc}[\tilde{\rho} + \hat{\rho}; \tilde{\rho}_c] + V_H[\tilde{\rho}_{Zc}] + \sum_{ij} (|\tilde{\rho}_i\rangle \langle \tilde{\rho}_j|) \quad (1.62)$$

avec :

$$D_{ij} = \hat{D}_{ij} + D_{ij}^1 - \tilde{D}_{ij}^1 \quad (1.63)$$

Les différentes contributions à l'opérateur non-local sont :

- La contribution de la densité de compensation de charge :

$$\hat{D}_{ij} = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \rho_{ij}} = \sum_L \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.64)$$

avec :

$$\tilde{V}_{\text{eff}} = V_H[\tilde{\rho} + \hat{\rho}] + V_H[\tilde{\rho}_{Zc}] + V_{xc}[\tilde{\rho} + \hat{\rho}; \tilde{\rho}_c] \quad (1.65)$$

Une notation simplifiée $L = l, m$ a été employée ici et le sera dans la suite du document.

- La contribution sur site due aux ondes partielles ϕ_i :

$$D_{ij}^1 = \frac{\partial E_1}{\partial \rho_{ij}} = \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^1 | \phi_j \rangle \quad (1.66)$$

avec :

$$V_{\text{eff}}^1 = V_H[\rho_1] + V_H[\rho_{Zc}] + V_{xc}[\rho_1; \rho_c] \quad (1.67)$$

- La contribution sur site due aux pseudo-ondes partielles $\tilde{\phi}_i$:

$$\tilde{D}_{ij}^1 = \frac{\partial \tilde{E}_1}{\partial \rho_{ij}} = \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{V}_{\text{eff}}^1 | \tilde{\phi}_j \rangle + \sum_L \int_{\Omega_a} \tilde{V}_{\text{eff}}^1(\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.68)$$

avec :

$$\tilde{V}_{\text{eff}}^1 = V_H[\tilde{\rho}_1 + \hat{\rho}] + V_H[\tilde{\rho}_{Zc}] + V_{xc}[\tilde{\rho}_1 + \hat{\rho}; \tilde{\rho}_c] \quad (1.69)$$

Le pseudo-Hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ ainsi défini va permettre de calculer les pseudo-fonctions d'onde $\tilde{\psi}_n$ grâce à une équation qui s'obtient à partir de l'équation de Schrödinger.

En introduisant la transformation PAW (éq. 1.45) dans l'équation d'onde de Kohn et Sham :

$$\mathcal{H}\psi_n = \epsilon_n \psi_n \quad (1.70)$$

et la contrainte d'orthogonalité associée :

$$\langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \delta_{nn'} \quad (1.71)$$

nous obtenons l'équation d'onde PAW [44] :

$$\tilde{\mathcal{H}}\tilde{\psi}_n = \epsilon_n \mathcal{S}\tilde{\psi}_n \quad (1.72)$$

et la contrainte d'orthogonalité [44] :

$$\langle \tilde{\psi}_n | \mathcal{S} | \tilde{\psi}_{n'} \rangle = \delta_{nn'} \quad (1.73)$$

où $\tilde{\mathcal{H}}$ est le Hamiltonien défini en 1.62 et \mathcal{S} est l'opérateur de recouvrement qui se calcule avec :

$$\mathcal{S} = T^\dagger T = 1 + \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle \underbrace{(\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle)}_{s_{ij}} \langle \tilde{p}_j| \quad (1.74)$$

La méthode PAW est une extension de l'approche des pseudo-potentiels. Dans l'approximation des cœurs gelés, elle utilise un pseudo-potentiel pour représenter les interactions entre les électrons de valence et les ions (formés par les noyaux et les électrons de cœur).

Une transformation linéaire permet de relier les pseudo-fonctions d'onde auxiliaires aux fonctions d'onde exactes associées. Les pseudo-fonctions d'onde, faciles à manipuler, sont les variables clé du formalisme, tout en garantissant que les propriétés calculées le seront avec la précision des vraies fonctions d'onde.

1.5 Perturbation de la fonctionnelle de la densité dans l’approche PAW

1.5.1 Notations et conventions

Par souci de clarté — pour ne pas trop alourdir des équations déjà chargées — nous adoptons les simplifications suivantes :

- Ne seront traitées, par la suite, que les perturbations ne modifiant pas la base d’ondes partielles PAW ($\phi_i(\mathbf{r})$, $\tilde{\phi}_i(\mathbf{r})$ et $\tilde{p}_i(\mathbf{r})$).
- Les quantités suivantes seront omises :
 - La contribution ion-ion à l’énergie totale
 - Le potentiel extérieur V_{ext}
 - Les occupations électroniques f_n
 - la correction non-linéaire de cœur
- Nous simplifions les notations pour les potentiels locaux : $V_{Hxc}[\tilde{\rho};\hat{\rho}]$ signifiera $V_H[\tilde{\rho}] + V_{xc}[\tilde{\rho} + \hat{\rho}_c]$

1.5.2 Comment appliquer la DFPT dans l’approche PAW ?

La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité étendue dans le formalisme PAW est déjà disponible dans certains codes de structure électronique. Audouze et collaborateurs ont été les premiers à proposer une formulation pour les réponses d’ordre deux [45, 35]. Cette formulation est mise en œuvre dans le code ABINIT pour le calcul de spectres de phonons.

Dans cette section, qui reprend ces travaux, le formalisme de la DFPT dans le cadre de l’approche PAW va être développé.

Pour y parvenir, il convient de suivre une démarche rigoureuse. Cette dernière s’effectue en 4 étapes :

étape 1 : Déterminer les Chaînes de Dépendances reliant explicitement l’énergie totale PAW aux pseudo-fonctions d’onde. Cette étape est nécessaire pour la formulation du problème variationnel reliant les dérivées d’ordre deux de l’énergie aux pseudo-fonctions d’onde (éq. 1.35).

étape 2 : Réécrire le principe variationnel de la DFPT ; il s’agit de minimiser la part de l’énergie au second ordre $E^{(\lambda_1\lambda_1)}$ qui dépend explicitement des pseudo-fonctions d’onde.

étape 3 : Dédire, du principe variationnel, une expression “utilisable” pour la modification au second ordre $E^{(\lambda_1\lambda_1)}$ de l’énergie totale.

étape 4 : Modifier l’équation de Sternheimer, l’adapter au formalisme PAW en tenant compte des nouvelles conditions d’orthonormalisation.

Dans un premier temps, déterminons les chaînes de dépendances reliant le Hamiltonien aux fonctions d’onde. Prenons l’exemple d’un Hamiltonien en pseudo-potential à

norme conservée qui s'écrit dans ce formalisme :

$$\tilde{\mathcal{H}} = \frac{dE}{d\tilde{\rho}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{V}_{\text{eff}} + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle E_i^0 \langle \tilde{p}_i| \quad (1.75)$$

Ce Hamiltonien dépend du potentiel local $\tilde{V}_{\text{eff}} = V_H[\tilde{\rho} + \tilde{\rho}_{Zc}] + V_{xc}[\tilde{\rho} + \tilde{\rho}_c]$ qui, lui-même, dépend de la pseudo-densité de valence $\tilde{\rho}$, directement reliée aux pseudo-fonctions d'onde par : $\tilde{\rho} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_n \rangle$.

Ce que nous pouvons symboliser par :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} = \frac{dE}{d\tilde{\rho}} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{V}_{\text{eff}} + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle E_i^0 \langle \tilde{p}_i| \\ &\Downarrow \\ \tilde{V}_{\text{eff}} &= V_H[\tilde{\rho} + \tilde{\rho}_{Zc}] + V_{xc}[\tilde{\rho} + \tilde{\rho}_c] \\ &\Downarrow \swarrow \\ \tilde{\rho}(\mathbf{r}) &= \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_n \rangle \\ &\swarrow \\ &\tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

En PAW, cette chaîne de dépendances s'écrit :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} = \frac{dE}{d\tilde{\rho}} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{V}_{\text{eff}} + \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle (\hat{D}_{ij} + D_{ij}^1 - \hat{D}_{ij}^1) \langle \tilde{p}_j| \\ &\swarrow \quad \quad \quad \swarrow \\ \tilde{V}_{\text{eff}} = V_H[\tilde{\rho} + \hat{\rho} + \tilde{\rho}_{Zc}] + V_{xc}[\tilde{\rho} + \hat{\rho} + \tilde{\rho}_c] &\quad \quad \quad \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{ijL} \rho_{ij} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) \\ &\swarrow \quad \quad \quad \swarrow \quad \quad \quad \swarrow \\ \tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_n \rangle &\quad \quad \quad \rho_1(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \\ &\swarrow \quad \quad \quad \swarrow \quad \quad \quad \swarrow \\ &\quad \quad \quad \rho_{ij} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle \\ &\swarrow \quad \quad \quad \swarrow \\ &\quad \quad \quad \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Dans le schéma précédent, seule une petite partie des dépendances est détaillée.

1.5.3 Dérivées du Hamiltonien

En utilisant les chaînes de dépendances, nous pouvons écrire le Hamiltonien sous une forme adaptée à l'application du principe variationnel, séparant les termes dépendant explicitement des fonctions d'ondes et les autres.

$$\tilde{\mathcal{H}} = \underbrace{T + V_H[\tilde{\rho}_{Zc}] + \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle D_{ij}^{\psi^{(0)}} \langle \tilde{p}_j|}_{\text{ne dépendant pas des fonctions d'onde}} + \underbrace{V_{Hxc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}] + \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle D_{ij}^{\delta\psi} \langle \tilde{p}_j|}_{\text{dépendant des fonctions d'onde}} \quad (1.76)$$

L'intensité du pseudo-potentiel D_{ij} (éq. 1.63) est divisée en deux contributions. La première ne dépend pas des fonctions d'onde :

$$D_{ij}^{\psi^{(0)}} = \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H[\rho_{Zc}] | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H[\tilde{\rho}_{Zc}] | \tilde{\phi}_j \rangle + \sum_L \int_{\mathbb{R}^3} V_H[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_L \int_{\Omega_a} V_H[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.77)$$

La contribution à D_{ij} dépendant des fonctions d'onde s'exprime :

$$D_{ij}^{\delta\psi} = \langle \phi_i | V_{Hxc}[\rho_1] | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | V_{Hxc}[\tilde{\rho}_1; \hat{\rho}] | \tilde{\phi}_j \rangle + \sum_L \int_{\mathbb{R}^3} V_{Hxc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}](\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_L \int_{\Omega_a} V_{Hxc}[\tilde{\rho}_1; \hat{\rho}](\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.78)$$

En réordonnant les termes, on parvient finalement à l'expression suivante pour la dérivée du Hamiltonien :

$$\begin{array}{l} \tilde{\mathcal{H}}^{(\lambda_1)} = \left. \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\lambda_1} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} + \tilde{V}_{Hxc}^{(\lambda_1)} \\ \left. \begin{array}{l} \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\lambda_1} \Big|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} = T^{(\lambda_1)} + V_H^{(\lambda_1)}[\tilde{\rho}_{Zc}] + \sum_{ij} D_{ij}(|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|)^{(\lambda_1)} \\ + \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} (V_{Hxc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}] + V_H[\tilde{\rho}_{Zc}]) (Q_{ij}^L)^{(\lambda_1)} \right) (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \\ + \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} V_H^{(\lambda_1)}[\tilde{\rho}_{Zc}] Q_{ij}^L \right) (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \tilde{V}_{Hxc}^{(\lambda_1)} = V_{Hxc}^{(\lambda_1)}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}] \\ + \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} V_{Hxc}^{(\lambda_1)}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}] Q_{ij}^L \right) (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \\ + \sum_{ij,L} \left(\int_{\Omega} V_{Hxc}^{(\lambda_1)}[\rho_1] Q_{ij}^L \phi_i \phi_j \right) (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \\ - \sum_{ij,L} \left(\int_{\Omega} V_{Hxc}^{(\lambda_1)}[\tilde{\rho}_1; \hat{\rho}] Q_{ij}^L \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \right) (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \end{array} \right\} \end{array} \quad (1.79)$$

Les dérivées des projecteurs pour les différentes perturbations sont présentées en annexe.

Dans l'expression précédente, il n'y a aucune contribution des intégrales sur sites \int_{Ω_a} des régions d'augmentation, car elles ne sont pas modifiées par le mouvement des atomes. Toutes les perturbations considérées dans cette thèse — exceptée la perturbation du champ électrique — modifient les positions atomiques ou se ramènent à des déplacements atomiques. Cependant dans la formule précédente, on considère que la dérivée du potentiel d'échange et corrélation est une fonction auto-cohérente sans terme constant ; cette supposition ne sera pas vraie dans le cas de la réponse à une déformation.

Concernant la dérivation au second ordre du Hamiltonien, on procède de manière analogue et on obtient :

$$\tilde{\mathcal{H}}^{(\lambda_1 \lambda_2)} = \frac{1}{2} \left(\tilde{\mathcal{H}}'^{(\lambda_1 \lambda_2)} + \tilde{\mathcal{H}}'^{(\lambda_2 \lambda_1)} \right) \quad (1.80)$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}'^{(\lambda_1 \lambda_2)} &= \frac{1}{2} \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}'}{d\lambda_1 d\lambda_2} \Big|_{\tilde{\psi}_n^0} + \tilde{V}'_{Hxc}^{(\lambda_1 \lambda_2)} \\ &\begin{array}{l} \swarrow \\ \searrow \end{array} \\ \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}'}{d\lambda_1 d\lambda_2} \Big|_{\tilde{\psi}_n^0} &= T^{(\lambda_1 \lambda_2)} + V_H^{(\lambda_1 \lambda_2)}[\tilde{\rho}_{Zc}] + \sum_{ij} D_{ij}(|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|)^{(\lambda_1 \lambda_2)} \\ &+ \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} (V_{Hxc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}] + V_H[\tilde{\rho}_{Zc}](Q_{ij}^L)^{(\lambda_1 \lambda_2)}) (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right) \\ &+ \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} (V_{Hxc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}] + V_H[\tilde{\rho}_{Zc}](Q_{ij}^L)^{(\lambda_1)}) (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right)^{(\lambda_2)} \\ &+ \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} V_H^{(\lambda_1 \lambda_2)}[\tilde{\rho}_{Zc}] Q_{ij}^L (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right) \\ &+ \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} V_H^{(\lambda_1)}[\tilde{\rho}_{Zc}] Q_{ij}^L (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right)^{(\lambda_2)} \\ &+ \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} V_H^{(\lambda_1)}[\tilde{\rho}_{Zc}](Q_{ij}^L)^{(\lambda_2)} (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right) \\ \tilde{V}'_{Hxc}^{(\lambda_1 \lambda_2)} &= V_{Hxc}^{(\lambda_1 \lambda_2)}[\tilde{\rho} + \hat{\rho}] \\ &+ \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} V_{Hxc}^{(\lambda_1 \lambda_2)}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}] Q_{ij}^L (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right) \\ &+ \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} V_{Hxc}^{(\lambda_1)}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}](Q_{ij}^L)^{(\lambda_2)} (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right) \\ &+ \sum_{ij,L} \left(\int_{\mathbb{R}^3} V_{Hxc}^{(\lambda_1)}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}] Q_{ij}^L (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right)^{(\lambda_2)} \\ &+ \sum_{ij,L} \left(\int_{\Omega} V_{Hxc}^{(\lambda_1 \lambda_2)}[\rho_1] Q_{ij}^L \phi_i \phi_j (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right) \\ &- \sum_{ij,L} \left(\int_{\Omega} V_{Hxc}^{(\lambda_1 \lambda_2)}[\tilde{\rho}_1; \hat{\rho}] Q_{ij}^L \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right) \\ &+ \sum_{ij,L} \left(\int_{\Omega} V_{Hxc}^{(\lambda_1)}[\rho_1] Q_{ij}^L \phi_i \phi_j (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right)^{(\lambda_2)} \\ &- \sum_{ij,L} \left(\int_{\Omega} V_{Hxc}^{(\lambda_1)}[\tilde{\rho}_1; \hat{\rho}] Q_{ij}^L \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j (|\tilde{p}_i\rangle\langle\tilde{p}_j|) \right)^{(\lambda_2)} \end{array} \quad (1.81)$$

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, seule la partie $\frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}'}{d\lambda_1 d\lambda_2} \Big|_{\tilde{\psi}_n^0}$ sera utile au calcul.

1.5.4 Dérivées de l'énergie, formulations variationnelle et non variationnelle

Pour obtenir les dérivées de l'énergie, nous appliquons le principe du théorème 2n+1 (avec n=0,1), en utilisant les expressions des dérivées du Hamiltonien décrites précédemment.

L'équation (1.29) donne une formulation générale de la dérivée première de l'énergie. En y incorporant la condition d'orthogonalité des fonctions d'onde qui fait apparaître un opérateur de recouvrement \mathcal{S} , nous obtenons :

$$E^{(\lambda_1)} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | \left. \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\lambda_1} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \epsilon_n \mathcal{S}^{(\lambda_1)} | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (1.82)$$

Avec :

$$\mathcal{S}^{(\lambda_1)} = \sum_{ij} s_{ij} (|\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|)^{(\lambda_1)} \quad (1.83)$$

En détaillant le Hamiltonien au premier ordre, tel que décrit dans la section précédente :

$$\begin{aligned} E^{(\lambda_1)} = & \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | T^{(\lambda_1)} | \tilde{\psi}_n \rangle + \int \left. \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\lambda_1} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} (\tilde{\rho} + \hat{\rho})(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \sum_{n,ij} (D_{ij} - \epsilon_n s_{ij}) \langle \tilde{\psi}_n | (|\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|)^{(\lambda_1)} | \tilde{\psi}_n \rangle \\ & + \sum_{ij,L} \rho_{ij} \left(\int_{\mathbb{R}^3} (V_{Hxc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}](\mathbf{r}) + V_H[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r})) (Q_{ij}^L(\mathbf{r}))^{(\lambda_1)} d\mathbf{r} \right) \\ & + \sum_{ij,L} \rho_{ij} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \left. \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\lambda_1} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \end{aligned} \quad (1.84)$$

Pour obtenir une expression de la dérivée seconde de l'énergie, il faut exprimer le problème variationnel de la DFPT à l'ordre deux (éq. 1.30) en y intégrant la condition d'orthogonalité. Par souci de clarté, nous choisissons de regrouper les différents termes de cette dérivée seconde en trois contributions :

$$E_{var}^{(\lambda_1 \lambda_2)} = E_{\tilde{\psi}_n^{(0)}}^{(\lambda_1 \lambda_2)} + E_{var, \delta \tilde{\psi}_n}^{(\lambda_1 \lambda_2)} + E_{var, Hxc}^{(\lambda_1 \lambda_2)} \quad (1.85)$$

- Une contribution indépendante des variations des fonctions d'onde :

$$E_{\tilde{\psi}_n^{(0)}}^{(\lambda_1 \lambda_2)} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | \left. \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}}{d\lambda_1 d\lambda_2} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \epsilon_n \mathcal{S}^{(\lambda_1 \lambda_2)} | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle \quad (1.86)$$

- Une contribution due à la variation explicite des fonctions d'onde :

$$E_{var, \delta \tilde{\psi}_n}^{(\lambda_1 \lambda_2)} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} | \tilde{\mathcal{H}}^{(0)} - \epsilon_n \mathcal{S}^{(0)} | \tilde{\psi}_n^{(\lambda_2)} \rangle + \langle \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} | \left. \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\lambda_2} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \epsilon_n \mathcal{S}^{(\lambda_2)} | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle + cc \quad (1.87)$$

- Une contribution due à la variation du potentiel de Hartree et d'échange-corrélation, dans laquelle des termes sur site apparaissent, spécifiques à l'approche PAW :

$$\begin{aligned}
 E_{var,Hxc}^{(\lambda_1\lambda_2)} &= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho};\hat{\rho}]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}^{(\lambda_1)}(\mathbf{r})) (\tilde{\rho}^{(\lambda_2)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}^{(\lambda_2)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\
 &+ \sum_a \left[\int_{\Omega_a} \frac{\partial V_{Hxc}[\rho_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \rho_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \rho_1^{(\lambda_2)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right. \\
 &\left. - \int_{\Omega_a} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho}_1;\hat{\rho}_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r})) (\tilde{\rho}_1^{(\lambda_2)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_1^{(\lambda_2)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \right]
 \end{aligned} \tag{1.88}$$

Les différentes dérivées du Hamiltonien sont directement reprises des équations (1.79) et (1.81).

En réordonnant judicieusement les termes — par exemple en faisant apparaître la matrice d'occupation ρ_{ij} —, il est possible d'obtenir une expression variationnelle détaillée de la dérivée seconde de l'énergie $E_{var}^{(\lambda_1\lambda_2)}$. Cette formulation variationnelle, utilisée avec $\lambda_1 = \lambda_2$, va permettre la résolution de l'équation de Sternheimer et donc l'obtention des dérivées des fonctions d'onde dans l'approche PAW.

Comme expliqué dans la section 1.3.4, une expression non variationnelle $E_{nonvar}^{(\lambda_1\lambda_2)}$ est utilisée pour la détermination des dérivées mixtes $E^{(\lambda_1\lambda_2)}$. Elle s'obtient en figeant l'une des deux directions (λ_1 ou λ_2) et donc en éliminant toute contribution $\psi_n^{(\lambda_2)}$ dans la formule variationnelle.

Dans le cas de l'approche PAW cependant, il faut conserver les variations du recouvrement entre fonctions d'onde, car ces dernières sont une conséquence directe de la variation de géométrie. Il est donc utile d'introduire les objets suivants :

- La variation de la fonction d'onde due uniquement à la variation de l'opérateur de recouvrement \mathcal{S} :

$$\delta \tilde{\psi}_n^{(\lambda_2)} = \sum_{n'} \langle \tilde{\psi}_{n'}^{(0)} | \mathcal{S}^{(\lambda_2)} | \tilde{\psi}_{n'}^{(0)} \rangle \tilde{\psi}_n^{(0)} \tag{1.89}$$

- Les densités électroniques dues à cette variation (notées $\delta \rho^{(\lambda)}$). Par exemple :

$$\delta \tilde{\rho}^{(\lambda_2)} = \sum_n \left(\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | \delta \tilde{\psi}_n^{(\lambda_2)} \rangle + cc \right) \tag{1.90}$$

Là encore, nous décidons d'exprimer la dérivée de l'énergie en trois contributions :

$$E_{nonvar}^{(\lambda_1\lambda_2)} = E_{\tilde{\psi}_n^{(0)}}^{(\lambda_1\lambda_2)} + E_{nonvar,\delta\tilde{\psi}_n}^{(\lambda_1\lambda_2)} + E_{nonvar,Hxc}^{(\lambda_1\lambda_2)} \tag{1.91}$$

- Une contribution indépendante des variations des fonctions d'onde identique à celle de la formulation variationnelle (éq. 1.86).
- Une contribution due à la variation explicite des fonctions d'onde :

$$\begin{aligned}
 E_{nonvar,\delta\tilde{\psi}_n}^{(\lambda_1\lambda_2)} &= \sum_n \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} \left| \tilde{\mathcal{H}}^{(0)} - \epsilon_n \mathcal{S}^{(0)} \right| - \frac{1}{2} \delta \tilde{\psi}_n^{(\lambda_2)} \right\rangle + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\lambda_2} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \epsilon_n \mathcal{S}^{(\lambda_1)} \right| - \frac{1}{2} \delta \tilde{\psi}_n^{(\lambda_2)} \right\rangle \\
 &+ \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} \left| \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\lambda_2} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \epsilon_n \mathcal{S}^{(\lambda_2)} \right| \tilde{\psi}_n^{(0)} \right\rangle + cc
 \end{aligned} \tag{1.92}$$

- Une contribution due à la variation du potentiel de Hartree et d'échange-corrélation :

$$\begin{aligned}
 E_{nonvar,Hxc}^{(\lambda_1,\lambda_2)} = & \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho};\hat{\rho}]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}^{(\lambda_1)}(\mathbf{r})) (\delta \tilde{\rho}^{(\lambda_2)}(\mathbf{r}) + \delta \hat{\rho}^{(\lambda_2)}(\mathbf{r})) \\
 & + \sum_{\mathbf{R}} \left[\int_{\Omega_a} \frac{\partial V_{Hxc}[\rho_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \rho_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \delta \rho_1^{(\lambda_2)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right. \\
 & \left. - \int_{\Omega_a} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho}_1;\hat{\rho}_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r})) (\delta \tilde{\rho}_1^{(\lambda_2)}(\mathbf{r}) + \delta \hat{\rho}_1^{(\lambda_2)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \right]
 \end{aligned} \tag{1.93}$$

1.5.5 Équation de Sternheimer généralisée

Nous l'avons vu dans le chapitre sur la DFPT : la minimisation du problème variationnel à l'ordre un permet d'obtenir la dérivée de la pseudo-fonction d'onde $\tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)}$. Cette minimisation s'effectue en résolvant l'équation de Sternheimer obtenue par dérivation de l'équation de Schrödinger et de la condition d'orthogonalité des fonctions d'onde.

Dans l'approche PAW, l'équation de Sternheimer doit être adaptée à la nouvelle condition d'orthogonalité, ce qui est fait en appliquant la procédure suivante :

Dériver l'équation d'onde (équation de Schrödinger) au premier ordre,

Projeter l'équation perpendiculairement au sous-espace des pseudo-fonctions d'ondes non perturbées (en tenant compte du recouvrement entre les pseudo-fonctions d'onde),

Choisir une JAUGE pour $\tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)}$ (car il y a plusieurs solutions possibles satisfaisant la condition d'orthogonalité) ; nous choisissons ici la jauge dite "jauge de transport parallèle" [35] :

$$\langle \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} | \mathcal{S}^{(0)} | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | \mathcal{S}^{(\lambda_1)} | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle \tag{1.94}$$

Nous obtenons finalement l'équation de Sternheimer dans l'approche PAW [35] :

$$P_c^* (\tilde{\mathcal{H}}^{(0)} - \epsilon_n \mathcal{S}^{(0)}) P_c | \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} \rangle = -P_c^* (\tilde{\mathcal{H}}^{(\lambda_1)} - \epsilon_n \mathcal{S}^{(\lambda_1)}) | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle \tag{1.95}$$

où P_c et P_c^* sont des projecteurs définis par :

$$P_c = 1 - \sum_n | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle \langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | \mathcal{S}^{(0)} \tag{1.96}$$

et

$$P_c^* = 1 - \sum_n \mathcal{S}^{(0)} | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle \langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | \tag{1.97}$$

1.5.6 Dérivées des densités

L'approche PAW fait apparaître plusieurs densités électroniques (éq. 1.48-1.50), chacune d'entre elles étant exprimée dans l'une des bases utilisées dans le formalisme. La variation au premier ordre de ces densités s'obtient en considérant que les fonctions de base ne sont pas modifiées par la perturbation. C'est le cas notamment pour les ondes

planes ainsi que les bases d'ondes partielles. Ces dernières se déplaçant avec les atomes n'ont pas de dérivée explicite pour les perturbations considérées dans ce manuscrit.

La pseudo-densité de charge exprimée sur la base d'ondes planes se dérive de la manière suivante :

$$\tilde{\rho}^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) = \sum_n \left(\tilde{\psi}_n^{*(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_n^{(0)}(\mathbf{r}) + \tilde{\psi}_n^{*(0)}(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \right) \quad (1.98)$$

De même, les dérivées des différentes densités sur site s'expriment :

$$\rho_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij}^{(\lambda_1)} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.99)$$

$$\tilde{\rho}_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij}^{(\lambda_1)} \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) \quad (1.100)$$

$$\tilde{\rho}^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) = \sum_{ijL} \rho_{ij}^{(\lambda_1)} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) + \rho_{ij}(Q_{ij}^L)^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \quad (1.101)$$

Toutes ces expressions utilisent la dérivée des matrices d'occupation :

$$\rho_{ij}^{(\lambda_1)} = \sum_n \left(\langle \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} \rangle + \langle \tilde{\psi}_n | (|\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|)^{(\lambda_1)} | \tilde{\psi}_n \rangle \right) \quad (1.102)$$

Les moments de la densité de compensation de charge $Q_{ij}^L(\mathbf{r})$ (éq. 1.53) se dérivent également sans difficulté car ils ne dépendent pas des fonctions d'onde :

$$(Q_{ij}^L)^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) = q_{ij}^l \left[\underbrace{\frac{dg_l}{dr} (|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|) Y_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_a}) \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} + g_l (|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|) \frac{dY_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_a})}{d\mathbf{r}}}_{\frac{\partial(g_l (|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|) Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a))}{\partial(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)}} \right] \cdot \frac{d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)}{d\lambda_1} \quad (1.103)$$

avec $L = lm$

Selon la perturbation, la dérivée du vecteur $\mathbf{r} - \mathbf{R}_a$ à une expression différente (nulle si il s'agit du champ électrique).

Dans l'approche PAW, les équations de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité doivent être modifiées notamment pour prendre en compte les nombreuses chaînes de dépendance entre le Hamiltonien et les pseudo-fonctions d'onde, ainsi que la non orthogonalité des fonctions d'onde. Les variations de l'énergie totale et du Hamiltonien font apparaître plusieurs termes additionnels :

- des contributions liées aux termes "sur site" spécifiques à l'approche PAW.
- des contributions liées à la non orthogonalité des pseudo-fonctions d'onde (opérateur de recouvrement S)
- des contributions liées à la densité de compensation de charge

Une équation de Sternheimer généralisée est à résoudre pour déterminer les dérivées au premier ordre des pseudo-fonctions d'onde.

1.6 Réponse à la déformation

1.6.1 Élasticité

Considérons un cristal quelconque. Si on le soumet à une faible contrainte, celui-ci va se déformer. Si la contrainte est supprimée, il va revenir à son état initial. C'est ce que l'on appelle l'élasticité d'un matériau. En revanche, si la déformation est trop importante, le matériau se rompt ou continue à se déformer de manière irréversible. Dans le régime élastique, si la déformation est assez petite, le matériau va répondre de manière linéaire par rapport à la contrainte. C'est dans ce régime que nous allons nous placer. La loi de Hooke permet de relier les tenseurs des contraintes σ_{ij} et des déformations ε_{kl} grâce à un tenseur que l'on appelle tenseur de raideur ou tenseur des constantes élastiques défini tel que :

$$\sigma_{ij} = \mathbb{C}_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (1.104)$$

Ce dernier permet de caractériser le comportement (d'un point de vue élastique) d'un solide vis-à-vis d'une déformation. Le tenseur des contraintes permet de décrire les contraintes auxquelles le solide est soumis. Plus précisément, une contrainte va représenter la force qui s'exerce par unité de surface et s'exprime :

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \begin{array}{l} \leftarrow \text{Composantes tangentielles} \\ \leftarrow \text{Composantes normales} \end{array}$$

Ce tenseur, appelé tenseur de Cauchy, représente la contrainte mécanique qui s'applique sur le solide. Il permet notamment de calculer la pression isostatique :

$$P = -\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \quad (1.105)$$

En raison des symétries, les tenseurs de déformations et contraintes se réduisent à des vecteurs colonnes (6×1) et le tenseur de raideur à un tenseur de rang 6. Dans ce cas, la notation utilisée est celle de Voigt $xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, yz \rightarrow 4, xz \rightarrow 5, xy \rightarrow 6$. , on obtient donc :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (1.106)$$

Dans le cas d'un solide cubique, par exemple, les symétries sont nombreuses et certaines

constantes élastiques sont nulles. Le tenseur de raideur va donc s'écrire :

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (1.107)$$

Nous avons vu dans le chapitre précédent (sec. 1.3) que le tenseur des constantes élastiques peut se calculer à partir des dérivées secondes de l'énergie. Afin de calculer ce tenseur à partir des premiers principes en intégrant la contribution électronique, la méthode analytique que nous allons utiliser est la DFPT . Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes basées sur les différences finies, qui, elles, nécessitent de déformer manuellement le système.

Sur des systèmes simples, il sera néanmoins utile de comparer les deux méthodes de calculs de dérivées : la méthode analytique (DFPT) et la méthode numérique (différences finies) basée sur de petites déformations. Le calcul qui suit est présenté à titre d'exemple.

Dans le domaine élastique, pour accéder aux constantes élastiques grâce aux différences finies, nous effectuons plusieurs calculs d'énergie dans lesquels nous appliquons une petite déformation δ sur la cellule et ce pour plusieurs valeurs de δ :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.108)$$

Dans ce cas, l'équation 1.106 va s'écrire :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{cases} \sigma_1 = (C_{11})\delta \\ \sigma_2 = (C_{21})\delta \\ \sigma_3 = (C_{31})\delta \\ \sigma_4 = (C_{41})\delta \\ \sigma_5 = (C_{51})\delta \\ \sigma_6 = (C_{61})\delta \end{cases} \quad (1.109)$$

Pour un calcul de dérivées centrées en zéro, il faut au minimum deux déformations à $\pm\delta$. C_{11} s'obtient donc de la manière suivante :

$$C_{11} = \frac{\sigma_1(+\delta) - \sigma_1(-\delta)}{2\delta} + o(\delta^3) \quad (1.110)$$

Cette manipulation permet de calculer six constantes élastiques à partir des contraintes σ_i et de la déformation ε_j considérée ; d'autres déformations ε sont nécessaires pour calculer les autres colonnes du tenseur élastique.

D'un point de vue numérique, la formule présentée ici utilise un schéma simple basé sur deux points. Il est possible d'utiliser des schémas plus élaborés en appliquant un plus grand nombre de déformations.

Les calculs par différences finies sont simples à mettre en œuvre, mais deviennent rapidement coûteux car, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, sur les systèmes multi-atomiques, il est indispensable de relaxer le système à chaque déformation. De plus, le paramètre δ introduisant des instabilités numériques, il est nécessaire de l'ajuster à chaque système pour rester dans le domaine élastique. C'est pour ces raisons que cette méthode numérique ne sera utilisée dans ce projet que sur des systèmes simples afin de vérifier le formalisme développé.

1.6.2 Quantités relaxées

Le développement de Taylor de l'énergie en fonction des différentes perturbations (éq. 1.20) fait apparaître toutes les réponses d'un système suite à ces perturbations. Chaque dérivée partielle de l'énergie est directement reliée à l'une de ces réponses. Pour prendre en compte analytiquement la réponse complète suite à une perturbation — donc la dérivée totale de l'énergie —, il va être nécessaire de prendre en compte plusieurs réponses partielles généralement mixtes.

Dans le cas du calcul des constantes élastiques, la dérivée seconde par rapport à deux déformations $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}}$ permet de déterminer le tenseur dit "à atomes fixes". Or, suite à une déformation, les atomes vont se relaxer. Pour prendre cette relaxation en compte, il est nécessaire de calculer les coefficients de couplage qui relient les forces aux déformations internes, obtenus à partir des dérivées partielles mixtes $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}}$. Ces dérivées par rapport à une déformation et à un déplacement atomique peuvent être obtenues comme la réponse des forces à une déformation ou la réponse des contraintes à un déplacement atomique.

Un raisonnement analogue peut être mené pour chaque fonction de réponse ; nous considérons ici les réponses à une déformation et au champ électrique qui contiennent une contribution de la relaxation atomique.

Généralement, les propriétés de réponse statique d'intérêt — c'est à dire celles que l'on peut mesurer expérimentalement — ne contiennent que la contribution de la relaxation des coordonnées atomiques. La déformation et le champ électrique sont dans les conditions expérimentales des quantités contrôlées.

Pour calculer les quantités dites "relaxées" notées \tilde{E} , exprimons l'énergie, fonction de différents paramètres (positions atomiques, déformations, champ électrique), qui est minimale par rapport aux seules positions atomiques [46] :

$$\tilde{E}(\varepsilon_{\alpha\beta}, \mathcal{E}_j) = \min_{\{\tau_{ai}\}} E(\tau_{ai}, \varepsilon_{\alpha\beta}, \mathcal{E}_j) \quad (1.111)$$

Le système étant supposé complètement relaxé, les forces qui s'exercent sur lui $\left(\frac{\partial E}{\partial \tau_{ai}}\right)$, les contraintes $\left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}\right)$ et la polarisation $\left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}_j}\right)$ doivent être nulles. Le problème de minimisation 1.111 exprimé à l'ordre deux devient donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} \varepsilon_{\alpha\beta} + \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{ai} \partial \tau_{bj}} \tau_{bj} + \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_j \partial \tau_{ai}} \mathcal{E}_j = 0 \\ - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 \tau_{ai} \tau_{bj}} \right)^{(-1)} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} \varepsilon_{\alpha\beta} + \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_j \partial \tau_{ai}} \mathcal{E}_j \right] = \tau_{bj} \end{aligned} \quad (1.112)$$

Ce qui nous donne au final :

$$\tilde{E}(\tau_{ai}, \mathcal{E}_j) = \frac{1}{2} \tau_{ai} \tau_{bj} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \tau_{ai} \partial \tau_{bj}} + \frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial^2 \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta}} + \frac{1}{2} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \mathcal{E}_j \partial \mathcal{E}_k} + 0(\lambda^3) \quad (1.113)$$

avec :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\beta}} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\beta}} - \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{bj}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{bj} \partial \tau_{ai}} \right)^{-1} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\beta} \partial \tau_{ai}} \\ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \mathcal{E}_j \partial \mathcal{E}_k} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_j \partial \mathcal{E}_k} - \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_j \partial \tau_{bj}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{bj} \partial \tau_{ai}} \right)^{-1} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_k \partial \tau_{ai}} \\ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \mathcal{E}_j} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \mathcal{E}_j} - \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{bj}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{bj} \partial \tau_{ai}} \right)^{-1} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_j \partial \tau_{ai}} \end{aligned} \quad (1.114)$$

Les trois formules précédentes permettent donc d'obtenir les quantités relaxées suivantes (à contraintes et champ électrique contrôlé) : le tenseur élastique noté \tilde{C}_{ij} , le tenseur diélectrique $\tilde{\chi}_{jk}$ et le tenseur piézoélectrique \tilde{e}_{ja} . Elles dépendent des tenseurs non relaxés associés (C_{ij} , χ_{jk} et e_{ja}), ainsi que la matrice dynamique, $K_{a_i b_j}$, les coefficients de couplage force-déformation $\Lambda_{\alpha a_i}$ et les charges effectives $Z_{j a_i}$:

$$\begin{cases} \tilde{C}_{ij} = C_{ij} - \Lambda_{i a_i} \left(K_{a_i b_j} \right)^{-1} \Lambda_{j b_j} \\ \tilde{\chi}_{jk} = \chi_{jk} - Z_{j a_i} \left(K_{a_i b_j} \right)^{-1} Z_{k b_j} \\ \tilde{e}_{aj} = e_{aj} - Z_{a a_i} \left(K_{a_i b_j} \right)^{-1} \Lambda_{j b_j} \end{cases} \quad (1.115)$$

Ces formules font apparaître toutes les dérivées secondes de l'énergie que nous calculons dans le cadre de ce projet.

1.6.3 Formulation du tenseur métrique

Le calcul analytique des dérivées par rapport à une déformation $\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}$ peut devenir relativement complexe si l'on représente toutes les quantités du système dans un repère cartésien. En effet, la déformation engendre une modification des paramètres du réseau et donc, modifie les coordonnées atomiques.

Une solution élégante pour résoudre analytiquement ce problème est la formulation

du tenseur métrique introduite par Hamann et collaborateurs [36]. Cette formulation a été utilisée pour l'implémentation du tenseur élastique dans ABINIT en pseudo-potential à norme conservée. Elle repose sur le fait que chaque réseau, déformé ou non, est un cube unité en coordonnées réduites. Pour passer d'une représentation à l'autre, il suffit d'exprimer les quantités en fonction de leurs coordonnées réduites et des vecteurs primitifs du système.

Pour commencer, considérons les vecteurs primitifs de l'espace direct \mathbf{R}_α^P , ainsi que les vecteurs de l'espace réciproque \mathbf{G}_α^P . Ils sont reliés par :

$$\sum_{\alpha} R_{\alpha i}^P G_{\alpha j}^P = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.116)$$

avec $\alpha = 1, 2, 3$ et $ij = x, y, z$

Les coordonnées des vecteurs de l'espace réel \mathbf{X} et de l'espace réciproque \mathbf{K} peuvent s'exprimer en fonction de leurs équivalents en coordonnées réduites ($\tilde{\mathbf{X}}$ et $\tilde{\mathbf{K}}$) et des vecteurs primitifs :

$$X_{\alpha} = \sum_i R_{\alpha i}^P \tilde{X}_i \quad \text{et} \quad K_{\alpha} = \sum_i G_{\alpha i}^P \tilde{K}_i \quad (1.117)$$

Dans cette formulation, les dérivées par rapport à une déformation n'agissent que sur les vecteurs primitifs. Les dérivées de tout vecteur dans l'espace réel ou réciproque se déduisent par les formules suivantes [36] :

$$\frac{\partial X_{\gamma}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \delta_{\alpha\gamma} X_{\beta} \quad \text{et} \quad \frac{\partial K_{\gamma}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = -\delta_{\alpha\gamma} K_{\beta} \quad (1.118)$$

L'énergie, dans le formalisme DFT, s'exprime en utilisant uniquement des produits scalaires et le volume de la cellule unité Ω . Aucun vecteur n'y apparaît sans être multiplié par un autre. En fonction des coordonnées réduites, un produit scalaire va s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned} \mathbf{X}' \cdot \mathbf{X} &= \sum_{ij} R_{\alpha i}^P \tilde{X}'_i R_{\alpha j}^P \tilde{X}_j \\ &= \sum_{ij} \Xi_{ij} \tilde{X}'_i \tilde{X}_j \end{aligned} \quad (1.119)$$

Dans cette formulation apparaît le tenseur métrique Ξ_{ij} ; il s'exprime en fonction des vecteurs primitifs de l'espace :

$$\Xi_{ij} = \sum_{\alpha} R_{\alpha i}^P R_{\alpha j}^P \quad (1.120)$$

Un raisonnement analogue s'applique dans l'espace réciproque. Tout produit scalaire va s'y exprimer en fonction du tenseur métrique de l'espace réciproque :

$$\Upsilon_{ij} = \sum_{\alpha} G_{\alpha i}^P G_{\alpha j}^P \quad (1.121)$$

Le volume de la cellule unité s'exprime aussi à l'aide d'un tenseur métrique :

$$\Omega = \left(\det[\Xi_{ij}] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.122)$$

Les dérivées par rapport à une déformation n'auront donc d'impact que sur les tenseurs métriques qui sont donc les seules quantités à dériver.

Les expressions des dérivées à l'ordre un des tenseurs métriques par rapport à une déformation sont les suivantes :

$$\frac{\partial \Xi_{ij}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \Xi_{ij}^{(\alpha\beta)} = R_{\alpha i}^P R_{\beta j}^P + R_{\beta i}^P R_{\alpha j}^P \quad (1.123)$$

$$\frac{\partial \Upsilon_{ij}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} = -G_{\alpha i}^P G_{\beta j}^P - G_{\beta i}^P G_{\alpha j}^P \quad (1.124)$$

Les dérivées secondes sont, quant à elles, à peine plus complexes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Xi_{ij}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta} \partial \epsilon_{\gamma\delta}} = \Xi_{ij}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} &= \delta_{\alpha\gamma} (R_{\beta i}^P R_{\delta j}^P + R_{\delta i}^P R_{\beta j}^P) + \delta_{\beta\gamma} (R_{\alpha i}^P R_{\delta j}^P + R_{\delta i}^P R_{\alpha j}^P) \\ &+ \delta_{\alpha\delta} (R_{\beta i}^P R_{\gamma j}^P + R_{\gamma i}^P R_{\beta j}^P) + \delta_{\beta\delta} (R_{\alpha i}^P R_{\gamma j}^P + R_{\gamma i}^P R_{\alpha j}^P) \end{aligned} \quad (1.125)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Upsilon_{ij}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta} \partial \epsilon_{\gamma\delta}} = \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} &= \delta_{\alpha\gamma} (G_{\beta i}^P G_{\delta j}^P + G_{\delta i}^P G_{\beta j}^P) + \delta_{\beta\gamma} (G_{\alpha i}^P G_{\delta j}^P + G_{\delta i}^P G_{\alpha j}^P) \\ &+ \delta_{\alpha\delta} (G_{\beta i}^P G_{\gamma j}^P + G_{\gamma i}^P G_{\beta j}^P) + \delta_{\beta\delta} (G_{\alpha i}^P G_{\gamma j}^P + G_{\gamma i}^P G_{\alpha j}^P) \end{aligned} \quad (1.126)$$

Dans les formules précédentes, nous avons introduit la formulation $X^{(\alpha\beta)}$ pour noter la dérivée par rapport à une déformation, notation déjà introduite dans le formalisme DFPT.

A l'aide de ces dérivées — et uniquement avec elles — on peut calculer les dérivées des produits scalaires :

$$\frac{\partial (\mathbf{X}' \cdot \mathbf{X})}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \sum_{ij} \Xi_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{X}'_i \tilde{X}_j \quad (1.127)$$

$$\frac{\partial |\mathbf{X}|}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2|\mathbf{X}|} \sum_{ij} \Xi_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{X}'_i \tilde{X}_j \quad (1.128)$$

Et de manière identique pour la dérivée seconde :

$$\frac{\partial^2 (\mathbf{X}' \cdot \mathbf{X})}{\partial \epsilon_{\alpha\beta} \partial \epsilon_{\gamma\delta}} = \sum_{ij} \Xi_{ij}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} \tilde{X}'_i \tilde{X}'_j \quad (1.129)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 |\mathbf{X}|}{\partial \epsilon_{\alpha\beta} \partial \epsilon_{\gamma\delta}} &= -\frac{1}{4|\mathbf{X}|^3} \sum_{ij} \Xi_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{X}'_i \tilde{X}'_j \sum_{kl} \Xi_{ij}^{(\gamma\delta)} \tilde{X}_k \tilde{X}_l \\ &+ \frac{1}{2|\mathbf{X}|} \sum_{ij} \Xi_{ij}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} \tilde{X}'_i \tilde{X}'_j \end{aligned} \quad (1.130)$$

Les deux équations précédentes ont des formes équivalentes dans l'espace réciproque.

Comme nous l'avons vu dans la section précédente 1.6.1, le calcul des constantes élas-

tiques par DFPT requiert également la dérivée seconde par rapport à une déformation et à un déplacement atomique (coefficients de couplage interne). Là encore, seules les dérivées du tenseur métrique interviennent :

$$\frac{\partial^2 |\mathbf{X}|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tilde{X}_i} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \left(\frac{\partial |\mathbf{X}|}{\partial \tilde{X}_i} \right) = \sum_j \left[\frac{\Xi_{ij}^{(\alpha\beta)}}{|\mathbf{X}|} + \frac{1}{|\mathbf{X}|^3} \frac{\partial |\mathbf{X}|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \Xi_{ij} \right] \tilde{X}_j \quad (1.131)$$

Une dérivation par rapport à une déformation implique une modification du volume qu'il faut alors prendre en compte. La dérivée du volume s'exprime d'une manière très simple :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \delta_{\alpha\beta} \Omega \quad (1.132)$$

Cette dérivée sera principalement utilisée dans le calcul de sommation et d'intégration :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \left[\frac{\Omega}{N} \sum_i f_i \right] &= \frac{\Omega}{N} \sum_i \frac{df_i}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} + \frac{1}{N} \frac{d\Omega}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \sum_i f_i \\ &= \left[\frac{\Omega}{N} \sum_i \frac{df_i}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right] + \delta_{\alpha\beta} \left[\frac{\Omega}{N} \sum_i f_i \right] \end{aligned} \quad (1.133)$$

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \left[\int_{\mathbb{R}} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = \int_{\mathbb{R}} \frac{df(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} d\mathbf{r} + \delta_{\alpha\beta} \int_{\mathbb{R}} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.134)$$

On remarque qu'un terme supplémentaire est à prendre en compte. Ceci est exclusivement dû à la métrique du système.

La densité électronique contient, elle aussi, une contribution due à la variation du volume. Le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes permet d'exprimer explicitement cette dépendance :

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \psi_n(\mathbf{G}) \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \quad (1.135)$$

En introduisant ce développement dans l'expression de la densité électronique,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \psi_n(\mathbf{G}) \psi_n^*(\mathbf{G}') e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \quad (1.136)$$

Un facteur normalisation $(\Omega)^{-1}$ est mis en évidence, la dérivée de la densité par rapport à une déformation contient donc un terme additionnel :

$$\frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} = \rho^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) - \delta_{\alpha\beta} \rho(\mathbf{r}) \quad (1.137)$$

Dans les notations habituelles, utilisées dans la littérature, $\rho^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r})$ ne contient pas la

contribution du volume.

Les déformations imposées sur un système sont reliées aux contraintes par le tenseur des constantes élastiques. Celui-ci s'obtient en DFPT comme une dérivée seconde de l'énergie et contient plusieurs contributions qui permettent de prendre en compte les relaxations internes. Les constantes élastiques permettent, en particulier, de déterminer les vitesses de propagation des ondes élastiques.

En exprimant toutes les quantités en coordonnées réduites, il est possible de formuler toutes les dérivées par rapport à une déformation en fonction des seules dérivées du tenseur métrique.

1.7 Réponse à la perturbation du champ électrique

1.7.1 Non périodicité du champ électrique

Pour traiter le cas des matériaux isolants, il est nécessaire de prendre en compte la réponse d'un système à une perturbation du champ électrique. Dans ce type de matériau, un déplacement collectif des atomes va entraîner une modification du champ cristallin (par exemple via un transfert de charge) ce qui a un impact sur la réponse du système. Un déplacement collectif peut être induit par une vibration collective du réseau (phonons en $q=0$) ou par une déformation.

Pour le cas des vibrations collectives, l'excitation d'un mode de vibration longitudinal (LO) va engendrer une séparation des atomes qui, sous l'effet des charges, va générer une force. On va donc observer une modification de la fréquence, ce qui engendre une séparation des modes longitudinaux (LO) et transverses (TO). C'est ce que l'on appelle le "splitting LO-TO". Cette dégénérescence peut être quantifiée à partir des charges effectives Z_{α,a_i} .

Dans le cas de la réponse à une déformation et en présence d'un champ cristallin, on observe une modification de la polarisation de notre matériau suite à cette déformation. C'est ce que l'on appelle la piézoélectricité. Cette propriété est quantifiable, exprimée par le tenseur piézoélectrique $e_{j,\gamma\delta}$, en considérant la dérivée seconde par rapport à une déformation et une modification du champ électrique.

Rappelons ici que le tenseur élastique complet s'exprime en fonction des constantes de forces inter-atomiques et qu'il sera donc nécessaire de prendre en compte la charge effective pour le calculer.

Charges effectives et tenseur piézoélectrique sont directement reliés aux dérivées secondes de l'énergie :

$$Z_{j,ai} = -\Omega \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_j \partial \tau_{ai}} \right|_{\epsilon} \quad (1.138)$$

$$e_{j,\gamma\delta} = -\Omega \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_j \partial \epsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tau} \quad (1.139)$$

Pour calculer ces quantités grâce à la DFT, il est nécessaire d'introduire le champ électrique \mathcal{E}_j dans l'expression de la fonctionnelle de la densité. Pour ce faire, le Hamiltonien, en présence d'un champ électrique, s'exprime comme étant :

$$\mathcal{H}(\mathcal{E}) = \underbrace{T + V_{Hxc}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}_{\mathcal{H}(0)} + \underbrace{\mathcal{E} \cdot \hat{\mathbf{r}}}_{V_{\mathcal{E}}} \quad (1.140)$$

où $\hat{\mathbf{r}}$ est l'opérateur position.

Le potentiel qui résulte de l'application d'un champ électrique s'exprime donc :

$$V_{\mathcal{E}} = \mathcal{E} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \sum_j \mathcal{E}_j \hat{\mathbf{r}}_j \quad (1.141)$$

La modélisation d'un tel potentiel est rendue difficile par l'utilisation des conditions aux limites périodiques. En effet, le Hamiltonien dépendant du champ électrique, qui utilise l'opérateur position $\hat{\mathbf{r}}$, n'est pas une quantité périodique. Il ne peut pas être appliqué directement dans les calculs de physique du solide.

Il existe toutefois plusieurs approches pour contourner ce problème :

- La théorie moderne de la polarisation [47] qui utilise le concept de phase de Berry. Elle permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système sous champ ainsi que sa polarisation.
- L'approche dite "des grandes longueurs ondes". Plus adaptée à la DFPT, elle consiste à représenter le champ électrique comme étant la limite aux grandes longueurs d'onde d'un champ périodique. Cette formulation a été détaillée par Gonze [37] dans le cadre de la réponse à une perturbation du champ électrique en DFPT. Elle a également été adaptée au formalisme des pseudo-potentiels ultra-doux par Umari [38]. Cette approche va être utilisée dans ce projet.

1.7.2 Limite des grandes longueurs d'ondes

Pour contourner le problème de périodicité du champ électrique, l'approche de la limite des grandes longueurs d'ondes consiste à remplacer l'opérateur position par [48] :

$$r_j = \lim_{q_j \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2iq_j} (e^{iq_j r_j} - e^{-iq_j r_j}) \right) \quad (1.142)$$

Pour utiliser cette substitution dans le cadre de la DFPT, exprimons la part du Hamiltonien dépendant du champ $V_{\mathcal{E}}$ en fonction de la composante r_j de la position.

Appliqué à n'importe quel champ de vecteurs $\psi(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{\mathcal{E}}$ s'exprime :

$$V_{\mathcal{E}}|\psi\rangle = \sum_j \mathcal{E}_j \hat{\mathbf{r}}_j |\psi\rangle \quad (1.143)$$

L'opérateur position s'applique par simple multiplication de la position. Nous obtenons donc :

$$V_{\mathcal{E}}|\psi\rangle = \sum_j \mathcal{E}_j r_j \psi(\mathbf{r}) = \sum_j \mathcal{E}_j |\mathbf{r}\rangle_j \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \sum_j \mathcal{E}_j r_j |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (1.144)$$

d'où finalement :

$$V_{\mathcal{E}} = \sum_j \mathcal{E}_j r_j |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \quad (1.145)$$

Dans le formalisme de la DFPT, la dérivée du Hamiltonien par rapport au champ électrique va donc s'exprimer :

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{E}_j} = r_j |\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}| \quad (1.146)$$

Pour utiliser la limite 1.142, il suffit, dans un premier, temps de remplacer le vecteur \mathbf{r} par $e^{\pm i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{E}} \equiv e^{\pm i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}| \quad (1.147)$$

Redéfini dans l'espace réciproque, cet opérateur devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}}{\partial \mathcal{E}} &= e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{E}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} \\ &\equiv e^{-i(\mathbf{k}\mp\mathbf{q})\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}| e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} \end{aligned} \quad (1.148)$$

où seul $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \mp \mathbf{q}$ sera utile par la suite.

Son application sur des fonctions périodiques de Bloch $|u_{n,\mathbf{k}}\rangle$ s'exprime :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}\mp\mathbf{q}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}\mp\mathbf{q}}\rangle &\equiv e^{-i(\mathbf{k}\mp\mathbf{q})\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}| e^{i(\mathbf{k}\mp\mathbf{q})\mathbf{r}'} |u_{n,\mathbf{k}\mp\mathbf{q}}\rangle \\ &= |u_{n,\mathbf{k}\mp\mathbf{q}}\rangle \end{aligned} \quad (1.149)$$

Pour finir, en reportant la limite (éq. 1.142) dans l'expression de la dérivée du Hamiltonien, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}}\rangle &= \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{2iq} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}-\mathbf{q}}\rangle - \frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle \right) \\ &= -i \lim_{q \rightarrow 0} \left(\frac{|u_{n,\mathbf{k}-\mathbf{q}}\rangle - |u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle}{2q} \right) \end{aligned} \quad (1.150)$$

En passant à la limite :

$$\frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}}\rangle = i \frac{d|u_{n,\mathbf{k}}\rangle}{d\mathbf{k}} \quad (1.151)$$

L'application de la dérivée du Hamiltonien par rapport au champ électrique sur une fonction d'onde est assimilable à l'action de l'opérateur $\frac{d}{d\mathbf{k}}$ sur cette même fonction d'onde.

En utilisant la propriété précédente, il est possible de formuler l'équation stationnaire pour le calcul des dérivées mixtes entre une perturbation du champ électrique et une autre perturbation λ_1 [37] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{var}}{\partial \lambda_1 \mathcal{E}_j} &= 2 \left[\frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_n \left(\langle \psi_{n,\mathbf{k}}^{(0)} | \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \lambda_1 \partial \mathcal{E}_j} | \psi_{n,\mathbf{k}}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{n,\mathbf{k}}^{(\lambda_1)} | \mathcal{H}^{(0)} - \epsilon_n^{(0)} | \psi_{n,\mathbf{k}}^{(\mathcal{E}_j)} \rangle \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \langle \psi_{n,\mathbf{k}}^{(\lambda_1)} | i \frac{d}{dk_j} | \psi_{n,\mathbf{k}}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{n,\mathbf{k}}^{(0)} | \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_1} | \psi_{n,\mathbf{k}}^{(\mathcal{E}_j)} \rangle \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \frac{dV_{xc}}{d\rho} \Big|_{\rho^{(0)}} \rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) \rho^{(\mathcal{E}_j)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + 2\pi\Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\rho^{(\lambda_1)}(\mathbf{G}) \rho^{(\mathcal{E}_j)}(\mathbf{G})}{G^2} \right] \end{aligned} \quad (1.152)$$

L'équation précédente est légèrement différente de celle proposée par Gonze [37]. Nous y avons ajouté, par rapport à la formulation originale, le terme d'ordre deux $\langle \psi_{n,\mathbf{k}}^{(0)} | \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \lambda_1 \partial \mathcal{E}_j} | \psi_{n,\mathbf{k}}^{(0)} \rangle$ qui, dans le cas présent, est nul puisque :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \lambda_1 \partial \mathcal{E}_j} | \psi_{n,\mathbf{k}}^{(0)} \rangle = \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \left[i \frac{\partial}{\partial k_j} \right] | \psi_{n,\mathbf{k}}^{(0)} \rangle = 0 \quad (1.153)$$

Cependant, comme cela sera présenté dans le chapitre suivant, ce terme a une contribution dans le formalisme PAW.

À partir de l'expression stationnaire précédente, il est immédiat d'obtenir deux expressions non stationnaires pour les différentes dérivées secondes de l'énergie impliquant la perturbation du champ électrique :

$$\frac{\partial^2 E_{nonvar}}{\partial \lambda_1 \mathcal{E}_j} = 2 \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_n \langle \psi_{n,\mathbf{k}}^{(\lambda_1)} | i \frac{d}{dk_j} | \psi_{n,\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \quad (1.154)$$

$$\frac{\partial^2 E_{nonvar}}{\partial \mathcal{E}_j \lambda_1} = 2 \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_n \langle \psi_{n,\mathbf{k}}^{(0)} | \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_1} | \psi_{n,\mathbf{k}}^{(\mathcal{E}_j)} \rangle \quad (1.155)$$

C'est grâce à ces expressions qu'il est possible de calculer à la fois le tenseur diélectrique, les charges effectives et le tenseur piézoélectrique.

Nous avons présenté dans cette partie le principe des calculs des réponses à la perturbation du champ électrique. La difficulté de la non-périodicité du champ peut être contournée en utilisant la limite des grandes longueurs ondes. Dans cette approche, l'application du hamiltonien au premier ordre utilise la dérivée de la fonction d'onde par rapport au vecteur \mathbf{k} .

1.8 Conclusion

Le calcul des propriétés de la réponse suite à une déformation ou à la perturbation du champ électrique d'un système constitué de noyaux et d'électrons implique le calcul de l'énergie de l'état fondamental, ainsi que ses dérivées par rapport à ces différentes perturbations. Pour y parvenir dans l'approche *ab initio* — le plus efficacement et précisément possible —, il est nécessaire d'utiliser plusieurs théories et formalismes.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de déterminer l'énergie de l'état fondamental en manipulant la densité électronique comme variable clef.

La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT), quant à elle, permet de déterminer, de manière complètement analytique, les dérivées de l'énergie. Cette théorie est disponible sous plusieurs formulations. Dans ce projet de thèse, nous allons utiliser la formulation proposée par Gonze [30]. Elle repose, comme pour la DFT, sur la résolution d'un problème variationnel qui permet de déterminer les dérivées des fonctions d'onde. Le problème de minimisation se résout alors en utilisant l'équation de Sternheimer qui s'obtient par perturbation de l'équation de Schrödinger. Le théorème "2n+1" garantit l'accès à l'ordre 2n et 2n+1 des dérivées de l'énergie par la seule connaissance des dérivées à l'ordre n des fonctions d'onde. Pour calculer des dérivées secondes de l'énergie par rapport à deux perturbations, il est suffisant de calculer les dérivées des fonctions d'onde par rapport à l'une des perturbations car la combinaison avec les autres perturbations se fait grâce à une expression non variationnelle. C'est notamment grâce à cette formulation, qu'il est possible de calculer les coefficients de couplage qui relient forces et déformations internes, les charges effectives de Born et le tenseur piézoélectrique.

Ces quantités sont nécessaires pour obtenir une description complète de la réponse du système à une déformation. En effet, une fois le système déformé, les atomes vont se relaxer suite au champ de forces engendré par la déformation. La description de cette réponse se fait par le calcul des coefficients de couplage (dérivées de l'énergie par rapport à une déformation et un déplacement atomique) et celui des constantes de forces inter-atomiques (dérivées par rapport à deux déplacements atomiques). Pour le cas des isolants, qui ont leurs charges localisées, le déplacement de l'atome suite à la déformation peut engendrer une modification du champ cristallin (un champ électrique macroscopique) ce qui peut modifier la polarisation; certains matériaux seront donc piézoélectriques. Le tenseur piézoélectrique se calcule par la dérivée seconde de l'énergie par rapport à une déformation et à une perturbation du champ électrique. Les propriétés de réponse à un champ électrique macroscopique et statique peuvent se calculer dans le formalisme DFPT mais nécessitent un traitement particulier décrit par exemple par Gonze [37] ou Umari [38].

Le calcul analytique des dérivées par rapport à une déformation est possible grâce à la formulation du tenseur métrique [36] introduite par Hamann et ses collaborateurs pour le calcul des constantes élastiques en DFPT. Le principe consiste à exprimer toutes les quantités qui dépendent de la métrique (norme d'un vecteur par exemple) en fonction de leurs coordonnées réduites et du tenseur métrique. Ce dernier ne dépend que

des vecteurs primitifs de la maille. Grâce à ce formalisme simple, seules les variations du tenseur métrique seront impliquées lors du calcul des différentes dérivées par rapport à une déformation, les coordonnées réduites restant inchangées, à l'inverse de ses coordonnées cartésiennes. C'est pourquoi il est plus élégant et moins contraignant d'utiliser cette formulation.

Le développement analytique de ces différentes réponses est principalement disponible, à ce jour dans les codes de DFT, dans l'approche des pseudo-potentiels à norme conservée [31]. L'approche des pseudo-potentiels, qui consiste à ignorer les variations des fonctions d'onde dans le voisinage direct des noyaux atomiques, a prouvé son efficacité dans beaucoup d'études. Mais, l'approximation introduite peut révéler, dans certains cas, ses limites et ne permet pas d'accéder à une précision optimale. L'approche PAW, introduite en 1994 par Blöchl [1], permet d'aller au-delà de l'approximation des pseudo-potentiels. Tout en garantissant le même coût numérique que l'approche pseudo-potentiel, la méthode PAW donne accès à toutes les propriétés du système en prenant en compte toutes les variations des fonctions d'onde de Kohn et Sham. Elle garantit des résultats à la précision "tous électrons" à faible coût. Elle pose cependant une difficulté : le formalisme analytique est, de manière significative, beaucoup plus complexe.

L'approche DFPT a récemment été dérivée dans le formalisme PAW [35]. Les équations n'avaient, jusqu'à présent, été utilisées que pour la réponse aux déplacements atomiques (spectres de phonons) et le calcul du tenseur diélectrique.

Dans la suite, nous allons montrer comment les équations de la DFPT s'expriment en PAW pour le cas de la réponse d'un système de noyaux et d'électrons suite à une déformation statique ; comme cela a été précisé précédemment, il est nécessaire de traiter également la réponse du système suite à la perturbation conjointe du champ électrique et de la déformation.

Chapitre 2

Réponse à la déformation et au champ électrique en DFPT dans l'approche PAW

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré au développement théorique de ce projet de thèse, c'est à dire l'adaptation du formalisme de perturbation de la fonctionnelle de la densité dans l'approche "Projector Augmented-Wave", et ce, pour le cas de la réponse à la déformation et à la perturbation du champ électrique.

Ce projet a pour objectif final la mise en œuvre d'un outil pour le calcul du tenseur élastique **complet** (réponse à une déformation statique) par une méthode *ab initio*. Cette outil combinera les avantages, à la fois de la précision des calculs "tous-électrons", mais aussi de la rapidité des méthodes de pseudo-potentiels ultra-doux. Pour parvenir à ce développement, tous les formalismes et théories présentés dans le chapitre 1 vont être utilisés et combinés.

Comme nous l'avons vu, les différentes contributions au tenseur élastique se déduisent toutes de dérivées secondes de l'énergie du système de noyaux et d'électrons. L'objectif est donc d'exprimer ces dérivées secondes dans l'approche PAW en utilisant les équations de la DFPT.

Pour déterminer le tenseur élastique et le tenseur piézoélectrique à atomes fixes, il faut exprimer la dérivée seconde par rapport à une déformation, mais aussi par rapport au champ électrique.

La relaxation atomique suite à la déformation requiert le calcul des coefficients de couplage force-déformation ainsi que les constantes de forces inter-atomiques. Ces quantités correspondent respectivement à la dérivée seconde par rapport à un déplacement atomique et à une déformation et à la dérivée seconde par rapport à deux déplacements atomiques.

Le tenseur piézoélectrique complet contient une contribution du tenseur diélectrique, dérivée seconde par rapport au champ électrique, et des charges effectives, dérivée se-

conde par rapport au champ et à un déplacement atomique.

Le formalisme à mettre en œuvre fait intervenir plusieurs quantités telles que les dérivées du Hamiltonien, les dérivées des fonctions d'onde, ainsi que les dérivées des termes additionnels du formalisme PAW. Nous les présenterons ici dans le cadre particulier de la réponse à la déformation et à la perturbation du champ électrique.

L'organigramme 2.1 représente les différentes étapes à réaliser lors d'un calcul de DFPT dans l'approche PAW. La première étape est le calcul de l'état fondamental du système étudié qui permet de déterminer les pseudo-fonctions d'ondes $\tilde{\psi}_n$. Ces dernières sont utilisées pour calculer les contributions à la dérivée seconde qui ne dépendent pas de la dérivée des pseudo-fonctions d'onde. La deuxième étape est la résolution de l'équation de Sternheimer permettant de calculer les dérivées des pseudo-fonctions d'onde. L'étape finale est le calcul de la dérivée seconde de l'énergie qui contient toutes les contributions déterminées précédemment.

La mise en œuvre de toutes ces équations a été réalisée dans le code de calcul ABINIT [32, 33, 34]. Ce code de DFT en base d'ondes planes proposait, dans le cadre de la DFPT, le calcul d'un certain nombre de fonctions de réponses : les constantes de forces inter-atomiques, les constantes élastiques et les réponses à la perturbation du champ électrique. Cependant, ces développements avaient été réalisés, dans un premier temps, dans l'approche des pseudo-potentiels à norme conservée.

Le développement de l'approche PAW a débuté avec les travaux de C. Audouze et de ses collaborateurs [35], et ce uniquement pour la réponse à un déplacement atomique et pour le calcul du tenseur diélectrique.

Ce projet de thèse complète les développements présents dans ABINIT en y ajoutant la réponse à la déformation associée à la réponse de perturbation du champ électrique.

La validation du formalisme analytique et de son implémentation dans le code sera effectuée par comparaison à des calculs de dérivation numérique. Il s'agira de calculer les dérivées comme limites aux très faibles déformations de différences d'énergies (méthode des différences finies). Comme nous le verrons, il est nécessaire de s'affranchir de difficultés engendrées par la déformation d'un système, comme par exemple, la perte de symétrie ou les modifications de grilles. Par ailleurs, les calculs de différences finies, permettant de calculer les dérivées par rapport au champ électrique, seront effectuées dans le formalisme de la phase de Berry.

Pour étendre le domaine de validation au maximum, il est nécessaire de considérer plusieurs types de matériaux (métaux et isolants). Les systèmes tests choisis pour ce projet seront l'aluminium (cubique faces centrées, un atome par maille), le fer (hexagonal compact, deux atomes par maille) et la perovskite MgSiO_3 .

La première partie de ce chapitre est consacrée à la détermination de la dérivée des pseudo-fonctions d'onde par rapport à une déformation et de toutes les quantités qui en dépendent. La deuxième partie décrit l'expression de la dérivée seconde du Hamiltonien à pseudo-fonctions d'onde constantes. La troisième partie décrit la méthode d'obtention des dérivées mixtes de l'énergie par l'utilisation d'une expression non variationnelle. La quatrième partie est une description des développements informatiques réalisés dans

ABINIT. La cinquième partie est consacrée aux calculs de validation de l'implémentation, en termes de résultats numériques. La dernière partie est une mise en œuvre du code sur des systèmes simples dans le but d'une validation plus physique.

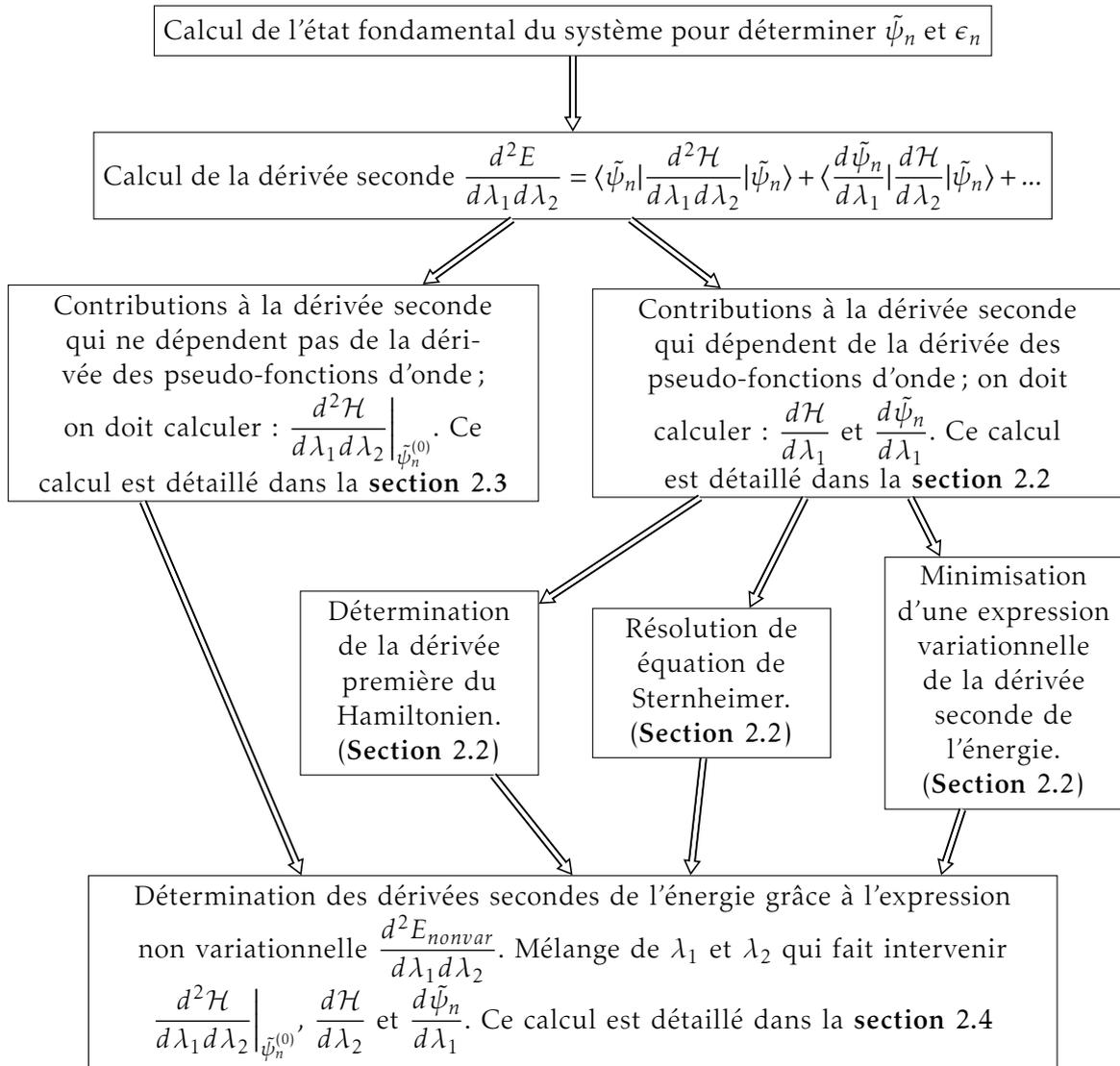


FIGURE 2.1 – Organigramme du déroulement d'un calcul de dérivées de l'énergie dans le cadre de la DFPT. Lien avec les sections du chapitre.

2.2 Variation des pseudo-fonctions d'onde en réponse à une déformation

Cette partie a pour objectif de présenter la méthode d'obtention des dérivées des pseudo-fonctions d'onde par rapport à une déformation du système. Nous utilisons les équations génériques de la DFPT en PAW présentées dans le chapitre 1 et les adaptons au cas particulier de la réponse à la déformation.

Comme nous l'avons vu, les dérivées par rapport à une déformation $\varepsilon_{\alpha\beta}$ n'agissent que par l'intermédiaire du tenseur métrique par action directe ou via la variation de volume.

Rappelons que la notation $X^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$ dénote le calcul de $\frac{1}{2} \frac{d^2 X}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\gamma\delta}}$.

2.2.1 Problème variationnel dans le cadre de la réponse à la déformation

Comme pour toutes les autres perturbations, le problème variationnel permettant d'obtenir la dérivée des pseudo-fonctions d'onde par rapport à une déformation consiste à minimiser, sous contrainte d'orthogonalité, une expression — nécessairement variationnelle — de la dérivée seconde de l'énergie. Dans le formalisme PAW, nous avons vu que cette expression s'écrit :

$$\begin{aligned}
 E_{var}^{(\alpha\beta\alpha\beta)} = & \sum_n \left[\left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\alpha\beta\alpha\beta)} \right| \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)} \left| \tilde{\mathcal{H}}^{(0)} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(0)} \right| \tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)} \right\rangle \\
 & + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)} \left| \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\alpha\beta)} \right| \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle + cc \right] + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r} \quad (2.1) \\
 & + \sum_a \left[\int_{\Omega_a} \left(\frac{\partial V_{Hxc}[\rho_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\rho_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}))^2 - \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho}_1 + \hat{\rho}_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}))^2 \right) d\mathbf{r} \right]
 \end{aligned}$$

Dans cette formulation générique, la spécificité de la perturbation $\lambda = \varepsilon_{\alpha\beta}$ n'apparaît pas. Elle est sous-jacente dans les différentes dérivées des opérateurs.

Les dérivées des pseudo-fonctions d'onde $\tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)}$, quant à elles, se déduisent de la résolution de l'équation de Sternheimer. Dans le cas de la réponse à la déformation, cette équation s'écrit :

$$P_c^* (\tilde{\mathcal{H}}^{(0)} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(0)}) P_c |\tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)}\rangle = -P_c^* (\tilde{\mathcal{H}}^{(\alpha\beta)} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\alpha\beta)}) |\tilde{\psi}_n^{(0)}\rangle \quad (2.2)$$

Elle permet de déterminer les dérivées des pseudo-fonctions d'onde qui minimisent l'expression 2.1 et qui satisfont aux conditions d'orthogonalité. Là encore, la forme générale de l'équation n'est pas spécifique à la déformation ; de même l'algorithme de résolution sera identique à toutes les autres perturbations.

La quantité clef dans ce problème est la dérivée du Hamiltonien (et, dans une moindre mesure, celle de l'opérateur de recouvrement). La dérivée complète du Hamiltonien par

rapport à une déformation contient les termes suivants :

$$\tilde{\mathcal{H}}^{(\alpha\beta)} = \underbrace{T^{(\alpha\beta)} + V_{Hxc}^{(\alpha\beta)}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}; \tilde{\rho}_c] + V_H^{(\alpha\beta)}[\tilde{\rho}_{Zc}]}_{\text{Contributions locales}} + \underbrace{\sum_{ij} (|\tilde{p}_i\rangle \hat{D}_{ij} + D_{ij}^1 - \tilde{D}_{ij}^1 \langle \tilde{p}_j|)}_{\text{Contributions non-locales}}^{(\alpha\beta)} \quad (2.3)$$

Certaines contributions à la dérivée du Hamiltonien seront calculées dans l'espace réciproque, d'autres dans l'espace réel. Le point de départ pour les calculer est l'article de Hamann [36] qui les détaille dans le formalisme des pseudo-potentiels à norme conservée.

Pour le cas de l'approche PAW, il faut généraliser la plupart des formules de Hamann en y introduisant les modifications suivantes :

- la non-orthogonalité des pseudo-fonctions d'onde,
- l'utilisation d'une densité de compensation de charge,
- l'auto-cohérence de l'opérateur non-local qui dépend des pseudo-fonctions d'onde,
- la prise en compte de la base d'ondes partielles PAW par l'ajout de termes sur site.

Le premier terme de l'équation 2.1 qui ne dépend pas de la dérivée des pseudo-fonctions d'onde sera traité ultérieurement.

2.2.2 Contribution de l'opérateur cinétique

Exprimé dans une base d'ondes planes en coordonnées réduites, l'opérateur cinétique va dépendre de la déformation par l'intermédiaire du tenseur métrique Υ_{ij} de l'espace réciproque. C'est un opérateur diagonal dans la base d'ondes planes et ses dérivées par rapport à une déformation sont obtenues à partir des dérivées du tenseur métrique. Ces dernières ont été données dans la première partie.

$$\langle \tilde{\mathbf{G}}' | T | \tilde{\mathbf{G}} \rangle = \langle \tilde{\mathbf{G}}' | \frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\mathbf{G}} \rangle = \delta_{\tilde{\mathbf{G}}' \tilde{\mathbf{G}}} \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij} \Upsilon_{ij} \tilde{G}_i \tilde{G}_j}_{e_{\tilde{\mathbf{G}}}} \quad (2.4)$$

Dans le code ABINIT cependant, cet opérateur est corrigé par une fonction de l'énergie cinétique f_{SM} qui devient progressivement très grande aux environs de l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cela force les coefficients de la pseudo-fonction d'onde à devenir progressivement nuls aux environs de cette énergie de coupure. Cette modification de l'opérateur cinétique trouve principalement son intérêt dans les algorithmes d'optimisation de géométrie. Après incorporation de cette modification, l'opérateur cinétique devient [49] :

$$\langle \tilde{\mathbf{G}}' | T | \tilde{\mathbf{G}} \rangle = \delta_{\tilde{\mathbf{G}}' \tilde{\mathbf{G}}} [e_{\tilde{\mathbf{G}}} + f_{SM}(e_{\tilde{\mathbf{G}}})] \quad (2.5)$$

où $e_{\tilde{\mathbf{G}}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \Upsilon_{ij} \tilde{G}_i \tilde{G}_j$.

La dérivée de cet opérateur par rapport à la déformation $\epsilon_{\alpha\beta}$ s'obtient donc facilement [36] :

$$\langle \tilde{\mathbf{G}}' | T^{(\alpha\beta)} | \tilde{\mathbf{G}} \rangle = \delta_{\tilde{\mathbf{G}}' \tilde{\mathbf{G}}} \frac{1}{2} \left[1 + f'_{SM}(e_{\tilde{\mathbf{G}}}) \right] \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{\mathbf{G}}_i \tilde{\mathbf{G}}_j \quad (2.6)$$

$f'_{SM}(e_k)$ la dérivée de la fonction $f_{SM}(e_k)$. La dérivée de l'opérateur cinétique ne contient aucune spécificité du formalisme PAW.

2.2.3 Contributions des potentiels locaux

Le potentiel local est la somme de trois contributions — le potentiel local ionique, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et corrélation — exprimées dans l'espace réel ou dans l'espace réciproque pour des raisons de stabilité numérique ou de simplicité. Les trois contributions correspondantes à la dérivée du Hamiltonien sont dérivées analytiquement dans le même espace.

Le *pseudo-potential local ionique* $V_H[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r})$ est décrit comme la somme des contributions radiales $v_H^a[\tilde{\rho}_{Zc}](|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|)$ des atomes situés en \mathbf{R}_a . Son expression dans l'espace de Fourier est la suivante :

$$V_H[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{G}) = \sum_a v_H^a[\tilde{\rho}_{Zc}](G) e^{-2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_a} \quad (2.7)$$

La transformée de Fourier radiale du potentiel atomique s'écrit :

$$v_H^a[\tilde{\rho}_{Zc}](G) = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty v_H^a[\tilde{\rho}_{Zc}](r) j_0(Gr) r^2 dr \quad (2.8)$$

où $j_0(Gr)$ est une fonction de Bessel.

Dans cette transformée de Fourier apparaît, un facteur de normalisation $(\Omega)^{-1}$ dont la dérivée par rapport à la déformation $-\frac{\delta_{\alpha\beta}}{\Omega}$ se calcule grâce à la formulation du tenseur métrique (éq. 1.132).

L'exponentielle n'a pas de contribution à la dérivée car le produit scalaire $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_a$ ne dépend pas du tenseur métrique (il peut s'exprimer en coordonnées réduites).

La dérivée de la norme du vecteur d'onde plane G , se calcule facilement grâce aux formules utilisant le tenseur métrique (éq. 1.128).

Au final, la dérivée du pseudo-potential local exprimée dans l'espace réciproque s'écrit [36] :

$$V_H^{(\alpha\beta)}[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{G}) = \sum_a e^{-2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_a} \left[-\delta_{\alpha\beta} v_H^a[\tilde{\rho}_{Zc}](G) + \frac{v_H^a[\tilde{\rho}_{Zc}]'(G)}{2G} \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{\mathbf{G}}_i \tilde{\mathbf{G}}_j \right] \quad (2.9)$$

La quantité $v_H^a[\tilde{\rho}_{Zc}](G)$ est calculée grâce à une interpolation [50] qu'il suffit de dériver pour obtenir $v_H^a[\tilde{\rho}_{Zc}]'(G)$.

Le *potentiel de Hartree* est un terme qui dépend, en PAW, de la pseudo-densité électronique $\tilde{\rho}$ et de la densité de compensation de charge $\hat{\rho}$. Son expression dans l'espace

réciproque est la suivante :

$$V_H[\tilde{\rho} + \hat{\rho}](\mathbf{G}) = 4\pi \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{G}) + \hat{\rho}(\mathbf{G})}{G^2} \quad (2.10)$$

La dérivée de ce potentiel par rapport à une déformation, toujours dans l'espace réciproque, s'exprime :

$$V_H^{(\alpha\beta)}[\tilde{\rho} + \hat{\rho}](\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{G^2} \left[\underbrace{\left(\tilde{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{G}) + \hat{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{G}) \right) - \left(\tilde{\rho}(\mathbf{G}) + \hat{\rho}(\mathbf{G}) \right) \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{G^2} \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \right)}_{\text{pas des dérivées des pseudo-fonctions d'onde}} \right] \quad (2.11)$$

Pour obtenir cette formule, il faut, là encore, introduire la dérivée du volume ainsi que celle de la norme du vecteur \mathbf{G} . La dépendance du volume résulte du facteur de normalisation $(\Omega)^{-1}$ inclus dans la densité (voir formule 1.137). Ces deux contributions, spécifiques à la dérivée par rapport à une déformation, font apparaître un second terme qui ne contient pas de dérivée explicite des pseudo-fonctions d'onde.

Cette expression est analogue à celle obtenue par Hamann [36] pour les pseudo-potentiels à norme conservée. Seule la présence de la dérivée de la densité de compensation de charge distingue les deux formules. Les dérivées des densités seront détaillées dans une section ultérieure (section 2.2.5).

Le potentiel d'échange et corrélation contient toujours, dans le formalisme PAW, une correction non-linéaire de cœur qui fait intervenir la pseudo-densité de cœur $\tilde{\rho}_c(\mathbf{r})$ [51]. Cette pseudo-densité est une somme de contributions locales $\tilde{\rho}_c^a(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|)$ dont les dérivées se calculeront de manière analogue au potentiel ionique.

La dérivée du potentiel d'échange et corrélation par rapport à une déformation s'obtient sans difficulté en utilisant la formule 1.34 et en y intégrant la contribution du volume de la formule 1.137. Dans le cadre de l'approximation locale de la densité (LDA) (voir section 1.2.4), elle s'exprime :

$$\begin{aligned} V_{xc}^{(\alpha\beta)}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}; \tilde{\rho}_c](\mathbf{r}) &= \left. \frac{dV_{xc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}; \tilde{\rho}_c]}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\tilde{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) \right) \\ &= \underbrace{K_{xc}(\mathbf{r}) \left[-\delta_{\alpha\beta} \left(\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) \right) + \frac{\partial \tilde{\rho}_c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right]}_{\text{pas des dérivées des pseudo-fonctions d'onde}} + \left(\tilde{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) \right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

avec

$$K_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho^{(0)}} \quad (2.13)$$

Cette expression est une fois encore similaire à celle proposée par Hamann [36] pour les pseudo-potentiels à norme conservée. Elle s'en distingue par l'ajout de la densité de compensation de charge $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ et de sa dérivée. Les dérivées des densités $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ et $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ font l'objet d'une section spécifique de ce chapitre.

La dérivée de la pseudo-densité de cœur $\frac{\partial \tilde{\rho}_c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}$ se calcule dans l'espace réciproque. Cette pseudo-densité s'exprime comme une somme de contributions atomiques :

$$\tilde{\rho}_c(\mathbf{G}) = \sum_a \tilde{\rho}_c^a(G) e^{-2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_a} \quad (2.14)$$

La transformée de Fourier radiale de la pseudo-densité atomique s'écrit :

$$\tilde{\rho}_c^a(G) = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty \tilde{\rho}_c^a(r) j_0(Gr) r^2 dr \quad (2.15)$$

La quantité radiale $\tilde{\rho}_c^a(G)$ est calculée à l'aide d'une interpolation [50] dans l'espace réciproque.

La dérivée de la pseudo-densité se calcule comme celle du pseudo-potentiel local et s'exprime :

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_c(\mathbf{G})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{1}{\Omega} \sum_a e^{-2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_a} \left[-\delta_{\alpha\beta} \tilde{\rho}_c^a(G) + \frac{\tilde{\rho}_c^{a'}(G)}{2G} \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \right] \quad (2.16)$$

la fonction $\tilde{\rho}_c^{a'}$ s'obtient en dérivant analytiquement l'interpolation de la fonction $\tilde{\rho}_c$. La limite de $\frac{\tilde{\rho}_c^{a'}(G)}{G}$ en $G = 0$ est détaillée en annexe.

2.2.4 Contribution du potentiel non-local

Dans le formalisme PAW, l'intensité du pseudo-potentiel dépend des potentiels locaux et des densités sur site. C'est une quantité auto-cohérente qui va donc avoir une dérivée dépendante des pseudo-fonctions d'onde. Dans sa formulation la plus compacte, la dérivée du potentiel non-local s'exprime à partir de l'équation 1.62 :

$$\sum_{ij} (|\tilde{p}_i\rangle D_{ij} \langle \tilde{p}_j|)^{(\alpha\beta)} = \sum_{ij} \left[(|\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|)^{(\alpha\beta)} D_{ij} + |\tilde{p}_i\rangle (D_{ij})^{(\alpha\beta)} \langle \tilde{p}_j| \right] \quad (2.17)$$

Les dérivées des projecteurs $(|\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|)^{(\alpha\beta)}$ sont présentées en annexe. Ces dérivées par rapport à une déformation sont en principe analogues à celles obtenues en pseudo-potentiel à norme conservée. Cependant dans l'article de D.R. Hamann [36], ces expressions sont spécifiques à un potentiel non-local de Kleinman-Bylander, c'est-à-dire diagonal en ij et s'exprimant en polynômes de Legendre. Dans le cas de PAW, le potentiel s'exprime en utilisant des harmoniques sphériques Y_{l_i, m_i} .

Le caractère auto-cohérent de D_{ij} introduit des termes additionnels dans sa dérivée. Chaque contribution à D_{ij} (section 1.5.3) contient des dérivées :

- La dérivée de la contribution de la densité de compensation de charge :

$$\begin{aligned}
 (\hat{D}_{ij})^{(\alpha\beta)} &= \underbrace{\sum_L \int_{\mathbb{R}^3} \left[\frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) + \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \left((Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \delta_{\alpha\beta} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) \right) \right]}_{\text{ne dépend pas des dérivées des pseudo-fonctions d'onde}} d\mathbf{r} \\
 &+ \underbrace{\sum_L \int_{\mathbb{R}^3} V_{Hxc}^{(\alpha\beta)}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}](\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\text{dépend des dérivées des pseudo-fonctions d'onde}} \quad (2.18)
 \end{aligned}$$

Les différents potentiels de V_{eff} sont définis dans la formule 1.65. La dérivée du potentiel $\frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}}$ s'exprime :

$$\frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} = V_H^{(\alpha\beta)}[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r}) + \frac{dV_H(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} + \frac{dV_{xc}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \quad (2.19)$$

Les dérivées des potentiels sont détaillées dans la section précédente. Les expressions de $\frac{dV_H}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}}$ et $\frac{dV_{xc}}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}}$ sont obtenues en ne considérant que les termes qui ne dépendent pas de la dérivée des pseudo-fonctions d'onde dans les expressions 2.11 et 2.12.

L'expression de la dérivée des moments de la compensation de charge est présentée dans la section suivante.

Une contribution du volume est à prendre en compte, conformément à l'équation 1.134. Elle résulte de la dérivation de l'intégrale.

- Les dérivées des contributions sur site D_{ij}^1 (éq.1.66) et \tilde{D}_{ij}^1 (éq.1.68) :

$$\begin{aligned}
 (D_{ij}^1)^{(\alpha\beta)} &= \sum_L \int_{\Omega_a} \left(V_{Hxc}^{(\alpha\beta)}[\rho_1](\mathbf{r}) + \frac{dV_{\text{eff}}^1(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \right) \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 (\tilde{D}_{ij}^1)^{(\alpha\beta)} &= \int_{\Omega_a} \left(V_{Hxc}^{(\alpha\beta)}[\tilde{\rho}_1; \hat{\rho}](\mathbf{r}) + \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}^1(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \right) (\tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) + \sum_L Q_{ij}^L(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\
 &+ \sum_L \int_{\Omega_a} (Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) \tilde{V}_{\text{eff}}^1(\mathbf{r}) (\tilde{\rho}_1(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_1(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.20)
 \end{aligned}$$

Ces expressions contiennent exclusivement des contributions dues à la variation des pseudo-fonctions d'onde et n'incluent aucune contribution de la métrique. Elles ne sont donc pas spécifiques à la réponse à une déformation. Elles sont cependant intrinsèques au formalisme PAW.

Les dérivées de la densité de compensation de charge ainsi que celles des densités sur site sont développées dans la section suivante.

Remarque : l'opérateur de recouvrement S entre les pseudo-fonctions d'onde a une expression très proche de celle de l'opérateur non-local. Il n'est pas auto-cohérent, sa dérivée est donc beaucoup plus simple à obtenir :

$$S^{(\alpha\beta)} = \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle s_{ij}^{(\alpha\beta)} \langle \tilde{p}_j| \quad (2.21)$$

2.2.5 Dérivées des densités

Dans les expressions des contributions du Hamiltonien dérivé, apparaissent les dérivées des différentes densités mises en jeu dans le formalisme PAW. Les expressions de ces dérivées ont été données, dans le cas d'une perturbation générique, dans la section 1.5.6. Pour le cas de la réponse à une déformation $\varepsilon_{\alpha\beta}$, les formules sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) &= \sum_n f_n \left(\tilde{\psi}_n^{*(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_n^{(0)}(\mathbf{r}) + \tilde{\psi}_n^{*(0)}(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) \right) \\ \rho_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) &= \sum_{ij} \rho_{ij}^{(\alpha\beta)} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \\ \tilde{\rho}_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) &= \sum_{ij} \rho_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) \\ \hat{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) &= \sum_{ijL} \left[\rho_{ij}^{(\alpha\beta)} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) + \rho_{ij} (Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

Ces dérivées contiennent la dérivée de la matrice d'occupation qui est donnée par :

$$\rho_{ij}^{(\alpha\beta)} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)} \rangle + \langle \tilde{\psi}_n | (|\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|)^{(\alpha\beta)} | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.23)$$

Toutes ces formules ne font pas apparaître de spécificité propre à la réponse à une déformation, excepté pour les moments $Q_{ij}^L(\mathbf{r})$ de la densité de compensation de charge. L'équation 1.103 se reformule :

$$(Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) = q_{ij}^l \frac{d(g_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|) Y_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_a}))}{d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)} \cdot \frac{d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (2.24)$$

avec $L = lm$

La formulation du tenseur métrique permet d'exprimer la dérivée d'une composante μ d'un vecteur comme étant :

$$\frac{d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)_\mu}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} = \delta_{\alpha\mu} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)_\beta \quad (2.25)$$

ce qui nous permet d'obtenir :

$$(Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) = q_{ij}^l (\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)_\beta \frac{d(g_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|) Y_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_a}))}{d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)_\alpha} \quad (2.26)$$

Enfin, il est nécessaire de symétriser cette équation en rapport avec la définition de la

déformation $\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha})$. Ceci permet d'obtenir l'expression finale de la dérivée des moments de la densité de compensation de charge :

$$(Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}q_{ij}^l \left[(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)_\beta \frac{d(g_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|)Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a))}{d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)_\alpha} + (\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)_\alpha \frac{d(g_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|)Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a))}{d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)_\beta} \right] \quad (2.27)$$

2.3 Contributions qui ne dépendent pas de la dérivée des pseudo-fonctions d'onde

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux détails du calcul de la contribution à la dérivée seconde de l'énergie, indépendante de la variation des pseudo-fonctions d'onde. Il s'agit d'un terme qui ne se détermine pas de façon auto-cohérente puisqu'il ne dépend que des fonctions d'onde de l'état fondamental. De fait, il est présent dans toutes les expressions de la dérivée seconde de l'énergie (variationnelle et non variationnelle).

Le terme à calculer s'exprime, dans le cas de la réponse à deux déformations, par (voir équation 1.86) :

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} = \sum_n \left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}}{d \varepsilon_{\alpha\beta} d \varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\alpha\beta)} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} \rangle \quad (2.28)$$

Il s'agit du seul terme à calculer qui contient une dérivée seconde explicite (celle du Hamiltonien). Cette dérivée seconde ne contient pas la variation des pseudo-fonctions d'onde (ce que signifie la notation $\frac{d^2 X}{d \lambda^2} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}}$).

Le caractère non auto-cohérent de cette contribution lui permet d'être calculé indépendamment de la résolution du problème variationnel. Elle ne sera donc pas incluse lors de la résolution de l'équation de Sternheimer et sera simplement ajoutée à la fin.

Dans le cas d'une réponse à une déformation, son expression, comme nous allons le voir, diffère sensiblement de la formule générique présentée en 1.81. Des contributions dues aux variations de métrique et aux modifications du volume seront présentes.

2.3.1 Contribution de l'opérateur cinétique

Comme pour la dérivée du Hamiltonien à l'ordre un (section 2.2.2), l'ordre deux fait apparaître une contribution de la dérivée de l'opérateur cinétique T , mais ne contient aucun terme additionnel provenant du formalisme PAW. Cette expression se déduit simplement par dérivation de la dérivée première (éq. 2.6) :

$$\langle \tilde{\mathbf{G}} | T^{(\alpha\beta\gamma\delta)} | \tilde{\mathbf{G}} \rangle = \delta_{\tilde{\mathbf{G}}' \tilde{\mathbf{G}}} \left(f_{SM}''(e_{\tilde{\mathbf{G}}}) \left[\frac{1}{2} \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \right]^2 + \frac{1}{2} [1 + f_{SM}'(e_{\tilde{\mathbf{G}}})]^2 \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \right) \quad (2.29)$$

$\Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)}$ et $\Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$ sont, respectivement les dérivées première et seconde dans l'espace réciproque du tenseur métrique. On rappelle que la fonction f_{SM} est une fonction de coupure adoucie qui permet d'éliminer les contraintes de Pulay et ainsi d'améliorer la convergence en fonction de la base d'ondes plane. f_{SM}'' est obtenue par dérivation analytique de la fonction f_{SM} interpolée.

2.3.2 Contribution du potentiel de Hartree

Le potentiel de Hartree est une fonction de la pseudo-densité électronique $\tilde{\rho} + \hat{\rho}$. La densité de compensation de charge $\hat{\rho}$ est indispensable pour que ce potentiel ait le comportement asymptotique attendu.

Comme nous l'avons vu, l'expression de la dérivée première de ce potentiel contient une contribution qui ne dépend pas de la dérivée des pseudo-fonctions d'onde (éq. 2.11). Cette contribution, spécifique à une dérivée par rapport à une déformation, est exclusivement due à la métrique. Elle peut être facilement dérivée à un ordre supérieur pour obtenir la dérivée seconde du potentiel de Hartree à pseudo-fonction d'onde constante. Cette contribution se calcule dans l'espace réciproque :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E_H}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} = 2\pi\Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \left| (\tilde{\rho}(\mathbf{G}) + \hat{\rho}(\mathbf{G})) \right|^2 & \left[G^{-2} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \right. \\ & + G^{-4} \sum_{ij} \left(\delta_{\alpha\beta} \Upsilon_{ij}^{(\gamma\delta)} + \delta_{\gamma\delta} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} - \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \right) \\ & \left. + 2G^{-6} \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\gamma\delta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \sum_{kl} \Upsilon_{kl}^{(\gamma\delta)} \tilde{G}_k \tilde{G}_l \right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

Cette formule contient exclusivement des dérivées du tenseur métrique dans l'espace réciproque issues de la dérivation de la norme du vecteur \mathbf{G} et du facteur de normalisation Ω^{-1} de la densité.

Cette expression est analogue à celle obtenue par Hamann [36] pour les pseudo-potentiels à norme conservée. Seule la présence de la dérivée de la densité de compensation de charge (voir équation 2.11) distingue les deux formules.

Remarque importante : La densité de compensation de charge présente dans la formule précédente n'est pas uniquement une contribution du potentiel de Hartree exprimé dans la base d'ondes planes. Comme nous le verrons dans une section ultérieure (sec. 2.3.5), il s'agit en fait — en partie — d'une contribution de l'opérateur non-local. Mais dans la pratique (le code informatique), elle est toujours incluse, comme ci-dessus, dans le calcul du terme de Hartree.

2.3.3 Contribution du potentiel d'échange et corrélation

À pseudo-fonctions d'onde constantes, la contribution du potentiel d'échange et corrélation à la dérivée seconde de l'énergie est due aux variations d'énergie suivantes :

- les variations de la métrique,
- le facteur de normalisation Ω^{-1} de la pseudo-densité de valence,
- les variations de la pseudo-densité de cœur atomique.

En PAW, il n'y a pas de spécificité en dehors de la présence de la densité de compensation de charge. On trouve l'expression de cette dérivée seconde dans l'article de Hamann [36] :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} &= \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} E_{xc} + \Omega \int \left[\left(K_{xc}(\mathbf{r})(\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})) - V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \left(\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} (\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial \rho_c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} - \delta_{\gamma\delta} \frac{\partial \rho_c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right) \right. \\ &\quad \left. + V_{xc}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \rho_c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} + K_{xc}(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho_c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \frac{\partial \rho_c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.31)$$

avec $K_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{dV_{xc}[\rho]}{d\rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho^{(0)}}$.

On rappelle que l'échange et corrélation, en PAW, contient toujours une correction non-linéaire de cœur $\tilde{\rho}_c(\mathbf{r})$ (éq. 2.14). La contribution à la dérivée seconde nécessite non seulement la dérivée à l'ordre un de la pseudo-densité de cœur (éq. 2.16), mais aussi la dérivée à l'ordre deux. Cette dernière se calcule dans l'espace réciproque :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{\rho}_c(\mathbf{G})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} &= \frac{1}{\Omega} \sum_a e^{-2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_a} \left[\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \rho_c(G) - \delta_{\alpha\beta} \frac{\tilde{\rho}_c^{a'}(G)}{2G} \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\gamma\delta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \right. \\ &\quad \left. - \delta_{\gamma\delta} \frac{\tilde{\rho}_c^{a'}(G)}{2G} \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j + \frac{\tilde{\rho}_c^{a'}(G)}{2G} \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\tilde{\rho}_c^{a''}(G)}{4G^2} - \frac{\tilde{\rho}_c^{a'}(G)}{4G^3} \right) \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \sum_{kl} \Upsilon_{kl}^{(\gamma\delta)} \tilde{G}_k \tilde{G}_l \right] \end{aligned} \quad (2.32)$$

Les dérivées du tenseur métrique $\Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)}$ et $\Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}$ ont été données en 1.124 et 1.126.

La pseudo-densité de cœur radiale $\tilde{\rho}_c^a(G)$ est calculée grâce à une interpolation qui est dérivée pour obtenir $\tilde{\rho}_c^{a'}(G)$ et $\tilde{\rho}_c^{a''}(G)$. Les limites $\frac{\tilde{\rho}_c^{a'}(G)}{G}$ et $\left(\frac{\tilde{\rho}_c^{a''}(G)}{G^2} - \frac{\tilde{\rho}_c^{a'}(G)}{G^3} \right)$ en $G = 0$ sont détaillées en annexe.

Remarque importante : La présence de la densité de compensation dans la formule précédente a plusieurs origines : 1-la compensation de charge dans le potentiel V_{xc} , 2-une contribution de l'opérateur non-local (comme dans le terme de Hartree). Cette dernière apparaîtra dans une section ultérieure, mais dans la pratique, elle est toujours incluse comme ci-dessus.

2.3.4 Contribution du pseudo-potential local

Le pseudo-potential local ionique $V_H[\rho_{Zc}]$ (éq.2.7) est défini comme la somme de contributions radiales $v_H^a[\rho_{Zc}](G)$ (éq. 2.8), et est donc une quantité qui ne dépend pas de la densité électronique. L'expression de sa dérivée ne contient donc, dans le cadre d'une réponse à la déformation, que les contributions de la métrique. La formule de la dérivée

seconde, calculée dans l'espace réciproque, est démontrée dans l'article de Hamann [36] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{loc}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} &= \sum_{\mathbf{G} \neq 0} [\tilde{\rho} + \hat{\rho}](\mathbf{G}) \sum_a e^{-2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_a} \left[\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} v_H^a[\rho_{Zc}](G) \right. \\ &+ \left(\frac{v_H^a[\rho_{Zc}]''(G)}{4G^2} - \frac{v_H^a[\rho_{Zc}]'(G)}{4G^3} \right) \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \sum_{kl} \Upsilon_{kl}^{(\gamma\delta)} \tilde{G}_k \tilde{G}_l \\ &\left. - \frac{v_H^a[\rho_{Zc}]'(G)}{2G} \sum_{ij} \left(\delta_{\alpha\beta} \Upsilon_{ij}^{(\gamma\delta)} + \delta_{\gamma\delta} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} - \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} \right) \tilde{G}_i \tilde{G}_j \right] \end{aligned} \quad (2.33)$$

Les quantités $v_H^a[\rho_{Zc}]'(G)$ et $v_H^a[\rho_{Zc}]''(G)$ sont les dérivées de $v_H^a[\rho_{Zc}](G)$ (éq. 2.8) qui est déterminé par une interpolation.

Remarque importante : Comme pour la dérivée des autres potentiels locaux, la présence de la densité de compensation de charge provient de la contribution non-locale (voir section 2.3.5).

2.3.5 Contribution du potentiel non-local

L'intensité du potentiel non-local, dans le formalisme PAW, est un terme auto-cohérent qui dépend des pseudo-fonctions d'onde au travers du potentiel local \tilde{V}_{eff} et de la matrice d'occupation ρ_{ij} . Elle contient également une partie indépendante des pseudo-fonctions d'onde. C'est cette partie qu'il nous faut dériver ici, pour obtenir sa contribution à la dérivée seconde de l'énergie. Il est à noter que c'est un terme spécifique au formalisme PAW et aux pseudo-potentiels ultra-doux. Dans le cadre des pseudo-potentiels à norme conservée, la partie non-locale n'est pas auto-cohérente.

Pour parvenir à l'expression désirée, considérons l'énergie associée au potentiel non-local :

$$E_{nl}[\{\tilde{\psi}\}] = \sum_n \sum_{ij} \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i \rangle (D_{ij} - \varepsilon_n s_{ij}) \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.34)$$

Si nous maintenons les pseudo-fonctions d'onde constantes, la dérivée de cette expression par rapport à une déformation s'écrit :

$$\frac{\partial E_{nl}[\rho]}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} = \sum_{ij} \rho_{ij} \frac{\partial (D_{ij} - \varepsilon_n s_{ij})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} + \sum_{ij} \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} (D_{ij} - \varepsilon_n s_{ij}) \quad (2.35)$$

En utilisant l'équation 2.23, il apparaît que le dernier terme de l'expression ci-dessus est la dérivée de la matrice des d'occupations ρ_{ij} (1.51) à pseudo-fonctions d'onde constantes :

$$\frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \frac{\partial |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.36)$$

L'expression de D_{ij} (1.63) en PAW contient trois contributions : \tilde{D}_{ij}^1 (1.68), D_{ij}^1 (1.66) et \hat{D}_{ij} (1.64). Les deux premières sont des termes "sur site" et n'ont pas de dérivée. En

effet, si l'on maintient les pseudo-fonctions d'onde constantes, les contributions D_{ij}^1 et \tilde{D}_{ij}^1 ne sont pas sensibles aux déplacements des atomes car la région augmentée (autour du noyau) se déplace de manière rigide avec l'atome. Il n'y a donc pas de contribution de ces quantités dans le terme recherché ici.

En ce qui concerne le terme \hat{D}_{ij} , la contribution à la dérivée indépendante des pseudo-fonctions d'onde a été mise en évidence dans l'équation (éq. 2.18).

Au final, la formulation de la dérivée première de l'énergie associée au potentiel non-local s'écrit :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial E_{\text{nl}}[\rho]}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} &= \sum_{ij} \left. \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} (D_{ij} - \varepsilon_n s_{ij}) + \int_{\mathbb{R}^3} \left. \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{ijL} \rho_{ij} \int_{\mathbb{R}^3} \left[\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})(Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \delta_{\alpha\beta} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.37)$$

L'expression de \tilde{V}_{eff} est détaillée dans la formule 1.65 et celle de $\left. \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}}$ dans la formule 2.19.

Dans la formule précédente apparaissent de nombreuses intégrales dans l'espace réel — c'est à dire autant que de i, j, L — qui ne sont pas présentes dans le formalisme des pseudo-potentiels à norme conservée. Ces intégrales poseront une difficulté dans le calcul numérique car elles seront très sensibles à la grille d'intégration, comme nous le verrons par la suite. Une contribution du volume vient également s'ajouter.

En suivant la même démarche, nous déterminons la dérivée d'ordre supérieur de la contribution non-locale de l'énergie à pseudo-fonctions d'onde constantes :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E_{\text{nl}}}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta} \partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} &= \int_{\mathbb{R}^3} \left. \frac{d^2 \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{ij} \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \frac{\partial^2 |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} | \tilde{\psi}_n \rangle (D_{ij} - \varepsilon_n s_{ij}) \\ &+ \sum_{ijL} \rho_{ij} \int_{\mathbb{R}^3} \left[\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})(Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta\gamma\delta)}(\mathbf{r}) + \left. \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} (Q_{ij}^L)^{(\gamma\delta)}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{ijL} \rho_{ij} \int_{\mathbb{R}^3} \left[\left. \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} (Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \delta_{\alpha\beta} \left. \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{ijL} \rho_{ij} \int_{\mathbb{R}^3} \left[\delta_{\gamma\delta} \left. \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) + \delta_{\alpha\beta} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})(Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{ijL} \rho_{ij} \int_{\mathbb{R}^3} \left[\delta_{\gamma\delta} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})(Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \delta_{\gamma\delta} \delta_{\alpha\beta} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{ijL} \left. \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \int_{\mathbb{R}^3} \left[\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})(Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \left. \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) + \delta_{\alpha\beta} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{ijL} \left. \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \int_{\mathbb{R}^3} \left[\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})(Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \left. \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) + \delta_{\gamma\delta} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Là encore cette expression contient de très nombreuses intégrales dans l'espace réel, ce qui la rend très sensible aux dérivations numériques. Les contributions du volume sont également plus nombreuses.

Le premier terme, $\int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^2 \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\gamma\delta}} \Big|_{|\tilde{\psi}^{(0)}} \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, contenant une dérivée seconde du potentiel local, peut facilement être calculé en le regroupant avec l'intégrale $\int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^2 \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\gamma\delta}} \Big|_{|\tilde{\psi}^{(0)}} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, qui n'est autre que la contribution du potentiel local $\sum_n \langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | \frac{d^2 \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\gamma\delta}} \Big|_{|\tilde{\psi}^{(0)}} | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle$. C'est pourquoi la densité $\hat{\rho}$ a été ajoutée dans toutes les formules des dérivées du potentiel local.

Les différentes dérivées secondes des projecteurs $\sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \frac{\partial^2 |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} | \tilde{\psi}_n \rangle$ sont détaillées en annexe.

La dérivée de Q_{ij}^L a été présentée dans la section précédente (éq. 2.27). La dérivée d'ordre supérieure se calcule en utilisant la même méthodologie, ce qui donne :

$$(Q_{ij}^L)^{(\alpha\beta\gamma\delta)}(\mathbf{r}) = q_{ij}^l \frac{d^2(g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|)Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\gamma\delta}} \quad (2.39)$$

avec

$$\begin{aligned} & \frac{d^2(g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|)Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\gamma\delta}} = \\ & \frac{1}{4} \left[\delta_{\gamma\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\delta \frac{d(g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|)Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\alpha} + (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\beta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\gamma \frac{d^2(g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|)Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\delta d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\alpha} \right] \\ & + \frac{1}{4} \left[\delta_{\gamma\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\delta \frac{d(g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|)Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\beta} + (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\gamma \frac{d^2(g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|)Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\delta d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\beta} \right] \\ & + \frac{1}{4} \left[\delta_{\delta\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\gamma \frac{d(g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|)Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\alpha} + (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\beta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\delta \frac{d^2(g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|)Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\gamma d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\alpha} \right] \\ & + \frac{1}{4} \left[\delta_{\delta\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\gamma \frac{d(g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|)Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\beta} + (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\delta \frac{d^2(g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|)Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\gamma d(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\beta} \right] \end{aligned} \quad (2.40)$$

Remarque : La formule précédente contient un nombre important de termes qui ne sont présents que dans la réponse à la déformation. Elle doit être intégrée dans l'espace réel, à l'intérieur des régions d'augmentation PAW, pour chaque ij, l, m . Ces calculs auront une grande sensibilité au modèle numérique d'intégration ainsi qu'à la grille d'espace.

L'expression de la compensation de charge comme produit de moments q_{ij}^l , d'une fonction de forme $g_l(r)$ et d'harmoniques sphériques est spécifique au formalisme PAW introduit par Blöchl. On ne le retrouve pas, par exemple, dans l'approche des pseudo-potentiels ultra-doux.

2.4 Calcul complet des dérivées secondes de l'énergie

En DFPT, le calcul de la dérivée à l'ordre deux de l'énergie $E^{(\lambda_1\lambda_2)}$ est réalisé avec une formulation non variationnelle (voir section 1.3.4). L'avantage de cette expression est qu'elle ne nécessite la connaissance de la dérivée de la pseudo-fonction d'onde que pour une seule des deux perturbations. Dans notre cas, la seule connaissance des dérivées des pseudo-fonctions d'onde par rapport à une déformation $\tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)}$ permet de calculer le tenseur élastique à atomes fixes $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}}$, les coefficients qui couplent les forces aux déformations internes $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}}$ et le tenseur piézoélectrique à atomes fixes $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \mathcal{E}_j} \Big|_{\tau}$. La formulation non-variationnelle permet donc de mélanger plus facilement les perturbations pour ainsi obtenir les dérivées mixtes. On rappelle que les dérivées mixtes, telles que les coefficients de couplage force-déformation, sont des quantités nécessaires pour calculer la dérivée analytique complète.

2.4.1 Le tenseur élastique à atomes fixes

Le tenseur élastique à atomes fixes correspond à la dérivée seconde partielle de l'énergie par rapport à deux déformations. Son expression s'écrit facilement en utilisant la formulation non variationnelle (éq.1.91) avec les perturbations $\lambda_1 = \varepsilon_{\alpha\beta}$ et $\lambda_2 = \varepsilon_{\gamma\delta}$:

$$\begin{aligned}
 E_{nonvar}^{(\alpha\beta\gamma\delta)}\{\tilde{\psi}^{(0)}; \tilde{\psi}^{(\alpha\beta)}\} &= \sum_n \left[\left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} \right\rangle + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)} \left| \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}}{d\varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\gamma\delta)} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} \right\rangle \\
 &+ \left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\alpha\beta)} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \frac{1}{2} \delta \tilde{\psi}_n^{(\gamma\delta)} \right\rangle + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)} \left| \tilde{\mathcal{H}}^{(0)} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(0)} \right| - \frac{1}{2} \delta \tilde{\psi}_n^{(\gamma\delta)} \right\rangle + cc \Big] \\
 &+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r})) (\delta \tilde{\rho}^{(\gamma\delta)}(\mathbf{r}) + \delta \hat{\rho}^{(\gamma\delta)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\
 &+ \sum_a \left[\int_{\Omega_a} \frac{\partial V_{Hxc}[\rho_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \rho_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) \delta \rho_1^{(\gamma\delta)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right. \\
 &\left. - \int_{\Omega_a} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho}_1; \hat{\rho}_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r})) (\delta \tilde{\rho}_1^{(\gamma\delta)}(\mathbf{r}) + \delta \hat{\rho}_1^{(\gamma\delta)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \right]
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

Cette expression contient des quantités que nous avons, pour la plupart, décrites dans les sections précédentes :

- La contribution à la dérivée seconde indépendante de la dérivée des pseudo-fonctions d'onde $\sum_n \left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{\partial^2 H}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\alpha\beta\gamma\delta)} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} \right\rangle$.
- Les dérivées premières des potentiels locaux $V_{Hxc}^{(\gamma\delta)}$ ainsi que celles des densités $\rho^{(\alpha\beta)}$.

Dans le formalisme PAW, il est nécessaire de prendre en compte les variations des pseudo-fonctions d'onde dues à la variation de l'opérateur de recouvrement. Il s'agit d'une contribution des modifications de la géométrie. Dans le cadre de la réponse à une

déformation, la seule spécificité est l'expression de la dérivée $\mathcal{S}^{(\gamma\delta)}$ de cet opérateur :

$$\delta\tilde{\psi}_n^{(\gamma\delta)} = \sum_{n'} \langle \tilde{\psi}_{n'}^{(0)} | \mathcal{S}^{(\gamma\delta)} | \tilde{\psi}_{n'}^{(0)} \rangle \tilde{\psi}_n^{(0)} \quad (2.42)$$

De ces variations, il est facile de déduire les variations de densité associées. La formule générique qui s'applique aux densités $\tilde{\rho}, \hat{\rho}, \rho_1$ et $\tilde{\rho}_1$ est la suivante :

$$\delta\tilde{\rho}^{(\gamma\delta)} = \sum_n \left(\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \delta\tilde{\psi}_n^{(\gamma\delta)} \rangle + cc \right) \quad (2.43)$$

2.4.2 Les coefficients de couplage des forces aux déformations internes

Pour décrire la réponse complète suite à une déformation, il est nécessaire de prendre en compte la relaxation atomique. Pour y parvenir en DFPT, il faut calculer les coefficients de couplage qui couplent les forces aux déformations. Ils s'obtiennent en exprimant la dérivée seconde de l'énergie par rapport à une déformation et à un déplacement atomique.

Cette contribution s'écrit facilement, là encore, grâce à la formulation non variationnelle avec les perturbations $\lambda_1 = \varepsilon_{\alpha\beta}$ et $\lambda_2 = \tau_{ai}$:

$$\begin{aligned} E_{nonvar}^{(\alpha\beta\tau_{ai})} \{ \tilde{\psi}^{(0)}; \tilde{\psi}^{(\alpha\beta)} \} &= \sum_n \left[\left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\alpha\beta\tau_{ai})} \right| \tilde{\psi}_n^{(0)} \right\rangle + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)} \left| \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\tau_{ai})} \right| \tilde{\psi}_n^{(0)} \right\rangle \\ &+ \left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\alpha\beta)} \right| - \frac{1}{2} \delta\tilde{\psi}_n^{(\tau_{ai})} \right\rangle + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)} \left| \tilde{\mathcal{H}}^{(0)} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(0)} \right| - \frac{1}{2} \delta\tilde{\psi}_n^{(\tau_{ai})} \right\rangle + cc \Big] \\ &+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r})) (\delta\tilde{\rho}^{(\tau_{ai})}(\mathbf{r}) + \delta\hat{\rho}^{(\tau_{ai})}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_a \left[\int_{\Omega_a} \frac{\partial V_{Hxc}[\rho_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \rho_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) \delta\rho_1^{(\tau_{ai})}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right. \\ &\left. - \int_{\Omega_a} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho}_1; \hat{\rho}_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r})) (\delta\tilde{\rho}_1^{(\tau_{ai})}(\mathbf{r}) + \delta\hat{\rho}_1^{(\tau_{ai})}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \right] \end{aligned} \quad (2.44)$$

Remarque : Les coefficients de couplage force-déformation peuvent également être obtenus avec les perturbations $\lambda_1 = \tau_{ai}$ et $\lambda_2 = \varepsilon_{\alpha\beta}$. Il suffit d'inverser $\varepsilon_{\alpha\beta}$ et τ_{ai} dans l'expression précédente. Pour appliquer cette formule alternative, il faut calculer la dérivée des pseudo-fonctions d'onde par rapport à un déplacement atomique, ce qui est précisément l'objet d'un calcul de matrice dynamique. Nous nous concentrerons ici sur le calcul à partir de la réponse à une déformation, mais il est facile d'implémenter les deux formulations.

L'équation 2.44 contient la dérivée du Hamiltonien par rapport à un déplacement atomique $\left. \frac{\partial H}{\partial \tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}}$, déterminée en maintenant les pseudo-fonctions d'onde constantes :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial \tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} = V_H^{(\tau_{ai})}[\tilde{\rho}_{Zc}] + \sum_L \int_{\mathbb{R}^3} \left[V_H^{(\tau_{ai})}[Q_{ij}^L](\mathbf{r}) + \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})(Q_{ij}^L(\mathbf{r}))^{(\tau_{ai})} \right] d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

La contribution du pseudo-potential local $V_H^{(\tau_{ai})}[\tilde{\rho}_{Zc}]$ est la seule présente, car c'est la seule quantité non auto-cohérente. Le pseudo-potential local étant une somme de contributions atomiques, sa dérivée ne contient qu'une contribution. On peut la calculer directement dans l'espace réciproque :

$$V_H^{(\tau_{ai})}(\mathbf{G}) = -2i\pi\mathbf{G} v_H^a[\tilde{\rho}_{Zc}](G)e^{-2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_a} \quad (2.46)$$

La contribution "à pseudo-fonctions d'onde constantes" $\sum_n \left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d^2 H}{d\varepsilon_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\tau_a}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \tilde{\psi}_n^{(0)} \right\rangle$ ne contient que les dérivées secondes du Hamiltonien. Elle se calcule en utilisant une procédure analogue à celle effectuée dans la section 2.3 :

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} = \left. \frac{\partial^2 E_{\text{loc}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} + \left. \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} + \left. \frac{\partial^2 E_{\text{nl}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \quad (2.47)$$

Dans la formule précédente, il n'y a pas de contribution du potentiel de Hartree, car il n'est fonction que de la densité et ne dépend donc pas "géométriquement" des positions atomiques. Au contraire du potentiel local qui est attaché au noyau atomique et du potentiel d'échange et corrélation dont la contribution de cœur est reliée aux ions.

La contribution du pseudo-potential local est identique à celle proposée par Hamann [36] dans le formalisme des pseudo-potentiels à norme conservée. La densité de compensation de charge $\tilde{\rho}$ est à insérer en PAW. Comme pour le cas du tenseur élastique à atomes fixes, une partie de cette contribution provient en réalité du potentiel non-local (voir remarque formulée en section 2.3.4) :

$$\left. \frac{\partial^2 E_{\text{loc}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} = -2\pi i \sum_{\mathbf{G} \neq 0} (\tilde{\rho} + \hat{\rho})(\mathbf{G}) \mathbf{G} e^{-2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_a} \left[-\delta_{\alpha\beta} v_H(G) + \frac{v_H^a[\rho_{Zc}](G)}{2G} \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \right] \quad (2.48)$$

De même, pour la contribution du potentiel d'échange et corrélation, nous allons suivre un raisonnement analogue à celui de la section 2.3.3. L'expression de la dérivée

pour le cas d'une réponse à un déplacement atomique et une déformation est la suivante :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} = \Omega \int d\mathbf{r} \left[\delta_{\alpha\beta} \left(V_{xc}(\mathbf{r}) - K_{xc}(\mathbf{r}) (\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})) \frac{\partial \rho_c(\mathbf{r})}{\partial \tau_{ai}} + V_{xc} \frac{\partial^2 \rho_c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} \right. \right. \\ \left. \left. + K_{xc} \frac{\partial \rho_c(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial \rho_c(\mathbf{r})}{\partial \tau_{ai}} \right) \right] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Dans cette expression, les dérivées des pseudo-densités de cœur par rapport à un déplacement atomique sont :

$$\frac{\partial \rho_c(\mathbf{G})}{\partial \tau_{ai}} = -2i\pi\mathbf{G}\rho'_c(\mathbf{G})e^{-2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_a}\Omega^{-1} \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial^2 \rho_c(\mathbf{G})}{\varepsilon_{\alpha\beta} \tau_{ai}} = -2i\mathbf{G}\pi \left[-\delta_{\alpha\beta} \tilde{\rho}'_c(\mathbf{G}) + \frac{\tilde{\rho}'_c(\mathbf{G})}{2\mathbf{G}} \sum_{ij} \Upsilon_{ij}^{(\alpha\beta)} \tilde{G}_i \tilde{G}_j \right] e^{-2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_a} \Omega^{-1} \quad (2.51)$$

Pour la partie non-locale, nous allons suivre un raisonnement analogue à la section 2.3.5. La formule obtenue est légèrement plus courte, car la dérivée par rapport à un déplacement atomique s'écrit simplement :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E_{nl}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} \right|_{\tilde{\psi}^{(0)}} = \int_{\mathbb{R}^3} V_H^{(\tau_{ai}\alpha\beta)} [\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{ij} \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \frac{\partial^2 |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} | \tilde{\psi}_n \rangle (D_{ij} - \varepsilon_n s_{ij}) \\ + \sum_{ijL} \rho_{ij} \int_{\mathbb{R}^3} \left[V_H^{(\tau_{ai})} [\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r}) (Q_{ij}^L(\mathbf{r}))^{(\alpha\beta)} + \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) (Q_{ij}^L(\mathbf{r}))^{(\tau_{ai}\alpha\beta)} + \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} (Q_{ij}^L(\mathbf{r}))^{(\tau_{ai})} \right] d\mathbf{r} \\ + \sum_{ijL} \rho_{ij} \int_{\mathbb{R}^3} \left[\delta_{\alpha\beta} V_H^{(\tau_{ai})} [\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) + \delta_{\alpha\beta} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) (Q_{ij}^L(\mathbf{r}))^{(\tau_{ai})} \right] d\mathbf{r} \\ + \sum_{ijL} \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \tau_{ai}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \int_{\mathbb{R}^3} \left[\tilde{V}_{\text{eff}} (Q_{ij}^L(\mathbf{r}))^{(\alpha\beta)} + \delta_{\alpha\beta} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) + \frac{d\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{d\varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} Q_{ij}^L(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \\ + \sum_{ijL} \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \Big|_{\tilde{\psi}^{(0)}} \int_{\mathbb{R}^3} \left[V_H^{(\tau_{ai})} [\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r}) Q_{ij}^L(\mathbf{r}) + \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) (Q_{ij}^L(\mathbf{r}))^{(\tau_{ai})} \right] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.52)$$

Dans l'expression précédente, la contribution de la dérivée seconde du pseudo-potential local $V_H^{(\tau_{ai}\alpha\beta)} [\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r})$ a déjà été intégrée dans l'équation (éq. 2.48).

Les différentes dérivées secondes des projecteurs $\sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \frac{\partial^2 |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}} | \tilde{\psi}_n \rangle$ sont détaillées en annexe.

Les dérivées des moments de compensation de charge $(Q_{ij}^L)^{(\tau_{ai}\alpha\beta)}$ contiennent des dé-

rivées des harmoniques sphériques :

$$\begin{aligned}
 (Q_{ij}^L(\mathbf{r}))^{(\tau_{ai}\alpha\beta)} &= q_{ij}^l \frac{\partial^2 (g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{\partial \tau_{ai} \partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \\
 &- \frac{1}{2} q_{ij}^l \left[\delta_{a\beta} \frac{\partial (g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{\partial (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\alpha} + \delta_{a\alpha} \frac{\partial (g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{\partial (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\beta} \right] \\
 &+ \frac{1}{2} q_{ij}^l \left[(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\beta \frac{\partial^2 (g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{\partial (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_a \partial (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\alpha} + (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\alpha \frac{\partial^2 (g_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_a}))}{\partial (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_a \partial (\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)_\beta} \right]
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

2.4.3 Les charges effectives et le tenseur piézoélectrique

La réponse à la perturbation du champ électrique est utilisée pour traiter les cas matériaux isolants. Il est possible, grâce à cette réponse, de calculer le tenseur diélectrique, les charges effectives et le tenseur piézoélectrique.

En DFPT, ces quantités sont déterminées à l'aide de la formulation non variationnelle (éq. 1.91), le principe étant de maintenir les pseudo-fonctions d'onde dans le minimum de l'une des deux perturbations λ_1 ou λ_2 . Il est donc possible d'appliquer cette méthode en maintenant les fonctions dans le minimum de la perturbation du champ électrique $\lambda_2 = \mathcal{E}_j$ ou dans le minimum de l'autre perturbation $\lambda_1 = \tau_{ai}, \varepsilon_{\alpha\beta}, \mathcal{E}_i$.

En maintenant les pseudo-fonctions d'onde constantes par rapport à $\lambda_1 = \tau_{ai}, \varepsilon_{\alpha\beta}, \mathcal{E}_i$, nous obtenons une première formule pour les dérivées mixtes :

$$\begin{aligned}
 E_{nonvar}^{(\mathcal{E}_j\lambda_1)} \{ \tilde{\psi}^{(0)}; \tilde{\psi}^{(\mathcal{E}_j)} \} &= \sum_n \left[\left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}}{d\mathcal{E}_j d\lambda_1} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} \tilde{\psi}_n^{(0)} \right\rangle + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\mathcal{E}_j)} \left| \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\lambda_1} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(\lambda_1)} \right| \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle \\
 &+ \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\mathcal{E}_j)} \left| \tilde{\mathcal{H}}^{(0)} - \varepsilon_n \mathcal{S}^{(0)} \right| - \frac{1}{2} \delta \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} \right\rangle + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\mathcal{E}_j} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} \left| - \frac{1}{2} \delta \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} \right\rangle + cc \right] \\
 &+ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho}; \hat{\rho}]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}^{(\mathcal{E}_j)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}^{(\mathcal{E}_j)}(\mathbf{r})) (\delta \tilde{\rho}^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) + \delta \hat{\rho}^{(\lambda_1)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\
 &+ \sum_a \left[\int_{\Omega_a} \frac{\partial V_{Hxc}[\rho_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \rho_1^{(\mathcal{E}_j)}(\mathbf{r}) \delta \rho_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right. \\
 &\left. - \int_{\Omega_a} \frac{\partial V_{Hxc}[\tilde{\rho}_1; \hat{\rho}_1]}{\partial \rho(\mathbf{r})} (\tilde{\rho}_1^{(\mathcal{E}_j)}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}_1^{(\mathcal{E}_j)}(\mathbf{r})) (\delta \tilde{\rho}_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r}) + \delta \hat{\rho}_1^{(\lambda_1)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \right]
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

Dans ce cas, il est nécessaire de disposer des dérivées des pseudo-fonctions d'onde par rapport à une perturbation du champ électrique $\tilde{\psi}^{(\mathcal{E}_j)}$. Ces quantités étaient déjà disponibles dans ABINIT en DFPT, nous ne détaillerons pas ici la procédure pour les obtenir.

Cette expression générique est applicable pour le calcul du tenseur diélectrique ($\lambda_1 = \mathcal{E}_i$), des charges effectives ($\lambda_1 = \tau_{ai}$) et du tenseur piézoélectrique ($\lambda_1 = \varepsilon_{\alpha\beta}$). Tous les termes utiles ont été détaillés précédemment à l'exception du terme du second ordre. Dans le cas du tenseur diélectrique, toutes les dérivées de densités par rapport au champ sont nulles.

En maintenant les pseudo-fonctions d'onde constantes par rapport à $\lambda_2 = \mathcal{E}_j$, nous obtenons une seconde formule pour les dérivées mixtes :

$$E_{nonvar}^{(\lambda_1 \mathcal{E}_j)}\{\tilde{\psi}^{(0)}; \tilde{\psi}^{(\lambda_1)}\} = \sum_n \left[\left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}}{d\lambda_1 d\mathcal{E}_j} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} \tilde{\psi}_n^{(0)} \right\rangle + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(\lambda_1)} \left| \frac{d\tilde{\mathcal{H}}}{d\mathcal{E}_j} \right|_{\tilde{\psi}_n^{(0)}} \tilde{\psi}_n^{(0)} \right\rangle + cc \right] \quad (2.55)$$

Dans ce cas, il est nécessaire de disposer les dérivées des pseudo-fonctions d'onde par rapport à une perturbation $\lambda_1 = \tau_{ai}, \varepsilon_{\alpha\beta}, \mathcal{E}_i$. Ces quantités étaient déjà disponibles dans ABINIT ($\lambda_1 = \tau_{ai}, \mathcal{E}_i$) ou leurs calculs ont été détaillés dans les précédents chapitres ($\lambda_1 = \varepsilon_{\alpha\beta}$).

Cette expression générique est, là encore, applicable pour les différents tenseurs impliquant le champ électrique ; les dérivées du Hamiltonien restent à détailler.

Pour nous affranchir du problème de périodicité du champ électrique, nous allons donc utiliser l'approche de la limite des grandes longueurs d'ondes qui a été introduite dans la section 1.7.2. L'opérateur position y est substitué par une limite d'exponentielles :

$$r_j = \lim_{q_j \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2iq_j} (e^{iq_j r_j} - e^{-iq_j r_j}) \right) \quad (2.56)$$

En utilisant un raisonnement analogue à celui mené en 1.7.2, nous allons donc remplacer le vecteur \mathbf{r} par $e^{\pm i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$.

Nous avons déjà vu, dans le formalisme générique, que la dérivée du Hamiltonien par rapport au champ électrique s'exprimait en fonction de l'opérateur position :

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{E}} = \hat{\mathbf{r}} \quad (2.57)$$

Cette formule s'adaptera dans l'approche PAW en y introduisant la transformation $\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle \tilde{p}_i|$ et en déterminant l'expression de $\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{E}} = \mathcal{T}^* \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{E}} \mathcal{T}$.

Pour faire apparaître le vecteur d'onde \mathbf{k} , il est nécessaire d'utiliser une représentation des opérateurs et des vecteurs dans l'espace réciproque :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{\mathcal{H}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} \\ \mathcal{S}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{S} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} \\ |\phi_{i, \mathbf{k}}\rangle &= e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)} |\phi_i\rangle \\ |\tilde{\phi}_{i, \mathbf{k}}\rangle &= e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)} |\tilde{\phi}_i\rangle \\ |\tilde{p}_{i, \mathbf{k}}\rangle &= e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_a)} |\tilde{p}_i\rangle \end{aligned} \quad (2.58)$$

La dérivée du Hamiltonien PAW s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}}{\partial \mathcal{E}} &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{T}^* \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathcal{E}} \mathcal{T} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{T}^* \hat{\mathbf{r}} \mathcal{T} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} \\ &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[1 + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle (\langle \phi_i| - \langle \tilde{\phi}_i|) \right] \hat{\mathbf{r}} \left[1 + \sum_{i'} (|\phi_{i'}\rangle - |\tilde{\phi}_{i'}\rangle) \langle \tilde{p}_{i'}| \right] e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} \end{aligned} \quad (2.59)$$

Cette expression se rencontre souvent dans le formalisme PAW ; elle se développe en quatre termes dont deux sont nuls si et seulement si les bases sont complètes et si les régions d'augmentation Ω_i et $\Omega_{i'}$ ne se recouvrent pas ; on retrouve ainsi la transformation PAW pour les opérateurs quasi-locaux :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}}{\partial \mathcal{E}} &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[\hat{\mathbf{r}} + \sum_{i,i'} |\tilde{p}_i\rangle \left(\langle \phi_i | \hat{\mathbf{r}} | \phi_{i'} \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \hat{\mathbf{r}} | \tilde{\phi}_{i'} \rangle \right) \langle \tilde{p}_{i'} | \right] e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} \\ &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} + \sum_{i,i'} |\tilde{p}_{i,\mathbf{k}}\rangle \left(\langle \phi_{i,\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{r}} | \phi_{i',\mathbf{k}} \rangle - \langle \tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{r}} | \tilde{\phi}_{i',\mathbf{k}} \rangle \right) \langle \tilde{p}_{i',\mathbf{k}'} | \end{aligned} \quad (2.60)$$

Nous remplaçons, à ce stade, \mathbf{r} par $e^{\pm i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ et nous appliquons l'opérateur à la fonction de Bloch $|u_{n,\mathbf{k}\mp\mathbf{q}}\rangle$:

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_{\mathbf{k},\mathbf{k}\mp\mathbf{q}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}\mp\mathbf{q}}\rangle \equiv |u_{n,\mathbf{k}\mp\mathbf{q}}\rangle + \sum_{i,i'} |\tilde{p}_{i,\mathbf{k}}\rangle \left(\langle \phi_{i,\mathbf{k}} | \phi_{i',\mathbf{k}\mp\mathbf{q}} \rangle - \langle \tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}} | \tilde{\phi}_{i',\mathbf{k}\mp\mathbf{q}} \rangle \right) \langle \tilde{p}_{i',\mathbf{k}\mp\mathbf{q}} | u_{n,\mathbf{k}\mp\mathbf{q}} \rangle \quad (2.61)$$

Rappelons que cette formule correspond à $\mathbf{r} \equiv e^{\pm i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ (signes + et - inversés).

Pour finir, en reportant la limite dans l'expression de la dérivée du Hamiltonien, nous obtenons :

$$\frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}}\rangle = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{2i\mathbf{q}} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}-\mathbf{q}}\rangle - \frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle \right) \quad (2.62)$$

En passant à la limite :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}}\rangle &= i \frac{d|u_{n,\mathbf{k}}\rangle}{d\mathbf{k}} \\ &+ \sum_{i,i'} |\tilde{p}_{i,\mathbf{k}}\rangle \left[\langle \phi_{i,\mathbf{k}} | i \frac{d}{d\mathbf{k}} [|\phi_{i',\mathbf{k}}\rangle \langle \tilde{p}_{i',\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}}\rangle] - \langle \tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}} | i \frac{d}{d\mathbf{k}} [|\tilde{\phi}_{i',\mathbf{k}}\rangle \langle \tilde{p}_{i',\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}}\rangle] \right] \end{aligned} \quad (2.63)$$

Soit finalement :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{k},\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}} |u_{n,\mathbf{k}}\rangle &= \left[I + \sum_{i,i'} |\tilde{p}_{i,\mathbf{k}}\rangle s_{ii'} \langle \tilde{p}_{i',\mathbf{k}} | \right] i \frac{d}{d\mathbf{k}} |u_{n,\mathbf{k}}\rangle + \sum_{i,i'} |\tilde{p}_{i,\mathbf{k}}\rangle \chi_{ii'} \langle \tilde{p}_{i',\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle \\ &+ \sum_{i,i'} |\tilde{p}_{i,\mathbf{k}}\rangle s_{ii'} \langle i \frac{d\tilde{p}_{i',\mathbf{k}}}{d\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle \end{aligned} \quad (2.64)$$

avec :

$$\begin{aligned} \chi_{ii'} &= -\left(\langle \phi_i | \mathbf{r} - \mathbf{R}_a | \phi_{i'} \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} - \mathbf{R}_a | \tilde{\phi}_{i'} \rangle \right) \\ s_{ii'} &= \langle \phi_i | \phi_{i'} \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_{i'} \rangle \end{aligned} \quad (2.65)$$

Ces deux quantités s'avèrent indépendantes du vecteur \mathbf{k} .

À ce stade nous avons donc l'expression de la dérivée première du Hamiltonien appliquée à une fonction d'onde en PAW. Cette expression est très proche de celle obtenue en pseudo-potentiels ultra-doux par Miwa [52]. Dans le formalisme des pseudo-potentiels

ultra-doux, elle peut être directement introduite dans les formules des tenseurs impliquant le champ électrique.

Il reste à établir l'expression du terme d'ordre deux dans la formule de ces différents tenseurs. À partir de la dérivée du Hamiltonien par rapport au champ, elle est immédiate à obtenir. La contribution de la dérivée seconde de l'énergie par rapport à une déformation $\lambda_1 = \tau_{ai}, \varepsilon_{\alpha\beta}$ et au champ électrique s'écrit :

$$\begin{aligned} \left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \frac{d^2 \tilde{\mathcal{H}}}{d\mathcal{E}_j d\lambda_1} \right| \tilde{\psi}_n^{(0)} \right\rangle = & 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_n \left[\left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \sum_{ii'} s_{ii'} \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \left(|\tilde{p}_i\rangle i \frac{\partial \langle \tilde{p}_{i'}|}{\partial k_j} \right) \right| \tilde{\psi}_n^{(0)} \right\rangle \right. \\ & \left. + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \sum_{ii'} (\chi_{ii'})_j \frac{\partial |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_{i'}|}{\partial \lambda_1} \right| \tilde{\psi}_n^{(0)} \right\rangle + \left\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} \left| \sum_{ii'} s_{ii'} \frac{\partial |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_{i'}|}{\partial \lambda_1} \left| i \frac{\partial \tilde{\psi}_n^{(0)}}{\partial k_j} \right. \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.66)$$

La formule précédente va donc être une contribution à inclure dans les charges effectives et le tenseur piézoélectrique. Seules les dérivées des projecteurs \tilde{p}_i seront à calculer différemment selon que $\lambda_1 = \tau_{ai}$ ou $\lambda_1 = \varepsilon_{\alpha\beta}$ (voir annexe).

2.5 Mise en œuvre dans le code ABINIT

Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreuses formules spécifiques à la réponse à la déformation dans l'approche PAW sont à mettre en œuvre pour que le formalisme développé ici puisse être utilisé. Nous avons choisi de les implémenter dans le code ABINIT qui permettait au début du projet de faire ce type de calculs. Cependant, il n'était possible de les faire que dans le formalisme des pseudo-potentiels à norme conservée.

Nous allons, dans cette section, présenter l'organisation du code, discuter des modifications apportées au code et mettre en avant quelques difficultés rencontrées.

2.5.1 Présentation générale

ABINIT [32, 33, 34] est un code de calcul de structure électronique en théorie de la fonctionnelle de la densité utilisant une base d'ondes planes. C'est un projet collaboratif international sous licence GNU-GPL auquel participent de nombreux développeurs, en particulier dans le laboratoire qui m'a accueilli pour mon projet de thèse. Il s'agit d'un code qui dispose de nombreuses fonctionnalités permettant le calcul de propriétés allant bien au-delà du calcul d'état fondamental. Le calcul de fonctions de réponse en PAW en fait partie.

Le code est programmé en Fortran 2003, ce qui permet l'utilisation de structures de données complexes et l'interaction avec d'autres langages. C'est un code parallèle : notamment pour ce qui concerne la DFPT, il est possible de paralléliser sur les bandes, les points \mathbf{k} et les spins [53]. À des fins d'économie de mémoire, pour les calculs PAW, les quantités atomiques sont distribuées sur les différents processus.

Le code tire parti des transformées de Fourier rapides [54] pour effectuer les transferts entre l'espace réel et l'espace réciproque. Plusieurs algorithmes de résolution de l'équation de Schrödinger ont été implémentés ; en ce qui concerne la résolution de l'équation de Sternheimer — intrinsèquement parallélisable sur les bandes — seul un algorithme de gradient conjugué [55, 56] est disponible.

Nous ne discuterons pas ici des aspects communs à tous les calculs de DFPT mais uniquement des modifications apportées au code dans le cadre de ce projet.

2.5.2 Fonctions de réponse dans ABINIT

Dans la structure interne du code, il est possible d'enchaîner les différents calculs de fonctions de réponse. Il existe donc une boucle qui les effectue les unes après les autres. Chaque perturbation est numérotée par un indice ; elle peut être effectuée, par défaut, dans trois directions. Dans le code, les différentes perturbations sont répertoriées selon la numérotation suivante :

- Perturbation indicée de 1 à N_{atomes} : réponse à un déplacement atomique,
- Perturbation indicée $N_{\text{atomes}}+1$: réponse à une modification du vecteur \mathbf{k} ,
- Perturbation indicée $N_{\text{atomes}}+2$: réponse à une perturbation du champ électrique.
- Perturbation indicée $N_{\text{atomes}}+3$: réponse à une déformation uniaxiale

- Perturbation indicée $N_{\text{atomes}}+4$: réponse à un cisaillement

Un calcul de DFPT, dans ABINIT, se déroule en plusieurs étapes, correspondant aux calculs des différentes quantités nécessaires. Dans le cas de la réponse à une déformation d'un matériau isolant, les étapes sont les suivantes :

La procédure débute par un calcul d'état fondamental afin d'en extraire les fonctions d'onde. Dans l'objectif d'un calcul de DFPT, le critère de convergence à exiger pour le résidu des fonctions d'onde doit être très exigeant. En effet, l'application de la formule non-variationnelle pour le calcul de dérivée seconde de l'énergie nécessite que les fonctions d'onde soient localisées parfaitement dans leur minimum.

Dans une seconde étape, et en vue de l'application de la dérivée du Hamiltonien par rapport au champ électrique, il faut déterminer les dérivées des fonctions par rapport au vecteur d'onde \mathbf{k} . Il faut donc effectuer un calcul de DFPT pour la perturbation du vecteur \mathbf{k} (indexé $N_{\text{atomes}}+1$) et conserver dans un fichier les dérivées des fonctions d'onde. Le mot-clef *RFDDK* permet d'effectuer ce type de calcul.

Dans une troisième étape, et en vue du calcul du tenseur élastique relaxé, il faut calculer la matrice dynamique, à savoir la dérivée seconde de l'énergie par rapport aux déplacements atomiques. Cela s'effectue grâce au mot-clef *RFPHON* qui permet d'activer ce type de calcul (perturbations indicées $1-N_{\text{atomes}}$).

Dans une quatrième étape, et en vue du calcul du tenseur piézoélectrique, il faut calculer les charges effectives. Cela se réalise en effectuant un calcul de DFPT pour la perturbation du champ électrique (indice $N_{\text{atomes}}+2$), activée par le mot-clef *RFEFLD*. À ce stade, il est possible de conserver la dérivée des fonctions d'onde par rapport au champ électrique, ce qui permettra de calculer les réponses au champ en utilisant la formule alternative 2.54

La cinquième étape est le calcul du tenseur élastique à atomes fixes et celui des coefficients de couplage force-déformation. Il est activé par le mot-clef *RFSTRS*. Le code traite d'abord la réponse à la déformation uniaxiale puis un cisaillement (indices $N_{\text{atomes}}+3$ et $N_{\text{atomes}}+4$).

A la fin du calcul, toutes les dérivées calculées sont utilisées pour obtenir les quantités relaxées, selon la formule 1.115. Ce traitement est effectué avec l'outil ANADDB [57] qui calcule tous les tenseurs impliquant la réponse aux déformations.

Le calcul complet de DFPT est schématisé par la figure 2.2.

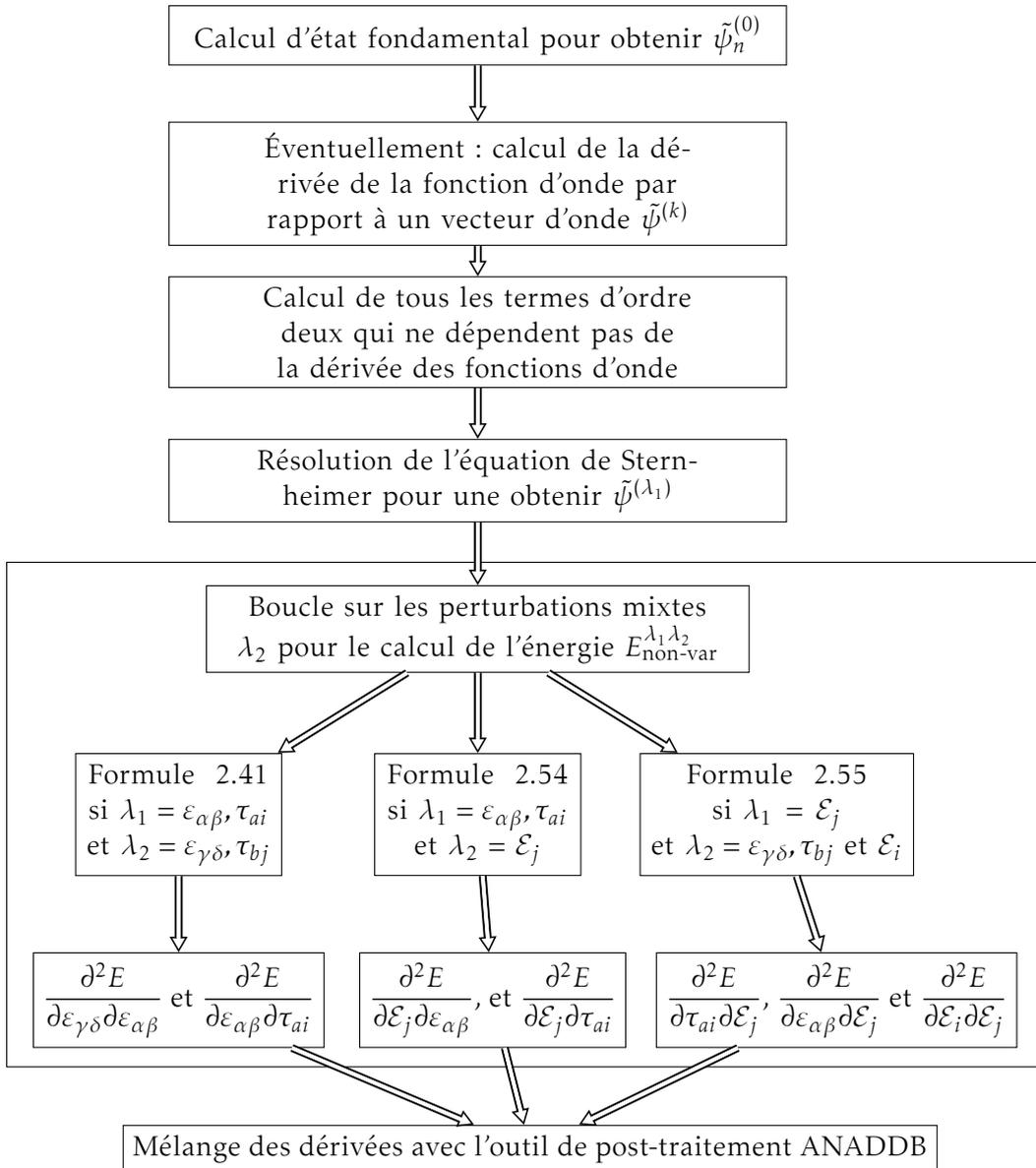


FIGURE 2.2 – Déroulement d'un calcul de DFPT dans ABINIT.

2.5.3 Programmation

La possibilité de calculer la réponse à un déplacement atomique avec la DFPT en PAW, a été développée et implémentée en 2008 [35]. La structure des sections de code de ce développement a pu être réutilisée en partie car, bien que de nature différente, le déplacement atomique et la déformation présentent des similitudes pour la programmation informatique. Un des objectifs a donc été de mutualiser les sections de code. Des modules informatiques contenant le code commun ont donc été créés. Une telle pratique de programmation est essentielle pour garantir la qualité du code car elle permet d'utiliser des routines dans des contextes différents, ce qui permet d'éliminer d'éventuelles "adhérences" cachées. Nous détaillons ci-dessous quelques exemples.

Le premier d’entre eux est la mutualisation du calcul du terme du second ordre de la dérivée de l’énergie non-locale. Comme nous l’avons vu précédemment 2.3, il y a peu de différences pour ce terme entre les différents types de perturbations. La principale d’entre elles est le calcul de la dérivée des projecteurs \tilde{p}_j . Ce calcul ayant été programmé pour chaque perturbation, le reste peut être rendu commun. Pour la réponse à la déformation, il faut ajouter les nombreux termes issus des dérivées du tenseur métrique et du volume. Nous avons donc totalement réécrit le code calculant le terme du second ordre en le rendant compatible avec toutes les perturbations, ainsi que pour les pseudo-potentiels à norme conservée et l’approche PAW.

Le deuxième exemple est celui de la résolution de l’équation de Sternheimer. Dans sa formulation générique, cette équation est la même quel que soit le type de perturbation. Seuls les calculs des dérivées du Hamiltonien et du recouvrement diffèrent d’une perturbation à l’autre ; il a donc été possible d’utiliser la même routine de minimisation du problème variationnel pour toutes les perturbations, y compris pour la réponse à la déformation. Une routine a été ajoutée pour appliquer la dérivée du Hamiltonien et celle du recouvrement. Dans cette dernière — uniquement —, le code est différent pour chaque perturbation. Dans l’approche PAW, le Hamiltonien non-local contient une partie auto-cohérente et une partie constante. La partie auto-cohérente ne dépend que des densités “sur-site” et de la matrice des occupations ρ_{ij} , qui ne dépendent que des fonctions d’onde et de leurs dérivées. Toutes ces dépendances sont génériques et identiques pour toutes les perturbations. La partie constante est différente d’une perturbation à l’autre à cause de la dérivée de l’intensité du pseudo-potential D_{ij} .

Le troisième exemple de mutualisation de code est celui du calcul des dérivées mixtes utilisant la formulation non-variationnelle. Cette dernière a une formulation générique pour toutes les perturbations. Seuls quelques termes sont nuls pour certaines perturbations (exemple : le champ électrique n’induit pas de modification de l’opérateur de recouvrement). Le terme d’ordre deux y est aussi différent mais il a fait l’objet du premier exemple cité ici.

La mutualisation de code est également mise en œuvre dans la définition des objets (au sens informatique du terme). Pour illustrer ce point, prenons l’exemple de la dérivée des densités “sur site” $\rho_1^{(\alpha\beta)}(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \rho_{ij}^{(\alpha\beta)} \phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})$. La formule à appliquer est en tout point identique à celle des densités, excepté qu’il faut utiliser la dérivée de la matrice des occupations plutôt que la matrice elle-même. Nous avons donc choisi de stocker les quantités sur site dans des objets informatiques de même type (“classe”), dans un langage orienté objet. Cet exemple est généralisable à de multiples autres quantités.

2.5.4 Optimisation du code

Dès lors que l’on utilise le code sur des systèmes de grandes tailles — comme l’étude menée dans ce projet de thèse — on se rend compte qu’il faut accélérer les calculs en optimisant au maximum la programmation. Ce travail a nécessité un investissement non négligeable et a consisté en plusieurs interventions, dont les suivantes :

- Il s’est avéré judicieux de regrouper des termes de natures différentes comme,

par exemple, la contribution du potentiel local et une partie du potentiel non-local. Cela a été mentionné plusieurs fois dans les sections précédentes (voir section 2.3) : il suffit d'additionner la pseudo-densité et la densité de compensation de charge dans la formule des potentiels locaux.

- Lorsque cela a été possible, les termes constants ont été pré-calculés et stockés, dans la mesure où cela n'est pas préjudiciable pour la mémoire. Il a été, par exemple, choisi de stocker le terme impliquant le Hamiltonien au second ordre, les vecteurs $\mathbf{r} - \mathbf{R}_a$ définissant l'espace autour de chaque atome, les valeurs de $g_l(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ en chacun des points au voisinage des atomes. Les projecteurs et leurs dérivées, en revanche, sont calculés à chaque itération car la mémoire nécessaire est trop importante.
- L'application sur les fonctions d'onde des principaux opérateurs mis en jeu peut également bénéficier d'une optimisation. Il est préférable, par exemple, de calculer simultanément $\mathcal{H}^{(\lambda_1)}|\tilde{\psi}_n^{(0)}\rangle$, $\mathcal{S}^{(\lambda_1)}|\tilde{\psi}_n^{(0)}\rangle$ et $|\delta\tilde{\psi}^{(\lambda_1)}\rangle$ en utilisant la même routine. Le coût numérique de ces opérations est principalement engendré par l'application des projecteurs non-locaux ou de leurs dérivées, qui sont identiques dans les trois cas cités.
- Une attention particulière a été portée sur la parallélisation du code. Dans sa grande majorité, la procédure utilisée pour les calculs de DFPT est intrinsèquement parallèle sur les spins, les vecteurs d'onde et les bandes. La résolution du problème variationnel associé à l'équation de Sternheimer peut se faire "bande par bande" au contraire de celui associé à l'équation de Schrödinger. Paralléliser les calculs n'est pas une tâche complexe. En revanche, il est plus technique de distribuer les données sur les différents processus de calcul, notamment en ce qui concerne les structures de données dépendantes des indices des bandes électroniques. Or, il s'agit d'une opération à mener impérativement pour diminuer l'occupation mémoire des fonctions d'onde. Dans le formalisme PAW, par exemple, il ne suffit pas de stocker les fonctions projetées sur les ondes planes $\langle g|\tilde{\psi}_n\rangle$, mais également leurs projections sur les projecteurs définis par la base locale $\langle \tilde{p}_i|\tilde{\psi}_n\rangle$. Nous avons fait le choix de distribuer ces quantités en mémoire, ce qui implique, à certaines étapes du calcul, d'effectuer des opérations de communication.

2.5.5 Difficulté numérique : intégrales dans les régions d'augmentation

Une des caractéristiques de notre implémentation de la DFPT en PAW est la présence, dans la plupart des formules — dérivées du Hamiltonien ou de l'énergie —, d'intégrales dans les régions d'augmentation autour des atomes. Dans le cas présent (réponse à une déformation), le nombre d'intégrales de ce type est important. En effet, chaque dérivée d'une intégrale par rapport à la déformation nécessite le calcul de deux intégrales dont l'une est la contribution de la variation de volume. Ce nombre est donc doublé à chaque ordre de dérivation.

Ces intégrales sont effectuées par sommation sur une grille régulière, c'est à dire un ensemble de points régulièrement espacés dans un domaine sphérique. La grille utilisée

est une grille auxiliaire — dite "double grille" — dont la finesse doit être adaptée pour converger les sommes. Il s'agit d'intégrer le produit d'un potentiel (ou de sa dérivée) multiplié par les moments de la densité de compensation de charge. Ci-dessous, un exemple de ce type d'intégrale :

$$I_{ij,lm}^{(\alpha\beta)} = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial \tilde{V}_{\text{eff}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}(\mathbf{r}) \frac{\partial Q_{ij}^{lm}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) d\mathbf{r} \quad (2.67)$$

Les moments Q_{ij}^{lm} (resp. leurs dérivées) sont des quantités qui s'expriment comme le produit d'une fonction radiale et d'une harmonique sphérique (resp. dérivée). Elles doivent donc être calculées pour un grand nombre de valeurs de i, j, l et m . Elles sont localisées dans les régions d'augmentation (sphériques) qui constituent donc le domaine d'intégration.

Les techniques disponibles pour les calculer ne sont pas très nombreuses. En effet, le domaine d'intégration n'étant pas cubique, les bornes d'intégration sont dépendantes les unes des autres et il n'est pas possible d'appliquer des schémas d'intégration d'ordre élevé, avec des poids dépendant des bornes d'intégration et du nombre de points de discrétisations. Les techniques d'intégration de types "somme de Simpson" ou "intégrale de Gauss" ne seraient envisageables que si l'on recalculait les poids, à chaque nouvelle intégration et pour chaque direction. La technique employée est donc celle des rectangles dont les poids ne dépendent pas de la forme du domaine : $\int_{\Omega} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{\Omega}{N} \sum_i f(\mathbf{r}_i)$. En conséquence, la convergence du résultat est lente en fonction de la finesse du pas de la grille. Les vecteurs \mathbf{r}_i sont stockés pour éviter de les calculer à nouveau.

Le problème posé par les intégrales dans l'espace réel n'est pas uniquement lié à la finesse de la grille. La principale difficulté rencontrée est due à leur lien avec les positions atomiques. Si l'atome central se déplace, le domaine d'intégration se déplace avec lui, et la précision d'intégration s'en voit modifiée. Pour illustrer ce problème, voici un exemple :

Choisissons, tout d'abord, d'effectuer l'intégrale autour d'un atome situé *exactement* sur un point de la grille d'espace. Si la fonction est symétrique (ce qui est le cas pour $Q_{ij}^{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$), des termes vont parfaitement s'annuler ou s'additionner.

Choisissons ensuite d'effectuer une petite translation du système en maintenant la grille fixe. Le point central de l'intégrale ne sera plus exactement situé sur un point de la grille et les valeurs de la fonction symétriques ou opposées ne le seront plus. Le résultat, en théorie indépendant par translation, sera différent.

Ce problème est bien connu des codes utilisant une discrétisation d'espace réel : le système (calculé) n'est plus invariant par translation et une correction doit généralement être appliquée. Dans notre cas, le problème est largement amplifié ; en effet, les intégrales sont nombreuses et on calcule leurs dérivées et leurs dérivées secondes. Dans le code de DFPT, cela va se traduire par un non-respect des règles de somme, comme la règle de somme acoustique ou celle de neutralité de charge.

Pour remédier au problème, plusieurs solutions sont envisageables :

- Il serait possible de calculer ces intégrales dans l'espace réciproque, ce qui aurait pour effet de les détacher des positions des atomes. Ne se poserait alors plus qu'un problème de convergence en taille de grille. Cette solution est choisie par plusieurs codes de DFT en base d'ondes planes pour des calculs d'état fondamental. Cependant, dans le cas présent, elle serait particulièrement consommatrice de ressources de calcul car le nombre d'intégrales à réaliser est très important. Il faudrait, de plus, calculer les intégrales dans l'espace complet et non plus dans une zone restreinte autour de l'atome.
- On peut appliquer "manuellement" les différentes règles de somme. C'est une solution classique qui a l'avantage de fonctionner de façon empirique. Nous l'avons implémentée.
- Il est possible d'utiliser une technique qui consiste à réaliser le calcul de plusieurs "exemplaires" de l'intégrale, sur des grilles légèrement déplacées les unes par rapport aux autres puis d'en prendre la moyenne. Dans notre cas, cette solution n'a pas prouvé son efficacité sur les fonctions à dériver.
- Il est possible d'implémenter une technique plus élaborée telle que la "méthode des tétraèdres". Cette technique a prouvé son efficacité pour les intégrales dans l'espace réciproque (zone de Brillouin) et elle devrait être parfaitement applicable dans l'espace réel. Elle reste cependant assez lourde à mettre en œuvre.

De fait, pour le cas des calculs de DFPT, la solution consistant à imposer les règles de somme donne de bons résultats car la grille est fixée et identique pour toutes les intégrales. Les compensations d'erreur s'opèrent donc bien. Il n'en est pas de même pour les calculs effectués en différences finies. En effet, en appliquant une petite déformation manuelle au système, deux effets indésirables se produisent : 1-la grille se déforme (car elle est liée à la cellule de simulation), 2-les atomes quittent leurs positions sur les points de la grille. L'erreur induite sur les intégrales dans l'espace réel est donc très importante. Elle est généralement différente lorsque l'on déforme dans une direction et dans la direction opposée, ce qui est requis pour la plupart des schémas de dérivation numérique. La dérivée numérique est donc fortement impactée.

Cette problématique sera illustrée dans la section suivante, consacrée à la validation numérique de l'implémentation.

2.6 Validation et tests

La validation d'un code de simulation numérique est une étape nécessaire. Son objectif est double : il s'agit, d'une part, de valider les équations du formalisme, d'autre part de tester la qualité de leur mise en œuvre numérique. Ces deux aspects sont interconnectés et difficilement dissociables. Par ailleurs, une fois le code informatique validé, il est indispensable de tester son comportement numérique : contrôle des paramètres de convergence, lien entre ces paramètres, consommation en ressources de calcul, ...

Dans le cadre de ce projet, la procédure de validation est clairement définie. Il s'agit de calculer différentes dérivées analytiques de l'énergie par rapport à une déformation. Ces dérivées sont les limites, à très faible déformation, de variations d'énergie. Les dérivées seconde sont, elles, les limites de variations de dérivées d'ordre un. Il est donc possible, quel que soit le cas de figure, de calculer, par "différences finies", les différentes quantités implémentées ici.

La procédure apparaît simple ; cependant, les formules à tester sont longues, donc les sources d'erreurs multiples. Durant le développement, il y a toutes les chances que plusieurs erreurs soient commises et un désaccord final entre le calcul analytique (DFPT) et numérique (différences finies) ne permettra pas d'identifier la source du problème. Il est donc indispensable de pouvoir tester les différentes contributions de manière indépendante, lorsque cela est possible ; dans le cas des dérivées, il s'agit des dérivées partielles. Elles s'obtiennent théoriquement en maintenant constants certains paramètres du calcul. Comme nous allons le voir, cela n'est pas toujours immédiat. Certains termes sont faciles à isoler — par exemple la contribution "géométrique" du potentiel local —, d'autres seront complexes à tester. C'est le cas, notamment des quantités auto-cohérentes telles que la contribution du potentiel de Hartree car elle nécessite la connaissance de la dérivée de la densité. Cette dernière, comme nous allons le montrer, n'est pas une quantité facile à maintenir constante.

2.6.1 Difficultés de mises en œuvre

Bien que d'apparence simple, la mise en œuvre de la méthode des différences finies pose un certain nombre de difficultés qu'il faut maîtriser pour contrôler la justesse de ses résultats. Il s'agit, avant tout, d'être confiants dans les calculs car ils sont destinés à servir de références.

Dans le cadre de la réponse à une déformation, les difficultés rencontrées sont au nombre de quatre, de nature différente. Avant de les passer en revue, rappelons que la procédure est la suivante : il s'agit de calculer les énergies du système initial dans plusieurs états de déformation, régulièrement espacés, puis d'appliquer un schéma de dérivation numérique, en contrôlant la précision par rapport au "pas de déformation". Plus le schéma est précis, plus le nombre de points à calculer est important, comme le montrent les formules suivantes [58] :

$$f''(x) \approx \frac{f(x + \delta) - 2f(x) + f(x - \delta)}{\delta^2} \quad (2.68)$$

$$f''(x) \approx \frac{-f(x+2\delta) + 16f(x+\delta) - 30f(x) + 16f(x-\delta) - f(x-2\delta)}{12\delta^2} \quad (2.69)$$

Les difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre de la méthode des différences finies dans le cadre des déformations sont les suivantes :

Valeur du pas de déformation

Pour définir chaque configuration déformée du système initial (chaque "point" du schéma numérique de dérivation), nous appliquons une matrice de déformation à la matrice des vecteurs de base de la cellule de simulation ; par exemple :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & \delta & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

L'amplitude de la déformation est déterminée par un paramètre δ qu'il faut choisir judicieusement car il va directement contrôler le comportement numérique du test. Un paramètre δ trop grand ne sera pas adapté au calcul d'une limite en zéro ; par ailleurs, une déformation trop importante risquerait de faire sortir le matériau de son domaine élastique et nous ne serions plus dans le cadre de la théorie développée ici. Un paramètre δ trop petit est également problématique. En effet, les différentes configurations seraient alors trop proches et les différences d'énergies risqueraient d'être très faibles et très proches de la "précision machine". Les calculs ne seraient alors plus effectués avec suffisamment de chiffres significatifs.

Sur la figure 2.3, sont comparés les résultats obtenus par le calcul de DFPT (après validation, donc supposé exact) et par un calcul de différences finies effectué à différentes valeurs de la déformation δ ; il s'agit du calcul de la constante C_{11} d'un cristal d'arséniure de gallium.

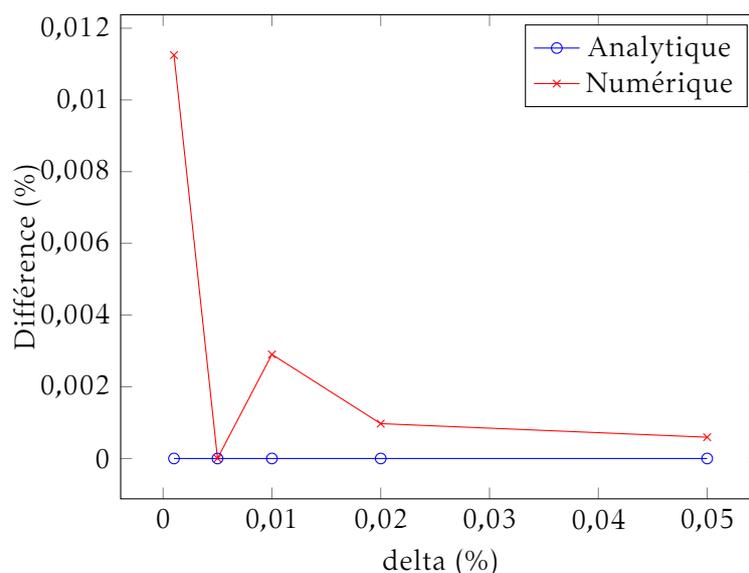


FIGURE 2.3 – Convergence en déformation (delta en %) de C_{11} .

On remarque qu'il est très difficile de trouver une valeur de δ qui permette d'obtenir *systématiquement* un accord parfait, et ce, pour les raisons évoquées précédemment. Le paramètre δ est trop grand ou trop petit. En effectuant nos tests comparatifs de validation, il faudra tenir compte de ce problème. En cas de désaccord entre le calcul analytique et le calcul numérique, il faudra vérifier que la valeur de la déformation n'est pas en cause. En théorie, l'accord attendu entre les deux méthodes doit être de l'ordre de la précision machine.

Déformation de la grille de discrétisation

La déformation du système par l'application d'une contrainte va entraîner une modification de la grille utilisée pour représenter les champs scalaires dans l'espace réel. En effet, celle-ci est définie — dans la grande majorité des codes — en coordonnées réduites et interdépendantes des vecteurs de la cellule de simulation. La Figure 2.4 illustre ce propos.

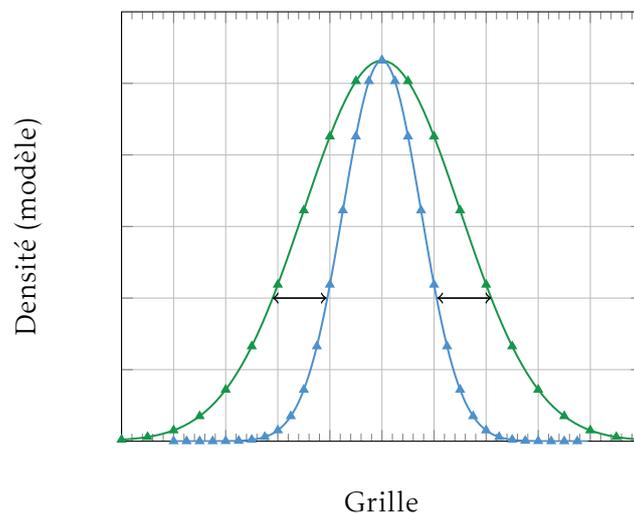


FIGURE 2.4 – Représentation schématique du problème de changement de grille suite à la déformation : en vert, la densité initiale, en bleu la densité après déformation.

Cet effet de la grille, en particulier sur les intégrales, est un problème connu. Il se manifeste dès lors que l'on déforme la cellule, par exemple lorsqu'il s'agit de calculer des contraintes. Il est à l'origine de la contribution dite "de Pulay" aux contraintes, effet indésirable de la variation du pas de grille sous l'effet d'une déformation.

Mais, dans le cas présent, la difficulté est différente : il s'agit de pouvoir maintenir constant un champ scalaire (une densité ou un potentiel) afin de découpler son effet sur les dérivées. Concrètement, pour calculer une dérivée telle que $\left. \frac{\partial V_{Hxc}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\rho^{(0)}}$, dans laquelle la densité ρ doit être maintenue constante, il faut pouvoir conserver la forme et les valeurs de la densité. Si nous nous contentons de maintenir le tableau " $\rho[i]$ " constant, il se produit mécaniquement ce qui est illustré dans la Figure 2.4. Pour conserver la densité dans sa valeur initiale, il faut utiliser une méthode plus élaborée (ex. : un ajustement d'une grille sur l'autre) ou trouver une méthode pour effectuer un test discriminant sans

avoir à maintenir la densité constante.

Ce problème de la variation de grille est propre à la représentation dans l'espace réel, et donc, dans le cas de ABINIT, spécifique à l'implémentation en PAW.

Intégrales dans l'espace réel

Cet aspect du problème a été développé dans le chapitre précédent. Il est, là encore, question de la modification de la grille suite à une déformation.

Dans un calcul de "différences finies", le système initial n'est pas déformé et les atomes sont généralement présents sur des points de la grille (du moins, dans les cas tests, pour simplifier le débogage). En appliquant une petite déformation à la cellule, les atomes quittent ces positions privilégiées et se trouvent légèrement décalés par rapport à la grille. Cette petite modification a un effet très important sur les intégrales effectuées dans l'espace réel, puisque l'on perd, généralement, les symétries et les compensations d'erreur.

Pour illustrer le problème, prenons un exemple très simplifié : imaginons une intégrale d'une fonction f calculée sur deux points symétriques par rapport à la position du noyau atomique, à la distance r_0 du centre. Par la méthode des "rectangles", cette intégrale sera égale à $\frac{\Omega}{2}(f(r_0) + f(-r_0))$. Si maintenant, on déplace légèrement le noyau atomique d'une distance δr , en maintenant la grille fixe, l'intégrale sera égale à $\frac{\Omega}{2}(f(\delta r + r_0) + f(\delta r - r_0))$, ce qui — dans notre exemple — est très différent. Si l'on augmente fortement la finesse de la grille, une convergence des deux résultats est attendue.

Cependant, dans notre cas, même à des finesses de grille très importantes, nous avons constaté un effet non négligeable. Ce problème est spécifique à la méthode des différences finies en déformation. Dans les calculs de DFPT, en revanche, toutes les intégrales sont effectuées sur le système initial. Comme nous le verrons par la suite, plus le nombre d'intégrales sera important, plus il sera difficile de faire converger le résultat analytique vers le résultat numérique (sauf, effectivement, en utilisant une grille très dense). L'effet sera plus visible, par exemple, dans les calculs nécessitant de dériver deux fois par rapport à la déformation que dans les calculs n'utilisant qu'une seule de ces dérivées.

Calculs de différences finies sous champ électrique constant

Parmi les quantités à tester, celles qui correspondent à une réponse à la perturbation du champ électrique sont à traiter différemment. En effet, il s'agit de dérivées de la polarisation par rapport à un déplacement atomique — pour obtenir les charges effectives — ou par rapport à une déformation — pour obtenir le tenseur piézoélectrique —. Pour les tester, en utilisant une méthode de "différences finies", il y a deux possibilités : 1-calculer de faibles variations de *polarisabilité* sur différentes cellules perturbées, ou, 2-calculer de faibles variations de forces (resp. contraintes) sur des cellules soumises à des champs électriques différents. Dans les deux cas, il faut effectuer des calculs d'état fondamental dans le formalisme de la "Théorie Moderne de la Polarisation" ("Modern Theory of Polarisation") [59, 60, 61]. La description de cette théorie, qui utilise le concept de "Phase de Berry", dépasse le cadre de ce mémoire ; elle est disponible dans les fonctionnalités du code ABINIT, récemment mise en œuvre dans l'approche PAW [39].

Après une étude des fonctionnalités de ABINIT, il s'avère que seule la première des deux alternatives citées précédemment peut être mise en œuvre. Il s'agira donc d'effectuer deux calculs sur la même cellule : un calcul d'énergie de l'état fondamental standard (en l'absence de champ électrique), suivi d'un calcul d'énergie en présence d'un petit champ électrique. La variation des forces doit permettre d'obtenir les charges effectives, celle des contraintes les éléments du tenseur piézoélectrique.

L'utilisation de calculs "sous champ fini" pour une comparaison directe avec la DFPT n'est cependant pas une opération immédiate. En effet, en étudiant un peu plus en détail le formalisme de la Phase de Berry, on s'aperçoit qu'il faut manier les résultats avec précaution afin de comparer des objets à précision équivalente. La difficulté provient directement de l'expression de la phase de Berry qui s'exprime comme l'intégrale, sur un contour, du potentiel de Berry :

$$A(\mathbf{k}) = -\text{Im}\langle\psi_{\mathbf{k}}|\nabla_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (2.71)$$

Pour des raisons pratiques de mise en œuvre, la dérivée par rapport à \mathbf{k} de la fonction présente dans la formule précédente est calculée en différences finies ; il n'était pas concevable d'effectuer un calcul de DFPT pour obtenir une propriété de l'état fondamental. Cette dérivée est calculée de la manière suivante :

$$\langle\psi_{\mathbf{k}}|\nabla_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle \cdot \mathbf{b} = (\langle\psi_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{b}}\rangle - 1) \quad (2.72)$$

où \mathbf{b} est une différence de vecteurs d'onde \mathbf{k} , si possible petite.

Cette expression de la dérivée de la fonction d'onde par rapport au vecteur \mathbf{k} est une approximation qui introduit nécessairement un désaccord numérique avec les calculs de DFPT qui, eux, utilisent une dérivée analytique. Pour s'en affranchir, il faut suivre une démarche particulière : dans un premier temps, à l'issue des calculs en phase de Berry, il faut écrire les valeurs de la dérivée de la fonction d'onde par rapport à \mathbf{k} dans un fichier. Dans un second temps, ce fichier est utilisé dans les calculs de DFPT. En procédant ainsi, on élimine une source de désaccord entre les calculs numériques et analytiques.

Par ailleurs, ce calcul "manuel" de la dérivée de la fonction d'onde a un autre effet indésirable. La convergence des calculs va être très sensible à la valeur du vecteur de discrétisation \mathbf{b} qui doit être le plus petit possible. Or ce vecteur est choisi comme une différence entre deux vecteurs d'onde \mathbf{k} . Pour converger, les calculs d'état fondamental sous champ électrique auront donc besoin d'un échantillonnage de l'espace des \mathbf{k} très dense. Ceci se vérifie dans la pratique comme l'illustre la Figure 2.5. Dans cet exemple de calcul de charge effective, on peut constater que les calculs de DFPT convergent beaucoup plus rapidement que les calculs de différences finies (sous champ) en fonction de la densité de vecteurs \mathbf{k} . Nous avons même, dans la plupart des cas, eu des difficultés à faire se rejoindre les deux types de calculs, par manque de mémoire informatique.

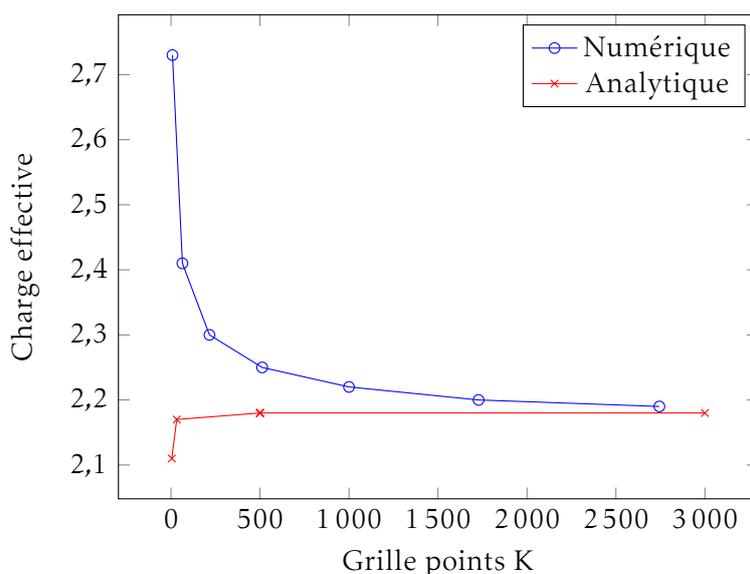


FIGURE 2.5 – Convergence d'un calcul de charge effective en fonction de la densité de points \mathbf{k} . En bleu, le calcul effectué en différences finies (Théorie Moderne de la Polarisation); en rouge le calcul DFPT. Système test : arséniure d'aluminium.

2.6.2 Validation des calculs de réponse aux déformations

Pour mettre en œuvre toutes les formules détaillées dans les premières sections de ce chapitre, il a fallu adopter une procédure de test rigoureuse, en procédant par étapes. L'implémentation de chaque nouvelle dérivée partielle a été vérifiée selon la procédure décrite dans la section précédente, avec plus ou moins de difficulté. Au terme du projet d'implémentation, chaque dérivée partielle a été validée. L'exemple suivant (Table 2.1) est une comparaison des résultats obtenus pour la contribution du pseudo-potential local à la dérivée seconde de l'énergie (voir formule 2.9), d'une part en effectuant le calcul en DFPT, d'autre part en les déduisant de différences finies. Le cas test est un cristal d'aluminium dans sa phase cubique à faces centrées (cfc) :

Direction	ϵ_{11}	ϵ_{22}	ϵ_{33}
Différences finies	-0,75390493889	-1,1024453379	-1,1024453379
Formule analytique	-0,75390493830	-1,1024453377	-1,1024453377
Différence	7e-8%	2e-8%	2e-8%
Direction	ϵ_{13}	ϵ_{32}	ϵ_{12}
Différences finies	7,7478473743	1,49788175025	1,49788175025
Formule analytique	7,7478473742	1,49788175024	1,49788175024
Différence	6e-08%	8e-10%	8e-10%

TABLE 2.1 – Comparaison du calcul analytique et par différences finies de $\frac{\partial V_H(G)}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}$. Cas test : cristal d'aluminium (cfc).

Les différences finies donnent un résultat en excellent accord avec le calcul DFPT, ce qui permet de valider cette étape de notre développement.

En effectuant cette étape de validation tout au long du développement et ce sur les différentes dérivées partielles, il est possible de progresser plus efficacement.

Une fois les différentes dérivées partielles programmées (et validées), il faut les assembler pour obtenir la valeur de la dérivée totale. Dans le formalisme DFPT considéré ici, il y a deux expressions de cette dérivée seconde de l'énergie : la formulation variationnelle (qui n'est appliquée que pour la réponse à une seule perturbation $\varepsilon_{\alpha\beta}$) et la formulation non variationnelle (qui associe deux perturbations $\varepsilon_{\alpha\beta}$ et $\varepsilon_{\gamma\delta}$). Ces deux expressions doivent converger vers la même valeur, et ce, lorsque les dérivées des fonctions d'onde $\tilde{\psi}_n^{(\alpha\beta)}$ sont parfaitement convergées. En effet, rappelons ici que la formulation non-variationnelle n'est utilisable que si les fonctions d'onde sont dans un minimum parfait permettant de supposer qu'elles ne varient plus en fonction de l'une des deux perturbations.

Dans le cas du tenseur élastique — et uniquement dans ce cas —, il est donc possible de comparer les éléments diagonaux obtenus à l'aide de l'une ou l'autre des formulations. L'exemple qui suit (Table 2.2) est une comparaison des valeurs obtenues avec les deux formulations pour l'aluminium dans sa phase cubique à face centrées (cfc).

C_{ij}	C_{11}	C_{22}	C_{33}
var.(Ha/bohr ³)	-0,7423904	-0,7423904	-0,7423904
non var.(Ha/bohr ³)	-0,7423902	-0,7423902	-0,7423902
Différence	2e-5%	2e-5%	2e-5%
C_{ij}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
var.(Ha/bohr ³)	-0,3117430	-0,3117430	-0,3117430
non var.(Ha/bohr ³)	-0,3117429	-0,3117429	-0,3117430
Différence	8e-6%	8e-6%	8e-6%

TABLE 2.2 – Comparaison entre la formulation variationnelle et non variationnelle à grande convergence des pseudo-fonctions d'onde. Cas test : cristal d'aluminium (cfc).

L'accord obtenu est excellent et valide cette étape de la programmation. Il valide également les deux expressions théoriques.

Si chaque étape du processus de programmation fait l'objet d'une vérification numérique telle que celles décrites précédemment, la validation finale a toutes les chances de donner un résultat positif.

Les résultats présentés ici (Tables 2.2 et 2.1) ont été obtenus sur un cristal "modèle" d'aluminium dans la structure diamant (cubique à faces centrées avec un motif à deux atomes). Nous avons effectué de multiples autres tests numériques sur des configurations plus complexes.

Pour effectuer le calcul de différences finies, nous ne relaxons pas les positions atomiques car il s'agit, ici, de tester le tenseur élastique "à atomes fixes".

Nous avons volontairement baissé l'échantillonnage de la zone de Brillouin et l'énergie de coupure de la base d'ondes planes car, en théorie, ils ne doivent pas avoir d'influence sur la qualité de la comparaison numérique. En revanche, comme cela a été mentionné dans la section précédente, il est très important de converger les calculs en fonction du pas de la grille servant à représenter les densités et les potentiels dans l'espace réel (la "double grille" du formalisme PAW).

Pour être complet et ne laisser aucun doute, nous avons effectué les tests en activant — ou non — de nombreuses options du calcul : polarisation de spin, LDA+U, diverses fonctionnelles LDA, etc... En particulier, nous avons testé deux alternatives du formalisme PAW qui diffèrent par l'expression de l'énergie d'échange et corrélation [62]. La première formulation, de Blöchl [1], exprime l'échange et corrélation sans tenir compte de la compensation de charge : $E_{xc}(\mathbf{r}) = E_{xc}[\tilde{\rho} + \tilde{\rho}_c](\mathbf{r})$. La seconde formulation, proposée par Kresse et Joubert [44], utilise une expression de l'énergie d'échange et corrélation qui contient la compensation de charge : $E_{xc}(\mathbf{r}) = E_{xc}[\tilde{\rho} + \hat{\rho} + \tilde{\rho}_c](\mathbf{r})$.

Constante élastique	C_{11}	C_{12}	C_{44}
DF(Ha/bohr ³)	0,77324827	-0,164312725	0,035892414
DFPT(Ha/bohr ³)	0,77324825	-0,164313030	0,035892345
Différence	3e-6%	2e-4%	2e-6%

TABLE 2.3 – Tenseur élastique à atomes fixes d'un cristal d'aluminium (cfc), calcul analytique et numérique. $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\delta\gamma}}$ dans la formulation de Blöchl : $E_{xc}[\tilde{\rho} + \tilde{\rho}_c]$

Constante élastique	C_{11}	C_{12}	C_{44}
DF(Ha/bohr ³)	0,772633374	-0,165945432	0,036581408
DFPT(Ha/bohr ³)	0,772632974	-0,165945829	0,036581394
Différence	5e-5%	2e-4%	3e-5%

TABLE 2.4 – Tenseur élastique à atomes fixes d'un cristal d'aluminium (cfc), calcul analytique et numérique. $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\delta\gamma}}$ dans la formulation de Kresse-Joubert : $E_{xc}[\tilde{\rho} + \hat{\rho} + \tilde{\rho}_c]$

Un processus de validation totalement identique a ensuite été appliqué à l'implémentation des coefficients couplant les déformations internes aux forces : chaque dérivée partielle a fait l'objet d'une vérification minutieuse par la comparaison aux calculs de différences finies. L'étape finale a été d'effectuer une validation sur le tenseur complet (Table 2.10).

Notons cependant que le tenseur de couplage force-déformation n'est pas soumis aux mêmes difficultés que le tenseur élastique. En effet, il est possible d'effectuer les calculs de différences finies sans avoir à déformer la cellule de simulation. Pour calculer $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_\alpha}$, il suffit de déplacer l'atome τ_α en plusieurs points et de calculer la dérivée

numérique des contraintes, calculées, elles analytiquement par le code. Nous ne rencontrons donc pas les *artefacts* liés à la déformation de la grille d'intégration. C'est pour cela que, généralement, l'accord entre la DFPT et les différences finies est bien meilleur que pour le tenseur élastique à atomes fixes. Pour calculer $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{\alpha}}$, nous avons également déformé la boîte de simulation en plusieurs point $\varepsilon_{\alpha\beta}$ et calculé la dérivée numérique des forces. Les résultats du calcul du tenseur de couplage force-déformation effectué par un calcul de différences finies sont reportés dans la table 2.5. Comme nous le remarquons, en l'absence de problèmes numériques, les deux méthodes de différences finies — déformation ou déplacement atomique — donnent exactement le même résultat, lui-même égal au résultat DFPT. Or, on constate que les calculs effectués en utilisant la seconde méthode (voir table 2.7) ne donnent pas nécessairement un accord de la même qualité que ceux n'utilisant pas de déformation manuelle. Ceci constitue une démonstration supplémentaire des problèmes numériques liées aux intégrales dans l'espace réel lors des calculs du tenseur élastique en utilisant des petites déformations.

$\varepsilon_{\alpha\beta} a i$	DF+PAW	DFPT+PAW	Différence
1 1 1	-0,844527589	-0.8445267719	9.e-5%
2 1 1	0,844527589	0,8445267918	9.e-5%
4 1 1	0,402399077	0,4023991076	7.e-6%
5 1 1	0,696975608	0,6969756945	1.e-5%
6 1 1	0,487587971	0,4875877729	4.e-5%

TABLE 2.5 – Calcul des coefficients de couplage force-déformation pour un cristal d'arséniure d'aluminium. Calculs en DFPT et par différences finies de $\frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{ai} \partial \varepsilon_{\alpha\beta}}$. Les différences finies sont appliquées sur les contraintes et utilisent un déplacement atomique.

$\varepsilon_{\alpha\beta} a i$	DF+PAW	DFPT+PAW	Différence
1 1 1	-0,844526676	-0,8445267719	1.e-5%
2 1 1	0,844526940	0,8445267918	2.e-5%
4 1 1	0,402398816	0,4023991076	7.e-5%
5 1 1	0,696975293	0,6969756945	6.e-5%
6 1 1	0,487588211	0,4875877729	9.e-5%

TABLE 2.6 – Calcul des coefficients de couplage force-déformation pour un cristal d'arséniure d'aluminium. Calculs en DFPT et par différences finies de $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}}$. Les différences finies sont appliquées sur les forces et utilisent une déformation.

Pour conclure cette section sur la validation de la réponse à déformation, il est utile de présenter une information supplémentaire, à savoir comment se comparent les calculs PAW aux calculs utilisant des pseudo-potentiels à norme conservée. Le tableau 2.7

présente les résultats obtenus sur un cristal d'arséniure d'aluminium (AlAs), un matériau semi-conducteur.

Les deux tenseurs (élastique et couplage interne) sont à la fois validés par la comparaison aux différences finies et tout à fait compatibles avec le calcul en pseudo-potentiels à norme conservée (pour ce type de matériau, les pseudo-potentiels classiques donnent déjà d'excellents résultats).

Comme évoqué précédemment, l'écart légèrement plus important entre la DFPT et les différences finies pour le tenseur élastique trouve sa source dans les difficultés de mise en œuvre de la méthode des différences finies.

Constante élastique	C_{11}	C_{12}	C_{44}
DFPT+NCPP(GPa)	113,37	57,99	79,37
DFPT+PAW(GPa)	115,51	58,70	79,66
DF+PAW(GPa)	115,50	58,68	79,70

$$(a) \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\delta\gamma}}$$

$\varepsilon_{\alpha\beta} a_i$	DFPT+NCPP	DF+PAW	DFPT+PAW
1 1 1	0,1635395744	0,1585796393	0,1586381939
2 2 2	0,1635395744	0,1585796392	0,1586381962
3 3 3	0,1635395744	0,1585796392	0,1586381983

$$(b) \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tau_{ai}}$$

Constante élastique	\tilde{C}_{11}	\tilde{C}_{12}	\tilde{C}_{44}
DFPT+NCPP(GPa)	113,3	58,0	53,0
DFPT+PAW(GPa)	115,5	58,7	54,3
M. Krieger [63]	119,9	57,5	56,6

(c) Tenseur élastique complet

TABLE 2.7 – Calcul analytique et numérique du tenseur élastique à atomes fixes, tenseur de couplage force-déformation et tenseur élastique relaxé d'un cristal de AlAs (cfc) à 0 GPa. La comparaison du tenseur élastique complet est effectuée avec une étude expérimentale de M. Krieger et collaborateurs [63].

2.6.3 Validation des calculs de réponse au champ électrique

L'implémentation du calcul des dérivées secondes de l'énergie par rapport au champ électrique (associé à une autre perturbation) a fait l'objet d'une étape indépendante du travail de programmation informatique. En effet, les formules à mettre en œuvre — dérivées dans le cadre de la limite des grandes longueurs d'onde — sont très différentes de celles obtenues pour les autres types de réponse. Cette partie du code a donc été testée séparément, en utilisant des calculs de différences finies sous champ électrique, comme

décrit dans la section 2.6.1. On rappelle que la réponse au champ électrique n'a d'intérêt que dans le cas des matériaux isolants.

Le cristal d'arséniure d'aluminium a déjà fait l'objet d'un test en ce qui concerne la réponse à déformation. Ce matériau isolant (semi-conducteur), cubique à faces centrées, est un bon candidat pour valider l'implémentation des dérivées par rapport au champ électrique. Les résultats obtenus pour le calcul des charges effectives $-\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{\mathcal{E}}_j \partial \tau_{ai}}$ et du tenseur piézoélectrique $\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{\mathcal{E}}_j \partial \varepsilon_{\alpha\beta}}$ sont présentés dans la Table 2.8.

Une comparaison aux résultats obtenus avec des pseudo-potentiels à norme conservée est également présentée. Elle permet de juger de la qualité des résultats, en particulier du meilleur accord avec les résultats expérimentaux (du moins pour ce matériau).

	Charges effectives
DFPT + PAW	2,18
DF + PAW	2,21
DFPT + NC	2,06
Exp.[64]	2,20

(a) $\delta_{\alpha j} Z - \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{\mathcal{E}}_j \partial \tau_{ai}}$

	e_{33}
DFPT+NCPP	-0,745588
DF+PAW	-0,715065
DFPT+PAW	-0,697317

(b) $\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{\mathcal{E}}_j \partial \varepsilon_{\alpha\beta}}$

TABLE 2.8 – Calcul des charges effectives et du tenseur piézoélectrique pour ALAs. Résultats obtenus en DFPT (PAW et pseudo-potentiels (NCPP)) et différences finies.

On constate, à la lecture des résultats précédents, que l'accord parfait avec les différences finies n'a pas été atteint pour cet exemple. Il n'a, en effet, pas été possible d'atteindre la convergence complète des calculs dans le formalisme "Phase de Berry" (sous champ électrique fini). Cette difficulté a été mentionnée dans la **section 2.6.1**.

Afin de s'assurer du bon comportement du code, il est possible de réaliser un test additionnel qui confirmera la cohérence de toutes les quantités calculées. Il est possible de calculer les dérivées mixtes de l'énergie incluant une dérivée par rapport au champ électrique en utilisant les deux formules proposées en 2.6.1 (équations 2.54 et 2.55). Il s'agit de calculer successivement la dérivée $\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{\mathcal{E}}_j \partial \tau_{ai}}$ (en utilisant la dérivée des fonctions d'onde par rapport à un déplacement atomique), puis la dérivée $\frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{ai} \partial \vec{\mathcal{E}}_j}$ (en utilisant la dérivée des fonctions d'onde par rapport au champ électrique).

Ces deux expressions sont totalement différentes et un accord entre elles est une validation sérieuse à la fois des formules et de leur mise en œuvre informatique.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus pour ce test sur le système test ALAs; ils démontrent la qualité de l'implémentation. Pour obtenir ce type de résultat, il faut

requérir une très grande convergence des pseudo-fonctions d'onde.

atome & direction	$\frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{ai} \partial \vec{\xi}_j}$	$\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{\xi}_j \partial \tau_{ai}}$	Différence
Al x	2.0809686316	2.0809686050	1e-6%
As x	-2.0828968572	-2.0828968405	8e-7%

TABLE 2.9 – Calcul des charges effectives de AlAs selon la direction x. Comparaison entre les deux expressions non-stationnaires.

2.6.4 Mise en œuvre sur des systèmes représentatifs

Avant de commencer notre étude, en utilisant le formalisme développé et le code programmé, il peut être intéressant de s'assurer de leur bonne applicabilité sur des systèmes réalistes. Nous présentons ici des tests simples effectués sur des cellules de simulation représentatives des calculs que nous allons effectuer par la suite (matériaux du cœur et du manteau terrestre). L'objectif est double : 1-tester la précision numérique des calculs, 2-vérifier leur accord avec des calculs ou des résultats expérimentaux existants.

Le premier système test envisagé est une cellule de fer contenant une impureté de carbone. Nous avons construit une super-cellule composée de $2 \times 2 \times 1$ cellules hexagonales compactes de fer (16 atomes) contenant, en position interstitielle, un atome de carbone. La cellule est soumise à une pression compatible avec les conditions du noyau terrestre. L'échantillonnage de l'espace des vecteurs \mathbf{k} n'est pas très dense, mais ce n'est pas le propos ici. Nous obtenons les résultats suivants :

Constante élastique	\tilde{C}_{11}	\tilde{C}_{22}	\tilde{C}_{33}	\tilde{C}_{44}	\tilde{C}_{55}	\tilde{C}_{66}
DF(Ha/bohr ³)	127,409	127,444	47,284	25,254	25,244	41,037
DFPT(Ha/bohr ³)	127,428	127,428	47,295	25,244	25,244	41,038
Différence	1e-2%	1e-2%	2e-2%	2e-3%	2e-3%	3e-3%

Constante élastique	\tilde{C}_{12}	\tilde{C}_{13}	\tilde{C}_{14}	\tilde{C}_{56}
DF(Ha/bohr ³)	45,339	31,510	-2,739	-2,739
DFPT(Ha/bohr ³)	45,351	31,522	-2,739	-2,739
Différence	2e-2%	3e-2%	2e-3%	2e-2%

TABLE 2.10 – Comparaison du calcul en DFPT et par différences finies de $\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\delta\gamma}}$ de Fe₁₆C à 320GPa

Ces résultats démontrent le bon comportement numérique du code. Les temps de calcul nécessaires (quelques heures, sur 32 processeurs pour effectuer un calcul de tenseur

élastique complet) sont tout à fait compatibles avec le nombre de calculs envisagés par la suite.

Le test précédent concernait un système représentatif du cœur ; il s'agissait d'un système métallique. Envisageons maintenant le cas d'un matériau du manteau, une perovskite MgSiO_3 (non métallique). Ce système a été beaucoup étudié et plusieurs résultats de calcul existent. La cellule de simulation n'est soumise à aucune pression. Il s'agit d'une structure orthorhombique (groupe d'espace Pnma) contenant 20 atomes se répartissant comme suit : 4 atomes de magnésium, 4 atomes de silicium et 12 atomes d'oxygène. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est effectué avec une grille de point \mathbf{k} de $8 \times 8 \times 8$ et la base d'ondes planes est coupée par une énergie de 30Ha (une valeur relativement élevée pour PAW). La "double grille" utilisée pour les densités est limitée par une énergie de coupure de 60Ha.

Pour ce système de 20 atomes, le calcul par différences finies nécessite de calculer des dérivées pour de nombreuses directions. Un script d'automatisation complet (phonons + constantes élastiques + coefficients de couplage + charges effectives) a donc été créé. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Constante élastique (GPa)	\tilde{C}_{11}	\tilde{C}_{22}	\tilde{C}_{33}	\tilde{C}_{44}	\tilde{C}_{55}	
DFPT+NC	512	579	488	213	181	
DF+PAW	482	549	457	201	176	
DFPT+PAW	482	549	457	201	176	
B. Kiefer et al.[65]	491	554	474	203	176	
Oganov et al. [66]	493	546	470	212	186	
Stanislav V. Sinogeikin(exp.)[67]	481	528	456	200	182	
Yeganeh-Haeri (exp.)[68]	482	537	485	186	186	
Constante élastique (GPa)	\tilde{C}_{66}	\tilde{C}_{13}	\tilde{C}_{32}	\tilde{C}_{12}	V_p	V_s
DFPT+NC	166	153	167	162	11,21	6,63
DFPT+PAW	156	137	150	137	10,85	6,49
DF+PAW	156	137	150	137	10,85	6,49
B. Kiefer et al.[65]	153	139	152	134	10,94	6,53
Oganov et al [66]	149	146	160	142	11,09	6,60
Stanislav V. Sinogeikin (exp.)[67]	147	139	146	125	10,84	6,47
Yeganeh-Haeri (exp.)[68]	147	147	146	144	11,04	6,57

TABLE 2.11 – Tableau comparatif des constantes élastiques d'une perovskite MgSiO_3 à pression nulle.

De ces résultats, nous pouvons déduire que : 1-l'accord entre DFPT et différences finies est bon, 2-l'accord avec des calculs effectués avec d'autres méthodes est correct. Les calculs de Kiefer et collaborateurs [65] (calculs de différences finies effectués avec le code VASP avec des pseudo-potentiels ultra-doux dans l'approximation LDA) et ceux de Oganov et collaborateurs [66] (calculs de différences finies effectués avec le code VASP avec des pseudo-potentiels ultra-doux dans l'approximation GGA) ont été effectués par

la méthode des différences finies. 4-Les résultats obtenus avec la DFPT dans le formalisme PAW sont en bien meilleur accord avec les études expérimentales [67, 68].

Pour cette étude, les calculs par différences finies sont numériquement exacts mais très coûteux en ressources informatiques. Le calcul, pour une direction, nécessite environ 20 fois plus de temps par différences finies qu'avec la DFPT.

2.7 Conclusion

Ce chapitre est consacré au développement théorique et à l'implémentation de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité dans l'approche "Projector Augmented-Wave", et ce dans le cadre de la réponse à la déformation et à une perturbation du champ électrique.

La mise en œuvre de ce développement dans le code ABINIT permet d'avoir maintenant à disposition un outil performant — basé sur une méthode *ab initio* — donnant accès aux propriétés élastiques d'un matériau. Cet outil combine les avantages de plusieurs formalismes : la stabilité numérique et la facilité d'utilisation de la DFPT associées à la grande précision des calculs et la rapidité d'exécution du formalisme PAW.

Ce projet fait suite à des travaux précédents, ceux de Audouze *et al.* [35] qui ont permis le développement de l'approche PAW pour le calcul des propriétés vibrationnelles (phonons) dans ABINIT, et ceux de Hamann *et al* [36] qui ont mis en œuvre la formulation du tenseur métrique et le calcul des propriétés élastiques dans le formalisme des pseudo-potentiels à norme conservée.

Le développement théorique a fait apparaître plusieurs étapes :

La première étape est la résolution du problème variationnel qui permet de déterminer les dérivées des fonctions d'onde par rapport à une déformation. La dérivée du Hamiltonien contient un certain nombre de contributions, dont certaines sont spécifiques à la réponse à une déformation. Ces contributions spécifiques proviennent des variations du tenseur métrique. Par ailleurs, le formalisme PAW introduit un certain nombre de quantités dont les dérivées viennent s'ajouter. Elles sont issues directement de l'application de la transformation PAW dans les formules, mais aussi de la non-orthogonalité des pseudo-fonctions d'onde.

La deuxième étape est le terme d'ordre deux contribuant à la dérivée seconde de l'énergie. C'est un terme totalement indépendant du cycle auto-cohérent car il ne nécessite que la connaissance des fonctions d'onde non perturbées. Il a une expression particulièrement complexe du fait des multiples chaînes de dépendances entre l'énergie et les objets du formalisme PAW. Dans le cas de la réponse à une déformation, tous les termes du Hamiltonien contribuent à l'ordre deux par l'intermédiaire des multiples occurrences du tenseur métrique dans les formules.

La troisième étape du calcul est celle qui permet de calculer les dérivées secondes mixtes à l'aide de la formulation non variationnelle. Pour ce qui concerne la réponse à atomes fixes, les formules s'obtiennent directement à partir de l'expression variationnelle en ne considérant que les variations de l'opérateur de recouvrement pour l'une des deux perturbations. Pour ce qui concerne la réponse au champ électrique, plusieurs termes apparaissent dans l'approche PAW qui ne sont pas présents dans le formalisme pseudo-potentiel.

Une fois les formules programmées dans le code, il a fallu valider l'implémentation. Cette étape s'est avérée délicate car il n'a pas été immédiat de tester les différentes contributions séparément les unes des autres. En effet, l'application d'une déformation numé-

rique induit une modification de la grille d'espace réel servant à échantillonner la cellule, ce qui n'autorise pas à maintenir constantes les différentes fonctions d'espace réel.

La validation numérique du tenseur élastique en l'absence de champ électrique — comparaison entre le calcul analytique et la limite des différences finies — a été concluante pour différents types de matériaux. La validation numérique du tenseur piézoélectrique a montré que les calculs de l'énergie totale en présence d'un champ électrique étaient impactés fortement par l'échantillonnage de la zone de Brillouin de l'espace réciproque. La convergence de tels calculs avec le nombre de points \mathbf{k} est très lente, ce qui fait de la DFPT une méthode de choix pour les calculs de réponse au champ électrique.

Des premiers calculs de test ont été effectués sur des matériaux d'intérêt géophysique, une perovskite et une matrice de fer avec impureté. Les comparaisons numériques démontrent que le code ABINIT peut maintenant être utilisé sur de tels systèmes contenant quelques dizaines d'atomes. Les calculs de DFPT s'avèrent plus rapides que les calculs classiques de différences finies. Il va donc être possible de traiter des cellules de taille très importante, ce qui sera nécessaire, dans la suite de ce projet, pour atteindre des taux de dilution faibles.

Le code ABINIT est aujourd'hui le seul code de DFT à disposer de cette fonctionnalité.

Chapitre 3

Étude de compositions probables du noyau et du manteau terrestre

3.1 Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à la mise en œuvre pratique de l’approche théorique développée au cours de ce projet de thèse. Intégré dans l’outil de calcul *ab initio* ABINIT, le formalisme de la réponse à la déformation (DFPT) en PAW, est mis en application sur des matériaux d’intérêt pour la géophysique.

Notre planète est composée de deux parties principales dont les compositions chimiques ne sont pas précisément connues. Un enjeu majeur est de déterminer ces compositions. Le calcul *ab initio* est un outil qui peut apporter des éléments de réponse, car il est prédictif dans une certaine mesure.

Il est établi que le manteau est constitué essentiellement d’un mélange de silicates et d’oxydes [4, 6], et que le noyau est composé d’un alliage à base de fer contenant du Nickel (environ 5 à 10% [4]). Ces matériaux ne sont, de toute évidence, pas dans leur état idéal et contiennent des impuretés — essentiellement des éléments légers — à hauteur de quelques pourcents [22]. L’enjeu de nombreuses études est de déterminer la quantité de ces éléments légers. L’analyse des roches provenant d’éruptions volcaniques ou de météorites permet d’établir que, parmi ces éléments, on trouve de l’hydrogène, du carbone, de l’oxygène, du silicium et du soufre.

Les études (variées) menées jusqu’à aujourd’hui utilisent diverses approches. Parmi celles-ci, l’étude de la vitesse de propagation des ondes sismiques permet d’apporter les réponses les plus explicites. En effet, les ondes sismiques sont les principales *observables* provenant directement du noyau et du manteau terrestre. La vitesse de ce type d’ondes, dites élastiques, varie en fonction du matériau traversé. La méthode consiste donc à construire des modèles théoriques de roches, à en simuler le comportement élastique et à comparer les prédictions aux relevés sismiques [9, 10]. Les prédictions théoriques de vitesse de propagation des ondes élastiques sont directement déduites du calcul du tenseur élastique des systèmes étudiés. Grâce à l’emploi de la DFPT, et avec la précision de l’approche PAW, il est possible de fournir ces données.

Les études de géophysique interne bénéficient largement de leur double caractère, à la fois expérimental et théorique.

D'un point de vue expérimental, les relevés réalisés lors des séismes représentent la principale source d'informations. Il est cependant possible d'effectuer des expériences en laboratoire. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les vitesses de propagation des ondes élastiques dans une roche. Une des approches est celle qui utilise la diffusion inélastique des rayons X [15, 17]. De telles études sont réalisées sous enclume de diamant et permettent d'atteindre des pressions de quelques centaines de GPa, éventuellement sous des températures allant jusqu'à 5000 K. Ces conditions thermodynamiques couvrent ainsi un domaine de pression et température correspondant au noyau et au manteau terrestre. Le principe de telles manipulations expérimentales est simple : le matériau, éventuellement entouré d'un milieu transmetteur, est soumis à une pression statique exercée par deux enclumes en diamant. La forme des diamants est optimisée pour maximiser la pression.

D'un point de vue théorique, le champ des méthodes possibles est large. Les approches utilisant les calculs *ab initio* commencent à être répandues et viennent compléter l'expérience. L'intérêt de la simulation numérique est double :

- Un plus large domaine thermodynamique est accessible (par rapport aux expériences). Toutes les conditions de température et de pression sont accessibles.
- Il est possible de décorrélérer les différents effets ayant une influence sur l'observable. Expérimentalement, on mesure la vitesse des ondes sismiques traversant le noyau mais il est impossible de séparer les contributions des différents éléments légers. Les calculs, eux, permettent d'étudier l'effet, sur la vitesse de propagation des ondes, de chaque élément séparément ou combiné avec d'autres, ainsi que de sa disposition dans la roche.

La première application que nous allons mettre en œuvre dans le cadre de ce projet est une étude de l'effet de deux défauts dans le fer pur sur les vitesses V_P et V_S (transversales et longitudinales). L'outil développé dans le cadre de ce projet de thèse va pouvoir être utilisé pour calculer les constantes élastiques de plusieurs compositions chimiques (fer + impureté(s)). Chacune de ces compositions sera étudiée pour des distributions différentes des impuretés dans le cristal. Les données PREM ("Preliminary Reference Earth Model")[23] seront utilisées comme références pour effectuer l'interprétation des résultats.

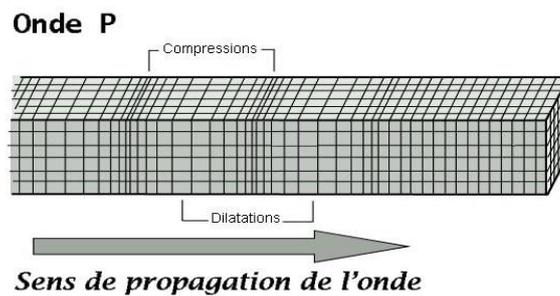
Jusqu'à présent, la plupart des études portaient sur l'effet de la présence d'un seul élément léger dans le fer [16]. Grâce au formalisme que nous avons développé, il est possible d'envisager des structures plus complexes contenant des impuretés en combinaison.

La seconde application présentée ici est une étude de l'effet de la présence d'aluminium dans la perovskite $MgSiO_3$, matériau prédominant dans le manteau terrestre. La présence d'aluminium a été établie, mais la concentration et l'emplacement dans la roche des atomes d'aluminium est encore une problématique non résolue.

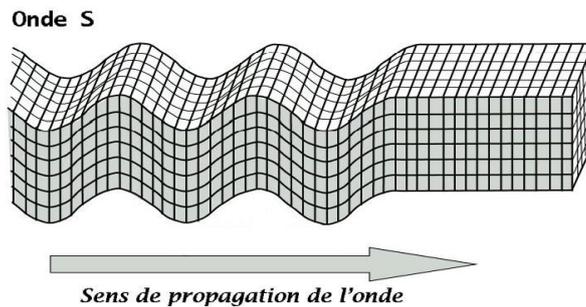
3.2 Étude des ondes sismiques

Les ondes sismiques résultant d'un tremblement de terre sont des ondes de nature élastique. La propagation de ce type d'onde dans un solide correspond à une déformation induite par une contrainte mécanique dans ce dernier. On distingue dans ce cas, deux types de perturbations :

- soit la perturbation se déplace dans la même direction que celle de l'onde, cette onde est dite longitudinale ou onde de compression. Ces ondes sont notées V_P [69] :



- soit la perturbation se déplace perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde, cette onde est dite transversale, ou de onde de cisaillement. Ces ondes sont notées V_S [69] :



Les vitesses de propagation de ces ondes, dites élastiques, sont calculables en fonction du module d'élasticité isostatique K et du module de cisaillement G :

$$V_P = \sqrt{\frac{K + \left(\frac{4G}{3}\right)}{\rho}} \quad \text{et} \quad V_S = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.1)$$

K et G sont des quantités qui peuvent s'exprimer en fonction des constantes élastiques C_{ij} . La notation de Voigt les définit pour une symétrie hexagonale comme étant :

$$K_v = \frac{(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{9} \quad (3.2)$$

$$G_v = \frac{(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})}{15} \quad (3.3)$$

ou en fonction des coefficients S_{ij} du tenseur des complaisances, c'est la notation de Reuss :

$$K_r = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (3.4)$$

$$G_r = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (3.5)$$

Au final, le module d'élasticité isostatique et le module de cisaillement s'expriment par :

$$K = \frac{(K_v + K_r)}{2} \quad \text{et} \quad G = \frac{(G_v + G_r)}{2} \quad (3.6)$$

Le coefficient de Poisson ν , quant à lui, peut être exprimé directement en fonction des vitesses V_P et V_S :

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{\frac{V_P}{V_S} - 2}{\left(\frac{V_P}{V_S}\right)^2 - 1} \quad (3.7)$$

3.3 Étude des composants du noyau interne

La graine, la partie solide du noyau terrestre, est constituée d'un alliage de fer contenant probablement entre 5 et 10% de nickel [6] et quelques pourcents d'autres éléments légers (Si, C, O, H et S)[22]. Dans cette région, l'intervalle de densités des données PREM s'étend de 12,76 à 13,08 g/cm³ pour des pressions variant de 330 à 364 GPa. Pour couvrir ce domaine de densités, tous les mélanges seront étudiés pour des pressions variant de 160 à 400 GPa.

L'effet du nickel sur les vitesses de propagation des ondes sismiques a fait l'objet de nombreuses études [70, 71, 72, 20] qui ont montré que cet élément a un effet négligeable. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans ce travail et étudierons uniquement l'effet des éléments Si, S, C, O et H.

3.3.1 Le fer sous pression : revue bibliographique

Le fer présent dans la graine est à l'état solide [11]. Cet élément existe sous trois structures cristallographiques différentes : la structure cubique centrée (**bcc**), ferromagnétique, qui est stable dans les conditions de pression et température ambiantes, la structure cubique faces centrées (**fcc**), qui est stable dans un domaine de hautes températures jusqu'au point de fusion, et la structure hexagonale compacte (**hcp**), qui est stable pour de très hautes pressions. La figure 3.1 présente le diagramme de phase du fer [73].

Les pressions à l'intérieur du noyau interne sont de l'ordre de 350 GPa et les températures — qui restent incertaines — sont de l'ordre de 6000 K [14]. Dans ces conditions, la structure **bcc** est mécaniquement instable [74]. L'ajout de nickel dans les structures **bcc** et **fcc** du fer a pour effet de stabiliser ces phases pour les hautes pressions et les hautes températures [75, 76, 77, 78]. La structure **hcp** du Fer pur est probablement la seule

stable dans les conditions de la graine [79, 80, 81]. C'est celle que nous allons utiliser dans la suite de l'étude.

Notons que le diagramme de phase du fer n'est pas totalement connu, encore aujourd'hui, et notamment pour les conditions thermodynamiques de la graine. La courbe de fusion, en particulier, fait l'objet de nombreuses recherches, expériences en enclumes de diamant ou calculs *ab initio*. La structure hcp du fer peut montrer une aimantation rémanente à basse pression, mais qui disparaît dans les conditions de pressions caractéristiques de la graine.

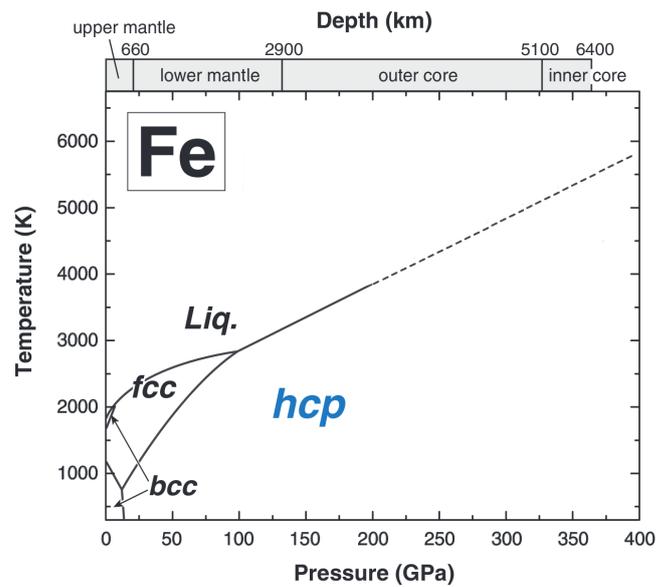


FIGURE 3.1 – Diagramme de phase du fer [73].

Le résultat de nos calculs DFPT+PAW est présenté sur la figure 3.2 montrant les variations de la vitesse de propagation des ondes sismiques V_P dans le fer en fonction de la densité. Nos résultats sont confrontés aux données PREM, à des mesures expérimentales [16, 82, 79, 83, 84], ainsi qu'à d'autres calculs *ab initio* [85, 86].

Les valeurs de Murphy [82], d'Ohtani [79], d'Antonangeli [84], de Lin [83], de Fiquet [87] sont obtenues à partir d'études expérimentales de diffusion inélastique des rayons X dans des conditions de température ambiante (≈ 300 K). Toutefois, dans l'étude d'Antonangeli [84], les expériences sont réalisées pour plusieurs températures allant jusqu'à 1100 K. Les valeurs proposées par Brado [16] sont quant à elles des valeurs extrapolées sur des moyennes de toutes les mesures expérimentales. Sur la figure 3.2, on peut voir que les vitesses V_P calculées ici sont plus élevées que les données PREM, mais en bon accord avec les résultats théoriques de Vocadlo [85] (réalisés avec le code de structure électronique VASP [88, 89]). Les résultats expérimentaux sont, de manière générale, plus difficiles à comparer, d'une part parce que la température n'est pas prise en compte, d'autre part parce que, dans les expériences, les effets de toutes les impuretés sont présents, et la pression dans les cellules à enclumes de diamants n'est pas complètement hy-

drostatique. Ces dernières permettent toutefois de mettre directement en évidence l'effet de la température sur les vitesses V_P et V_S . En les comparant aux résultats obtenus à l'aide de la DFPT, ainsi qu'aux calculs de Voadlo [85], on remarque que, pour des températures comprises entre 300 K et 1100 K, l'effet de la température sur les vitesses sismiques n'est pas significatif.

Pour caractériser l'effet de la température pour des valeurs représentatives des conditions dans le noyau, des approches théoriques sont nécessaires. Sur la figure 3.2 sont représentés les calculs de Voadlo [86] qui montrent la variation des vitesses V_P en fonction de la température (pour des valeurs atteignant 5500 K). Ces valeurs ont été obtenues à l'aide de la dynamique moléculaire qui est une méthode de choix pour simuler les matériaux en température. La méthode des différences finies peut être appliquée (voir section 1.6.1) pour calculer des propriétés telles que les constantes élastiques à partir de la dynamique moléculaire. Le principe est identique à celui utilisé dans les calculs d'états fondamentaux, à savoir que plusieurs simulations sont à effectuer sur plusieurs cellules déformées. Ce genre de simulation reste toutefois limité. En effet, il est nécessaire de thermaliser chaque système et de réaliser un grand nombre de pas de dynamique pour obtenir une statistique satisfaisante, ce qui peut rapidement devenir couteux. De plus, toutes les difficultés numériques citées dans le chapitre précédent (taille de système, brisure de symétrie) vont limiter les applications.

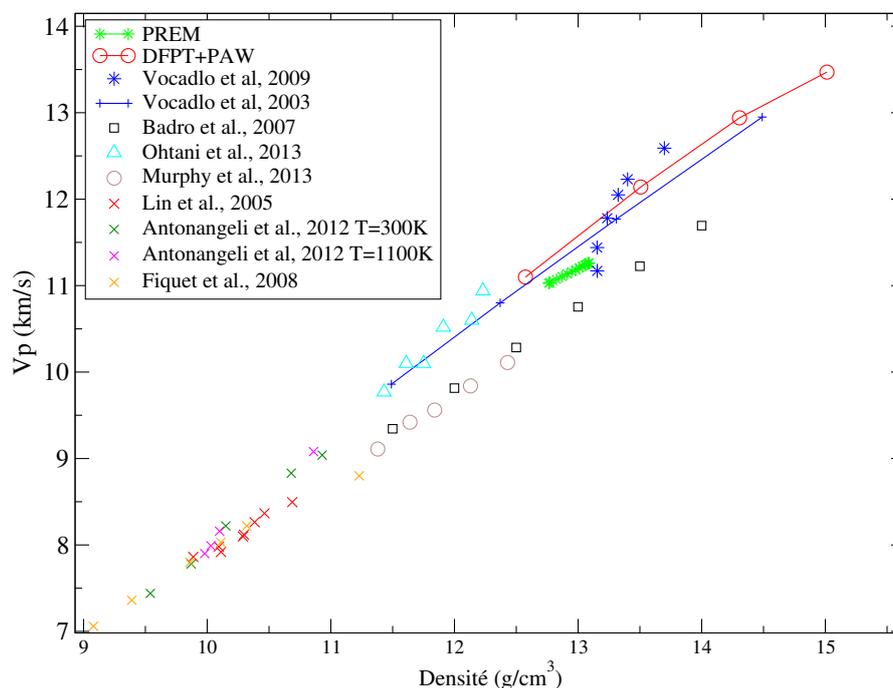


FIGURE 3.2 – Variation de la vitesse V_P en fonction de la densité pour le fer **hcp** pur. Les calculs effectués ici sont comparés aux études expérimentales de Murphy (2013) [82], d'Ohtani [79], d'Antonangeli [84], de Lin [83], de Fiquet [87] ainsi que celles de Brado [16] et à une étude théorique : Voadlo (2003) [85]. Les étoiles bleues sont issues d'une étude *ab initio* de Voadlo (2009) [86] et représentent la variation de V_P en fonction de la température à volume constant.

Les simulations de dynamique moléculaire sur le fer pur permettent donc d'estimer l'effet de la température sur les vitesses de propagation des ondes sismiques que l'on estime être une diminution de 1 km/s [86, 90]. Au final, après prise en compte de la contribution de la température, on estime l'écart entre le fer pur et les données PREM de l'ordre de 0,5 km/s. Les résultats avec et sans température viennent donc "encadrer" les données sismologiques. Ces calculs montrent que la composition chimique est dominée par le fer, dans lequel sont présents également des éléments légers qui permettent d'expliquer la différence restante.

De plus, Birch a établi que la vitesse d'une onde est reliée linéairement à la masse volumique du milieu qu'elle traverse, donnant son nom à une loi connue [9, 91]. Les vitesses de propagation des ondes sismiques augmentent linéairement en fonction de la densité. La pente de ces courbes est donc caractéristique d'un matériau et il est possible de s'en servir comme point de comparaison. Dans le cas du fer pur, on remarque sur la figure 3.2 que la pente de la courbe calculée à partir de la DFPT est en parfait accord avec les études expérimentales et théoriques, mais différente de celle issue des données PREM. Si l'effet de la température est constant avec la pression, cela suggère que le noyau solide n'est pas constitué que de fer.

Le figure 3.3 confronte nos calculs DFPT de la vitesse V_S aux expériences et calculs précédents. La variation de cette vitesse en fonction de la densité γ est représentée. Comme pour les vitesses V_P , il est possible de comparer V_S aux données PREM.

Les valeurs de V_S obtenues avec la DFPT sont en très bon accord avec les calculs de Vocadlo (2003) [85]. Une fois de plus, la comparaison avec l'expérience est difficile car les mesures expérimentales de V_S sont très imprécises. Comme pour V_P , la pente de V_S n'est pas en accord avec les résultats de PREM, signant ainsi la présence d'autres éléments que le fer.

Les calculs théoriques vont une fois de plus nous permettre de caractériser l'effet de la température sur les vitesses V_S . On estime que, pour le cas du fer pur, la diminution due à la température est de l'ordre de 2 km/s [86, 90]. Dans le cas de V_S , et après prise en compte de la température, la différence entre le fer pur et les données PREM sont de l'ordre de 0,25 km/s à 0,5 km/s. Une fois de plus, la température n'est pas le seul facteur permettant d'expliquer les différences avec les données sismiques.

Ces premiers calculs mettent en évidence que le fer pur ne permet pas de s'ajuster sur les données PREM. En prenant en compte l'effet de la température, on remarque que les vitesses théoriques V_P sont plus faibles d'environ 0,5 km/s que les données PREM. Les vitesses théoriques V_S sont, quant à elles, trop élevées de 0,25 km/s à 0,5 km/s par rapport à PREM. Ces résultats ne sont pas nouveaux et sont connus depuis plus de dix ans. Cependant, les calculs sur le fer pur étaient indispensables pour calibrer notre méthode par rapport à la littérature et pour avoir une référence précise qui servira par la suite.

Dans la suite de l'étude, la température n'est pas prise en compte, mais en se basant sur son effet dans le fer pur, nous allons poursuivre les calculs sur des mélanges avec l'objectif de déterminer des compositions qui ont pour effet d'augmenter la vitesse V_P et,

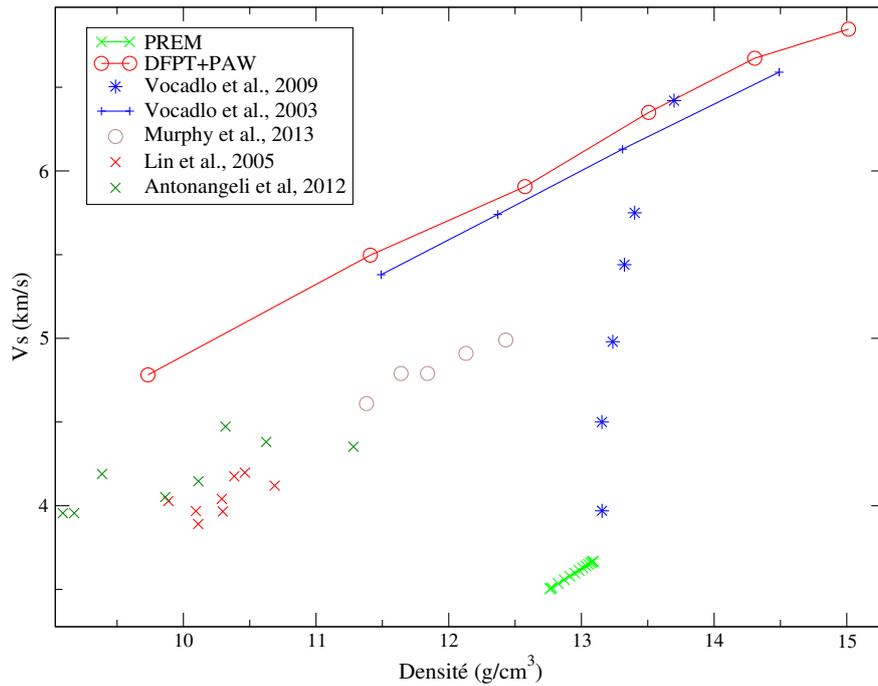


FIGURE 3.3 – Variation de la vitesse V_S en fonction de la densité pour le fer **hcp** pur. Les calculs effectués ici sont comparés aux études expérimentales Murphy (2013) [82], d’Ohtani [79], de Lin [83], de Fiquet [87] ainsi que celles de Brado (2007) [16] et à une étude théorique : Vocadlo (2003) [85]. Les étoiles bleues sont issues d’une étude *ab initio* de Vocadlo (2009) [86] et représentent la variation de V_S en fonction de la température à volume constant.

à l’inverse, de diminuer V_S dans le fer, dans le but de permettre un ajustement sur les données PREM.

3.3.2 Détails numériques

Dans ce premier volet de notre étude, nous allons donc réaliser des calculs sur systèmes contenant principalement du fer. Deux cellules de simulations seront utilisées. La première, pour l’étude du fer pur, sera la cellule unité du fer dans sa structure hexagonale compacte (**hcp**). La seconde, plus complexe car destinée à l’étude des mélanges, sera une super-cellule de 16 atomes ($2 \times 2 \times 2$ cellules unités), contenant éventuellement des atomes interstitiels.

Chacun de ces deux systèmes nécessitera un paramétrage spécifique.

Pour l’échantillonnage des points \mathbf{k} de l’espace réciproque, nous avons utilisé le maillage standard de Monkhorst et Pack [92]. La zone de Brillouin de la cellule **hcp** (2 atomes) sera discrétisée en utilisant une grille de $12 \times 12 \times 12$ points. La zone de Brillouin de la super-cellule de 16 atomes contiendra $8 \times 8 \times 8$ points. Une fois la première grille générée, pour améliorer la précision des intégrales dans l’espace réciproque, nous construisons une autre grille de même densité mais décalée de $0,5 \text{ bohr}^{-1}$ (unité $\frac{2\pi}{a}$). Les deux grilles sont ensuite assemblées pour donner la grille d’intégration finale. Il s’agit d’une procédure connue pour accélérer la convergence des calculs dans l’espace réciproque. La

valeur 0,5 est adaptée aux réseaux hexagonaux. Les densités des grilles de l'espace réciproque ont été choisies après une étude de convergence de la valeur des contraintes électroniques.

Pour toutes les structures que nous allons étudier, le rayon de coupure de la base d'ondes planes utilisé pour les fonctions d'onde sera fixé à 30 Hartree (816 eV). Cette valeur a été déterminée en effectuant une étude de convergence sur la valeur du tenseur élastique, de manière à garantir une précision de 0,01 GPa. Elle est relativement élevée pour un calcul s'effectuant dans l'approche PAW mais elle se justifie par la présence éventuelle d'atomes d'oxygène.

En ce qui concerne l'énergie de coupure de la base d'ondes planes utilisée pour les densités (double grille, ou grille fine), nous avons choisi la valeur de 70 Hartree (1904 eV). Là encore, la valeur est élevée mais, comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, elle est nécessaire pour la convergence des intégrales dans l'espace réel.

Le formalisme PAW utilise l'approximation des cœurs gelés. Certains électrons (électrons de cœur) sont figés dans leur état atomique. Les électrons de valence sont explicitement traités par ABINIT. Nous avons choisi d'utiliser un petit cœur pour le fer (en incluant les électrons de semi-cœur). Pour les autres espèces chimiques, les configurations électroniques sont standards (voir Table 3.1).

Les fichiers de pseudo-potential sont disponibles sur le site internet de ABINIT [93, 94]. Ils ont été produits avec l'utilitaire ATOMPAW [95]. Nous utilisons l'approximation LDA.

Élément	[cœur]	valence
H	[]	$1s^1$
C	$[1s^2]$	$2s^2 2p^2$
O	$[1s^2]$	$2s^2 2p^4$
Si	$[1s^2 2s^2 2p^6]$	$3s^2 3p^2$
S	$[1s^2 2s^2 2p^6]$	$3s^2 3p^4$
Fe	$[1s^2 2s^2 2p^6]$	$3s^2 3p^6 4s^1 3d^7$

TABLE 3.1 – Configurations électroniques choisies pour les calculs sur les cellules de fer.

Les compositions et les configurations seront étudiées, dans des conditions statiques ($T=0K$), pour des pressions de 160 GPa, 240 GPa, 320 GPa et 400 GPa. Dans ces domaines de hautes pressions, un recouvrement des régions d'augmentation PAW peut se produire, ce qui n'est théoriquement pas autorisé. Nous n'avons pas constaté, dans cette étude, de recouvrement supérieur à 6%, ce qui reste acceptable car n'ayant pas d'influence sur les résultats.

La température électronique est fixée par la méthode du "Cold Smearing" [96], dont le paramètre de "smearing" a donc été fixé à 0,02 Ha. Ceci est un paramètre de convergence numérique et ne représente pas la véritable température électronique.

3.3.3 Les mélanges étudiés

La position des éléments légers dans la roche est un paramètre qui peut avoir une influence sur la vitesse de propagation des ondes sismiques. C'est pourquoi nous allons mener notre étude sur plusieurs configurations.

Afin de simuler une faible concentration d'éléments légers (environ 4%) dans les structures que nous étudions, nous utilisons une super-cellule dans laquelle plusieurs atomes de fer vont être substitués par des impuretés. La super-cellule, de taille $2 \times 2 \times 2$, est générée à partir d'une cellule **hcp** (groupe d'espace $P6_3/mmc$) avec un motif à deux atomes. Cette structure permet de conserver les proportions du mélange souhaitées.

La première composition étudiée sera $Fe_{0,97}Si_{0,03}$ qui contient 3,22% de silicium. Pour l'obtenir, un atome de fer est remplacé par un atome de silicium dans la super-cellule. La figure 3.4 est une représentation graphique de cette structure.

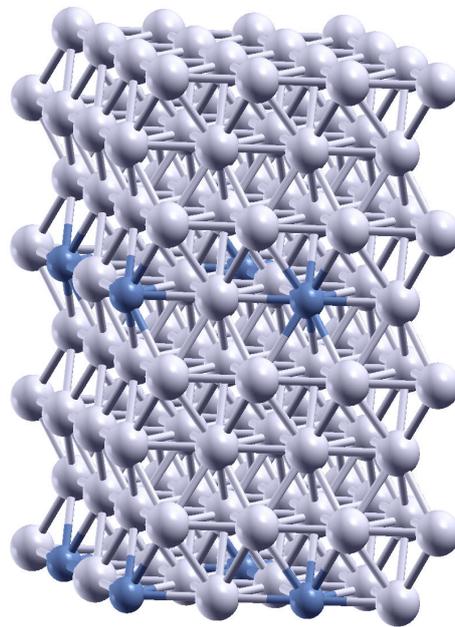


FIGURE 3.4 – Structure hcp de $Fe_{0,97}Si_{0,03}$. Les atomes de fer sont représentés par des sphères grises et les atomes de silicium par des sphères bleues. La structure représentée ici est une représentation $2 \times 2 \times 2$ de la structure étudiée

Le silicium est un élément qui fait l'objet de plusieurs études dans la littérature [97, 98, 99, 100]. Celles-ci montrent que la probabilité de sa présence dans le noyau solide est forte. C'est pourquoi, nous allons l'intégrer dans nos mélanges. Pour les autres compositions — contenant un atome de silicium et une autre impureté —, nous allons utiliser le même procédé et construire des structures selon le même modèle. Les positions préférentielles de l'élément léger additionnel **X** seront :

- Soit en substitution d'un fer, c'est le cas pour le **soufre**.
- Soit placé sur un site interstitiel octaédrique. L'**hydrogène**, le **carbone** et l'**oxygène** en font partie. Cette super-cellule contient alors dix-sept atomes.

Pour les compositions contenant de l'hydrogène, du carbone ou de l'oxygène, le site interstitiel octaédrique se trouve en $(x, y, z) = (0, 0, 0)$. Dans cette configuration, il est possible de placer le silicium, soit proche de ce site interstitiel (figure 3.5a), soit éloigné (figure 3.5b).

Dans la suite, la configuration 3.5a est notée **proche** et 3.5b est notée **distant**.

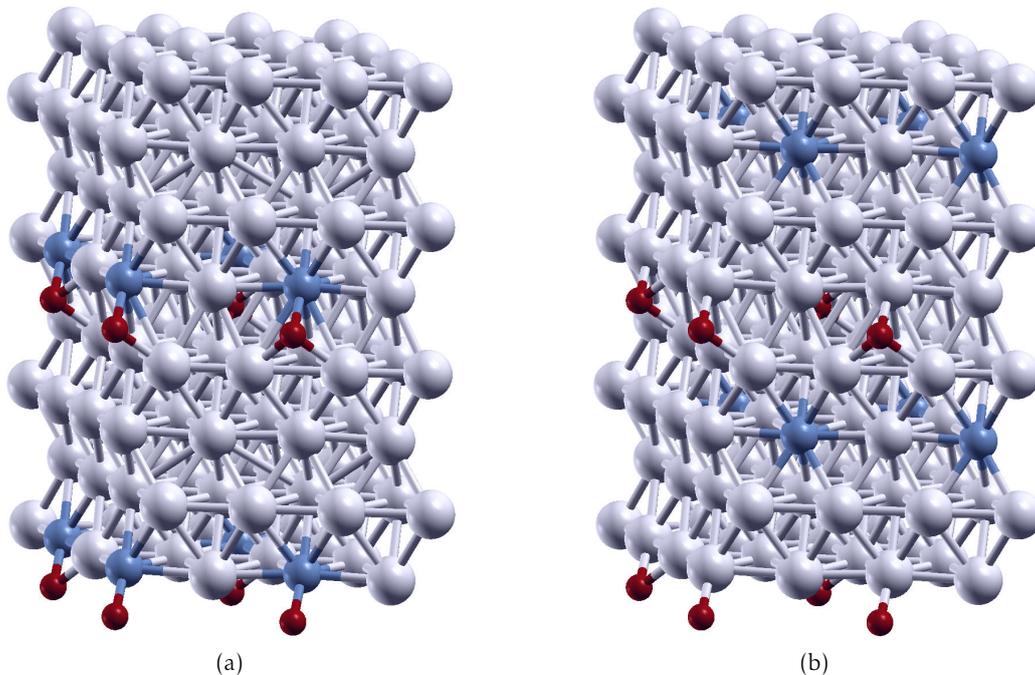


FIGURE 3.5 – Représentation des deux configurations étudiées de la structure $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}\text{X}$ avec X positionné dans un site interstitiel. Sur la figure (a), Si et X sont proches, sur la figure (b), ils sont distants. Les atomes de fer sont représentés par des sphères grises, les atomes de silicium par des sphères bleues et les éléments X par des sphères rouges.

Pour les compositions contenant un plus grand pourcentage de silicium ou de soufre, les atomes Si et X vont être placés soit dans le plan basal, soit dans un plan différent. De plus, la distance séparant les deux atomes est un paramètre qui peut avoir une influence sur les propriétés élastiques. C'est pourquoi, pour chacune de ces distributions, les atomes Si et X peuvent être placés à différentes distances. Au final, pour ces mélanges à forte concentration de silicium, trois configurations seront étudiées :

Dans la suite de ce mémoire, la notation utilisée sera la suivante : **proche - plan** correspond à la configuration 3.6a, **proche** correspond à la configuration 3.6b et **distant** correspond à la configuration 3.6c.

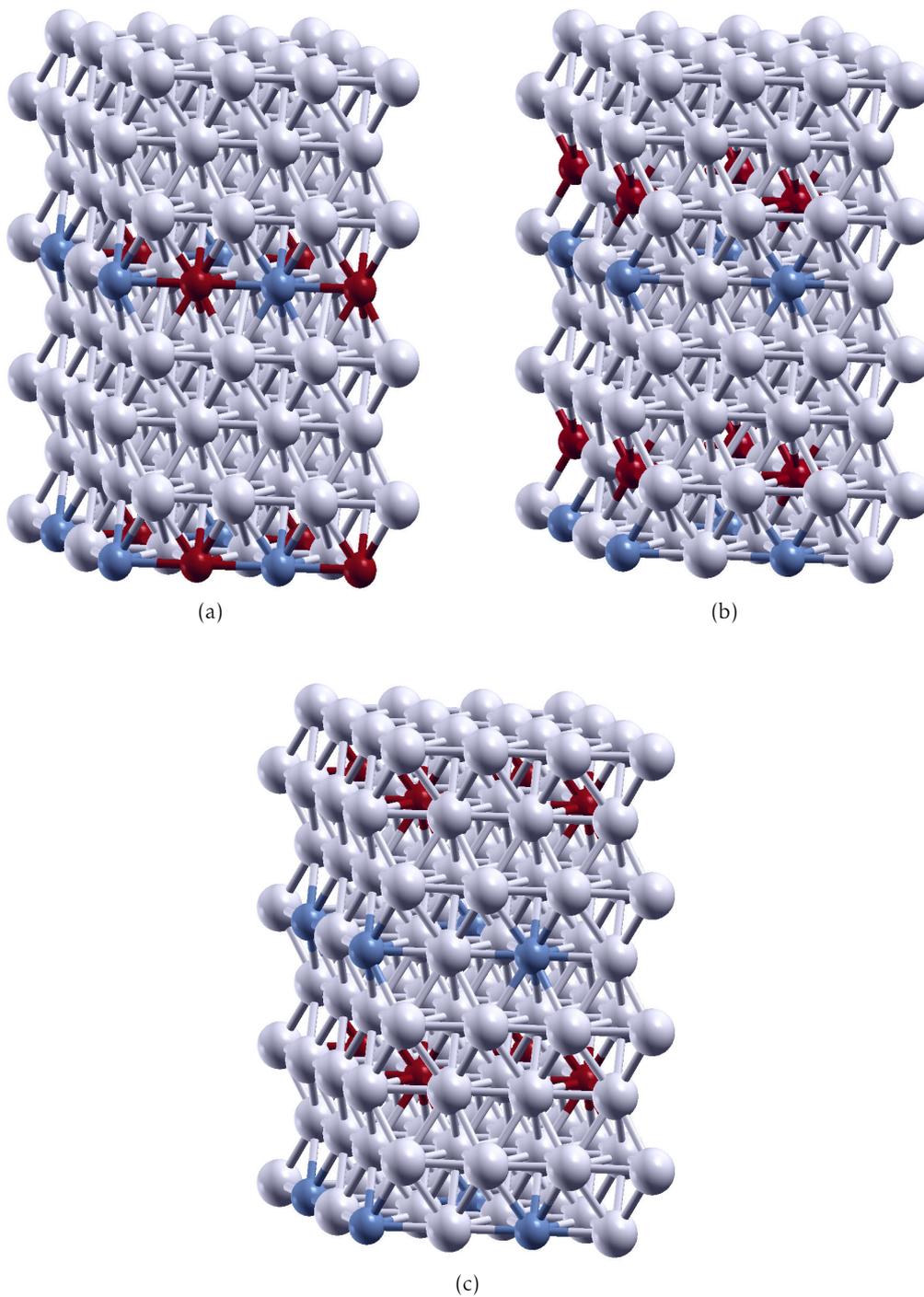


FIGURE 3.6 – Représentation des différentes configurations de la structure Fe_{14}SiX avec X en substitution d'un fer. Les deux atomes sont placés dans le plan basal (a), soit dans un plan différent (proche (b) et distant (c)). Les atomes de fer sont représentés par des sphères grises, les atomes de silicium par des sphères bleues et les éléments X par des sphères rouges.

3.3.4 Mélanges à base de silicium

Le silicium est un candidat préférentiel comme impureté dans le fer et a déjà fait l'objet de plusieurs études [97, 98, 99, 100]. Afin de caractériser au mieux l'effet du silicium sur les vitesses de propagation des ondes sismiques, deux mélanges sont étudiés, $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ et $\text{Fe}_{0,94}\text{Si}_{0,06}$:

- Pour générer la première structure, un atome de fer est substitué par un atome de silicium dans la super-cellule de 16 atomes (voir figure 3.4). Ce mélange contient 3,22% de silicium (en masse).
- Dans la deuxième composition étudiée, la concentration en silicium va être portée à 6,44%. Pour ce faire, un deuxième atome de silicium est ajouté en substitution d'un autre atome de fer. La structure étudiée est alors $\text{Fe}_{0,94}\text{Si}_{0,06}$. La position du deuxième atome de silicium est présentée dans le paragraphe 3.3.3 et les trois configurations 3.6a, 3.6b et 3.6c sont étudiées ici.

L'effet de la concentration en silicium sur la densité du mélange est représenté sur la figure 3.7. Les deux configurations de la structure $\text{Fe}_{0,94}\text{Si}_{0,06}$ ne sont pas discernables car la position des atomes de silicium dans la maille n'a pas d'effet sur la densité. Comme nous pouvons le voir, l'ajout de 6,44% de silicium a pour effet de diminuer la densité de $0,96 \text{ g/cm}^3$ par rapport au fer pur. Dans les conditions de pression du noyau interne $\approx 350 \text{ GPa}$ (pression moyenne dans la graine), la densité de cette structure est de $\approx 13,7 \text{ g/cm}^3$.

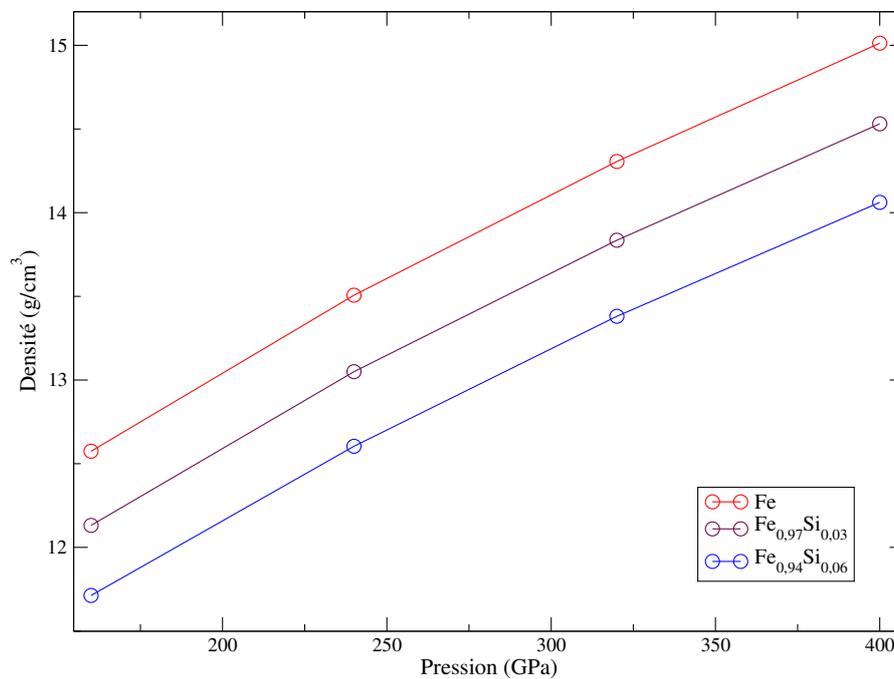


FIGURE 3.7 – Variation de la densité du mélange Fe-Si en fonction de la pression pour les deux concentrations en silicium.

Sur les figures 3.8 et 3.9, sont représentées les variations des vitesses V_P et V_S , calculées en DFPT+PAW, pour les différentes configurations atomiques étudiées, et en fonc-

tion de la densité. A partir des graphiques précédents, il est possible de formuler les observations suivantes :

- Augmenter la concentration en silicium dans le fer a pour effet d'augmenter la vitesse V_P et de diminuer la vitesse V_S .
- Pour une concentration de 3,22% en silicium, dans le domaine des données de PREM (environ 13 g/cm^3), l'augmentation de V_P est de 2,6% ($\approx 0,3 \text{ km/s}$) et la diminution de V_S de 2,8% ($\approx 0,17 \text{ km/s}$). Par rapport au fer pur, cette variation de vitesse en V_P va dans le sens des données PREM, mais n'est pas significative en V_S .
- Pour une concentration de 6,44%, dans le domaine des données de PREM, la variation des vitesses V_P et V_S dépend de la configuration. Plus les atomes de silicium sont distants, plus les vitesses V_P et V_S varient. D'une configuration à l'autre, la différence de vitesses peut aller de 1% à 3%.
- La variation de la vitesse V_P dépend de la configuration : elle est de 3,5% ($\approx 0,4 \text{ km/s}$) dans la structure contenant les atomes de silicium en agrégat et 6,5% ($\approx 0,75 \text{ km/s}$) dans les structures où les silicium sont les plus distants.
- La variation de la vitesse V_S dépend elle aussi de la configuration : elle est de 3% ($\approx 0,2 \text{ km/s}$) dans la structure contenant les atomes de silicium en agrégats et 11% ($\approx 0,66 \text{ km/s}$) dans les structures où les silicium sont les plus distants.

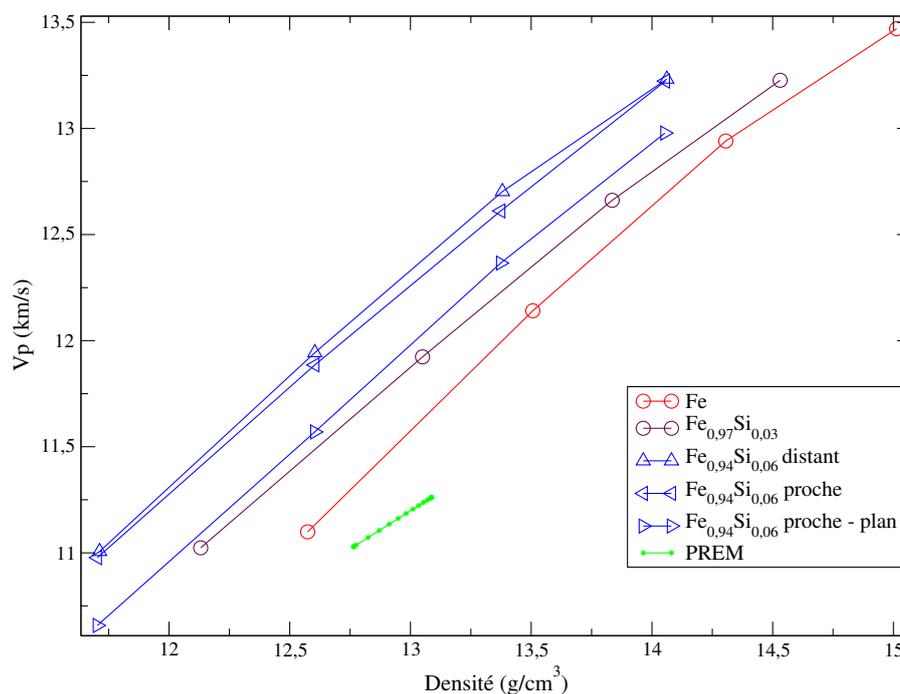


FIGURE 3.8 – Variation de la vitesse V_P des structures hcp Fe, $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ et de $\text{Fe}_{0,94}\text{Si}_{0,06}$ en fonction de la densité.

Les différentes observations précédentes nous conduisent à l'analyse suivante :

- Une concentration de 3,22% de silicium ($\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$) n'est pas suffisante pour que les valeurs calculées de V_P et V_S se rapprochent des données PREM; ce qui ne

nous conduit pas à envisager cette concentration.

- Augmenter la concentration à 6,44% de silicium ($\text{Fe}_{0,94}\text{Si}_{0,06}$) n'est pas encore suffisante pour que les vitesses V_P et V_S se rapprochent des données PREM, excepté pour le cas où les deux atomes de silicium forment un agrégat. Dans ce cas (V_P en augmentation de 3,5% et V_S en diminution de 11%), l'effet du silicium va dans le bon sens.

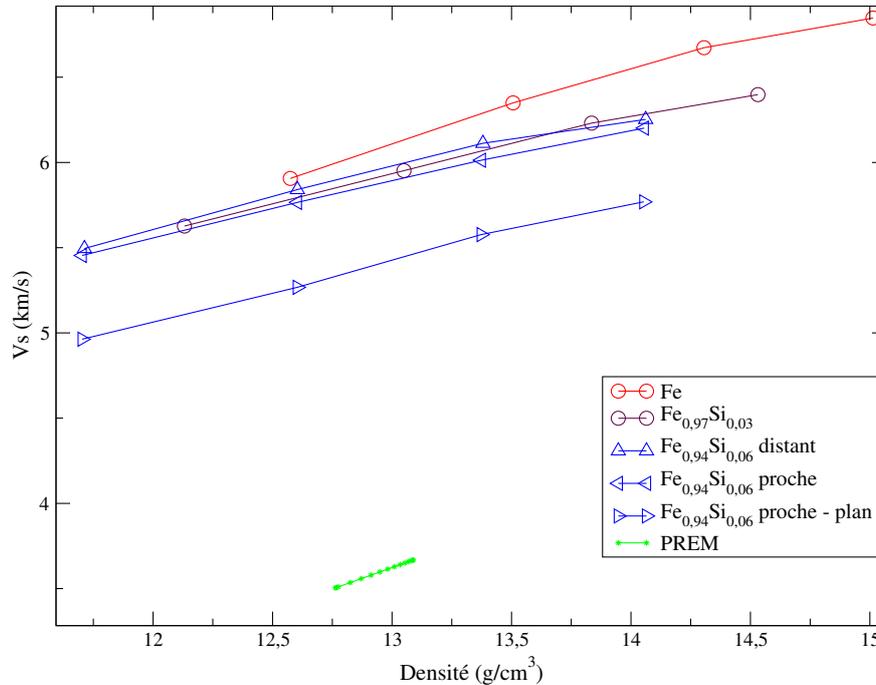


FIGURE 3.9 – Variation de la vitesse V_S des structures hcp Fe, $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ et de $\text{Fe}_{0,94}\text{Si}_{0,06}$ en fonction de la densité.

Dans le tableau 3.2, nous avons reporté les valeurs des différentes vitesses du son calculées, ainsi que les valeurs des différences d'enthalpies entre les différents mélanges étudiés. L'état de plus basse énergie, à température nulle, est le mélange dans lequel les atomes de silicium sont distants. A température nulle, le mélange $\text{Fe}_{0,94}\text{Si}_{0,06}$ contenant des agrégats (atomes de silicium proches) n'est donc pas stable. Dans les conditions de température du noyau interne en revanche, il est tout à fait envisageable que la barrière thermodynamique de 0,65 eV nécessaire à sa formation soit franchie ; ce qui en fait un candidat possible.

Sur la base des équations d'état calculées pour les deux concentrations de silicium dans le fer, on observe que la densité diminue linéairement en fonction de la concentration en silicium (figure 3.7). De plus, en moyennant sur toutes les configurations, on remarque que les vitesses V_S et V_P varient également linéairement en fonction de la densité. Ces propriétés vont être utilisées pour ajuster les données de la graine. Cependant il faut, dans un premier temps, estimer la variation due à la température. On estime la différence de densité entre le fer pur et la graine, pour la température moyenne de cette région, de l'ordre de 5% [101, 102]. La différence (pour les vitesses V_P et V_S) est, quant

à elle, de l'ordre de 5,5% à 6% entre le fer pur et la graine [86, 90]. Les valeurs de ces estimations sont reportées sur la figure 3.10. On reporte également la variation de ces quantités en fonction de la concentration en silicium dans le but d'extrapoler la quantité nécessaire de silicium à ajouter au fer pur pour s'ajuster sur les données de la graine.

On remarque, sur le graphique 3.10 que la quantité de silicium nécessaire n'est pas identique pour les trois propriétés. En effet, il faut 5% de silicium pour ajuster la densité, 7,29% pour V_S et 4.71% pour V_S . Il est donc impossible d'ajuster les données de la graine avec du silicium seul.

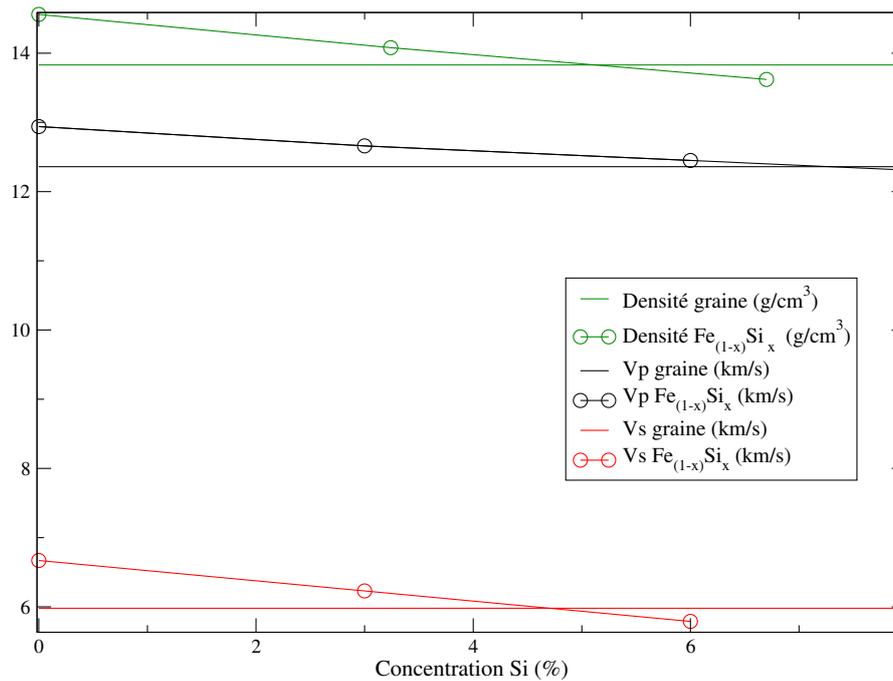


FIGURE 3.10 – Extrapolation de la variation de la densité, des vitesses V_P et V_S du mélange $Fe_{1-x}Si_x$ en fonction de la concentration x en silicium. Comparaison avec les valeurs du fer pur avec prise en compte de la correction en température

La conclusion partielle de cette étude menée sur le silicium est la suivante : Sous la condition que des atomes de silicium en impureté dans le fer soient très proches les uns des autres, ce qui est possible à la température du noyau interne, le silicium permet aux vitesses de propagation théoriques de se rapprocher des données PREM. Cette étude confirme donc que le silicium a un effet favorable sur les vitesses de propagation des ondes sismiques, sa présence dans le noyau interne est donc fortement envisageable. Toutefois, les résultats présentés sur le graphique 3.10 montrent que le silicium comme seul élément léger n'est pas envisageable.

configuration	Densité (g/cm ³)	ΔH (eV)	V_P (km/s)	V_S (km/s)	Coeff. Poisson
3.6a : proche - plan	13,37	0,65	12,37	5,58	0,37
3.6b : proche	13,37	0,44	12,61	6,01	0,35
3.6c : distant	13,38	0	12,70	6,11	0,35
Fe	14,31		12,94	6,67	0,31
Fe ₁₄ Si	13,84		12,66	6,23	0,34

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif des données concernant les différentes structures de Fe_{0,94}Si_{0,06} à 320 GPa.

3.3.5 Influence du soufre

Pour étudier l'influence du soufre dans le composé Fe_{0,97}Si_{0,03}, un atome de fer y est substitué par un atome de soufre. Pour positionner cet atome, nous utilisons les configurations présentées dans le paragraphe 3.3.3. Dans ce mélange, les concentrations (en masse) sont les suivantes : 92,9% de fer, 3,3% de silicium et 3,8% de soufre.

L'équation d'état à température nulle du mélange obtenu est représentée sur la figure 3.11. L'ajout de 3,80% de soufre diminue la densité de 0,32 g/cm³ par rapport à Fe_{0,97}Si_{0,03}. Au final, la densité de Fe_{0,93}Si_{0,03}S_{0,04} diminue de 0,78 g/cm³ par rapport au fer pur. À 350 GPa, elle est de 13,73 g/cm³.

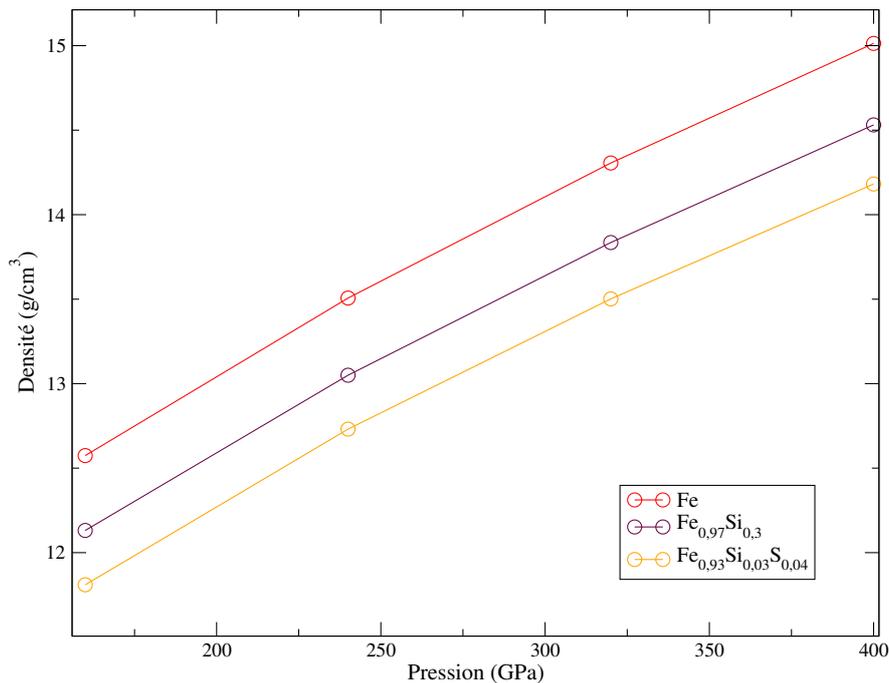


FIGURE 3.11 – Variation de la densité des structures hcp Fe, Fe_{0,97}Si_{0,03} et Fe_{0,93}Si_{0,03}S_{0,04} en fonction de la pression.

Les variations des vitesses V_P et V_S en fonction de la densité du matériau, et pour différentes configurations du mélange fer-silicium-soufre, sont représentées sur les figures 3.12 et 3.13. Sur ces graphiques, nous pouvons observer que :

- La position de l'atome de soufre par rapport à l'atome de silicium impacte les vitesses de propagation des ondes sismiques. L'effet est identique pour toutes les configurations excepté pour la configuration pour laquelle les deux atomes sont proches et dans le plan basal.
- Lorsque les atomes ne sont ni proches, ni dans le plan basal, la vitesse V_P augmente et la vitesse V_S diminue avec l'ajout de soufre. Par rapport au fer pur, V_P (resp. V_S) augmente de $4\% \approx 0,5 \text{ km/s}$ (resp. diminue d'environ 5%). Par rapport au mélange fer-silicium, V_P (resp. V_S) augmente de $2\% \approx 0,5 \text{ km/s}$ (resp. diminue de $2\% \approx 0,11 \text{ km/s}$).
- Lorsque les atomes s'agrègent dans le plan basal, les effets sont différents : la variation de la vitesse V_P est opposée ($-2\% \approx 0,23 \text{ km/s}$) par rapport au fer pur, tandis que la variation de la vitesse V_S est amplifiée (26%) par rapport au fer pur.

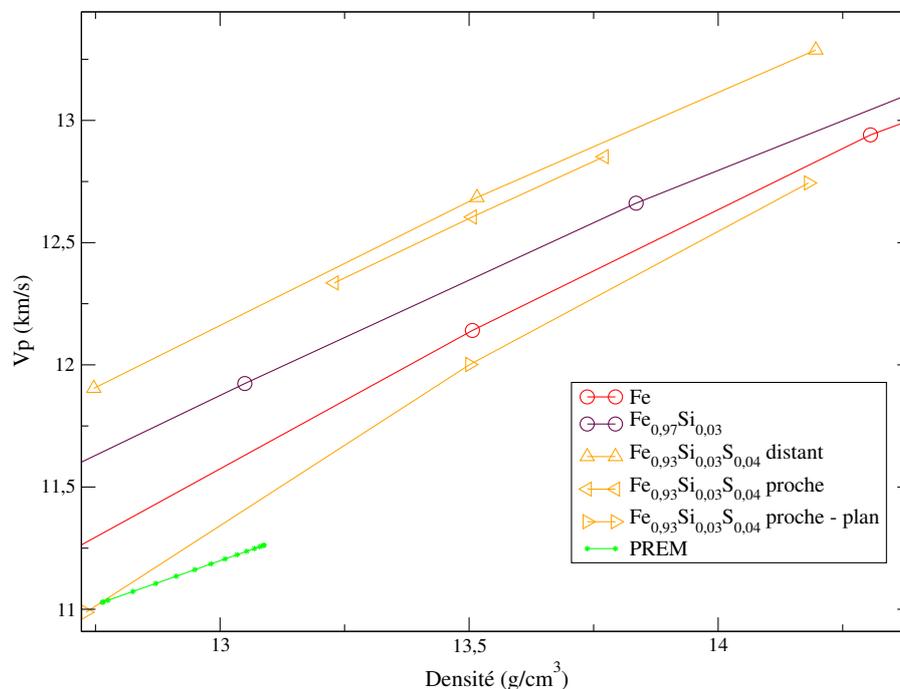


FIGURE 3.12 – Variation de la vitesse V_P des structures hcp Fe, $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ et $\text{Fe}_{0,93}\text{Si}_{0,03}\text{S}_{0,04}$ en fonction de la densité.

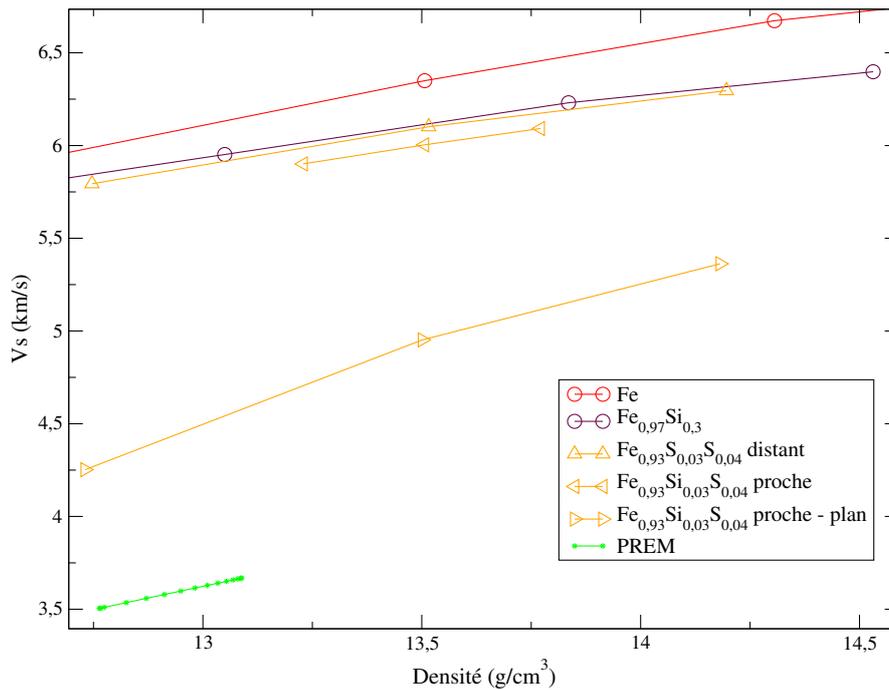


FIGURE 3.13 – Variation de la vitesse V_S des structures hcp Fe, $Fe_{0,97}Si_{0,3}$ et $Fe_{0,93}Si_{0,03}S_{0,04}$ en fonction de la densité.

En comparant ces variations aux chiffres des données PREM, il nous est possible de déduire que :

- Lorsque les atomes de silicium et de soufre sont proches dans le plan basal, la variation de la vitesse V_S n'est pas compatible avec les données PREM, cette configuration n'est donc pas une bonne candidate.
- Les trois autres configurations ont un effet équivalent qui est compatible avec PREM, mais dont l'amplitude n'est pas significative.

Dans le tableau 3.3, nous avons reporté les valeurs des différentes vitesses du son calculées, ainsi que les valeurs des différences d'enthalpies entre les différents mélanges étudiés. L'état de plus basse énergie, à température nulle, est le mélange dans lequel les atomes de silicium et de soufre sont distants.

Les différences d'enthalpie semblent confirmer que la configuration dans laquelle les atomes sont proches dans le plan basal n'est pas stable, même dans les conditions de température du noyau solide (la différence d'enthalpie de 0,97 eV correspond à une température de ≈ 11605 K).

Nous pouvons conclure de cette étude que l'ajout de soufre dans une composition fer silicium n'a pas un effet cohérent avec les relevés fournis par les données PREM. Cette conclusion est en accord avec l'étude de J. Badro [16] qui montre que le soufre dans le fer pur ne permet pas d'expliquer les écarts avec les données PREM mais que sa présence à hauteur de 1,7% dans le noyau est tout à fait envisageable.

configuration	Densité (g/cm ³)	ΔH (eV)	V _P (km/s)	V _S (km/s)	Coeff Poisson
3.6a : proche - plan	13,50	0,97	12,00	4,95	0,47
3.6b : proche	13,51	0,54	12,61	6,00	0,35
3.6c : distant	13,52	0	12,66	6,08	0,35
Fe	14,31		12,94	6,67	0,31
Fe _{0,97} Si _{0,03}	13,84		12,66	6,23	0,34

TABLE 3.3 – Tableau récapitulatif des différentes structures de Fe_{0,93}Si_{0,03}S_{0,04} à 320 GPa, comparaison avec le Fer pur et Fe_{0,97}Si_{0,03}.

3.3.6 Influence de l'hydrogène

Pour étudier l'influence de l'hydrogène dans le composé Fe_{0,97}Si_{0,03}, un atome d'hydrogène est placé en position interstitielle octaédrique (x=0,y=0,z=0) dans la cellule de simulation. Dans ce mélange, les concentrations (en masse) sont les suivantes : 96,64% de fer, 3,24% de silicium et 0,12% d'hydrogène.

Deux configurations sont étudiées : dans la première, les atomes d'hydrogène et de silicium sont proches dans le cristal (configuration 3.5a) ; dans la seconde, les atomes sont distants (3.6a).

L'équation d'état à température nulle du mélange obtenu est représentée sur la figure 3.14. L'ajout d'un atome d'hydrogène diminue la densité de 0,13 g/cm³.

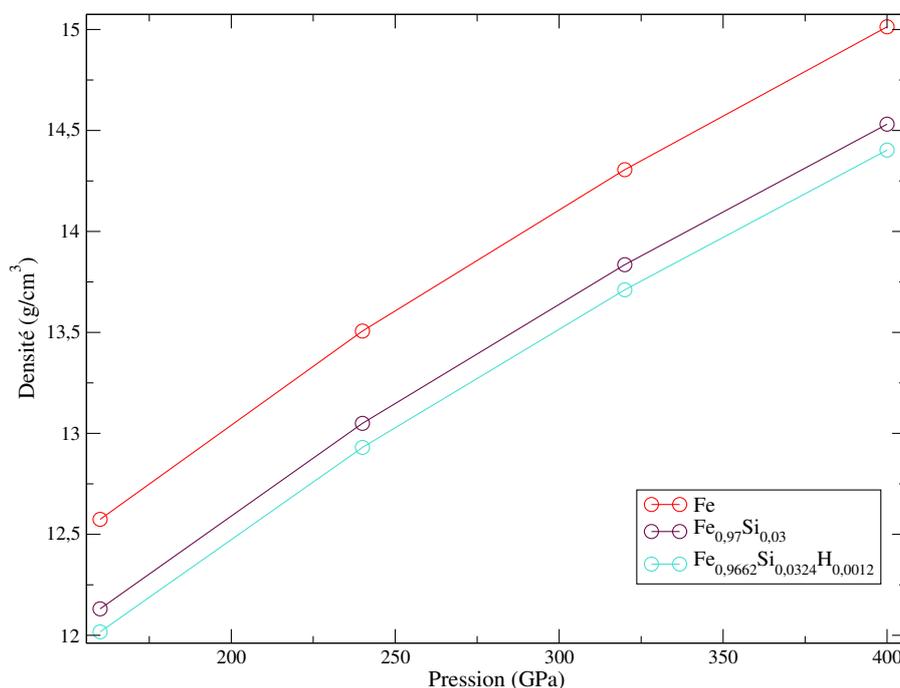


FIGURE 3.14 – Variation de la densité des structures hcp Fe, Fe_{0,97}Si_{0,03} et Fe_{0,9664}Si_{0,0324}H_{0,0012} en fonction de la pression.

Les variations des vitesses V_P et V_S en fonction de la densité du matériau, et pour les deux configurations du mélange fer-silicium-hydrogène, sont représentées sur les figures 3.15 et 3.16.

Sur ces graphiques, nous pouvons observer que :

- La position de l'atome de silicium et d'hydrogène dans le cristal n'a pas d'influence sur les vitesses V_P et V_S .
- La présence d'hydrogène augmente la vitesse V_P de 2% ($\approx 0,24$ km/s) et la vitesse V_S de 2,54% ($\approx 0,15$ km/s) par rapport à $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$.
- L'effet conjoint de l'hydrogène et du silicium dans le fer induit une augmentation des deux vitesses V_P et V_S : V_P de 4,5% ($\approx 0,53$ km/s) et V_S de 2,6% ($\approx 0,16$ km/s)

L'augmentation de V_S ne va pas dans le sens souhaité. Elle éloigne le calcul théorique des mesures sismiques. Ce résultat va dans le même sens que l'influence de l'hydrogène dans le fer pur [103].

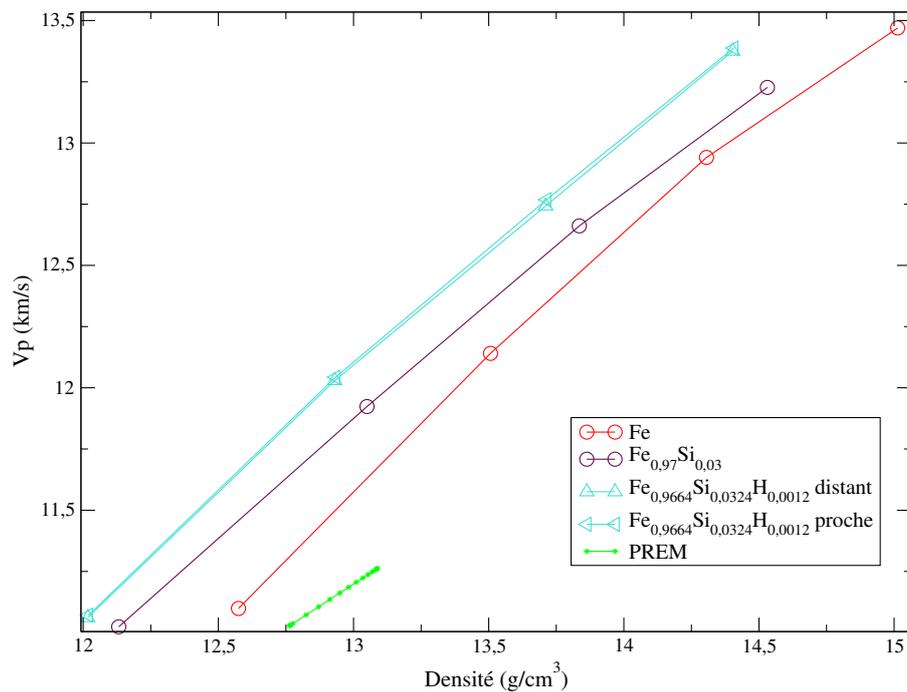


FIGURE 3.15 – Variation de la vitesse V_P des structures hcp Fe, $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ et $\text{Fe}_{0,9664}\text{Si}_{0,0324}\text{H}_{0,0012}$ en fonction de la densité.

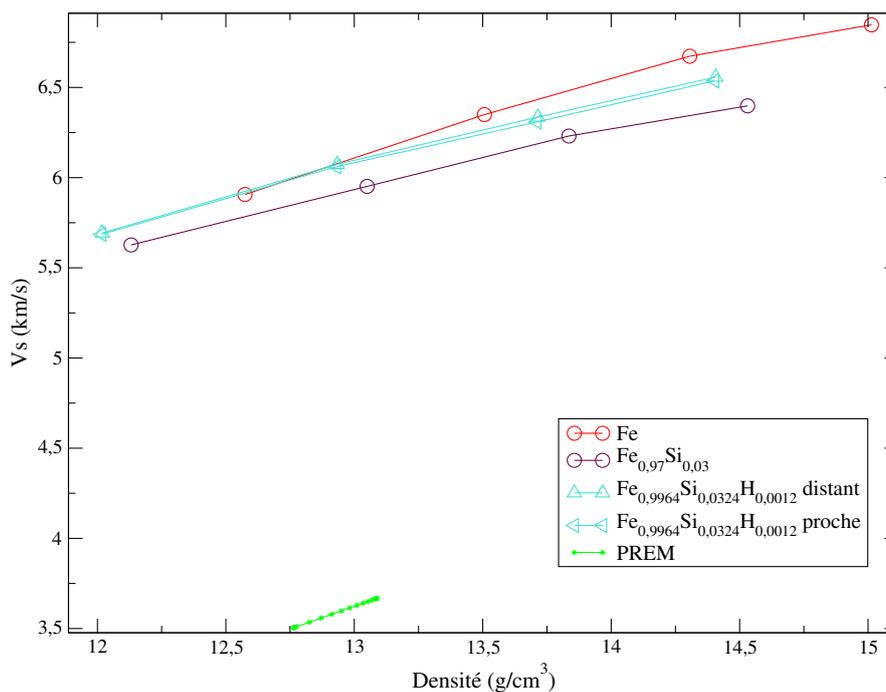


FIGURE 3.16 – Variation de la vitesse V_s des structures hcp Fe, $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ et $\text{Fe}_{0,9964}\text{Si}_{0,0324}\text{H}_{0,0012}$ en fonction de la densité.

3.3.7 Influence du carbone

Pour étudier l'influence du carbone dans le composé $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$, nous allons placer un atome de carbone dans le site interstitiel octaédrique ($x=0, y=0, z=0$) de la cellule de simulation. Dans ce mélange, les concentrations (en masse) sont les suivantes : 95,55% de fer, 3,19% silicium et 1,37% de carbone. Comme pour l'hydrogène, les atomes de silicium et de carbone sont placés selon deux distributions : soit proches (config. 3.5a), soit distants (config. 3.5b).

L'équation d'état à température nulle du mélange obtenu est représentée sur la figure 3.17 et est comparée à celles du fer et du mélange fer-silicium.

L'ajout de carbone dans la structure $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ a pour effet de diminuer sa densité de $0,37 \text{ g/cm}^3$. Par rapport au fer pur, la densité de cet alliage diminue de $0,84 \text{ g/cm}^3$. Au final, la densité du mélange pour une pression de 350 GPa est de $13,7 \text{ g/cm}^3$.

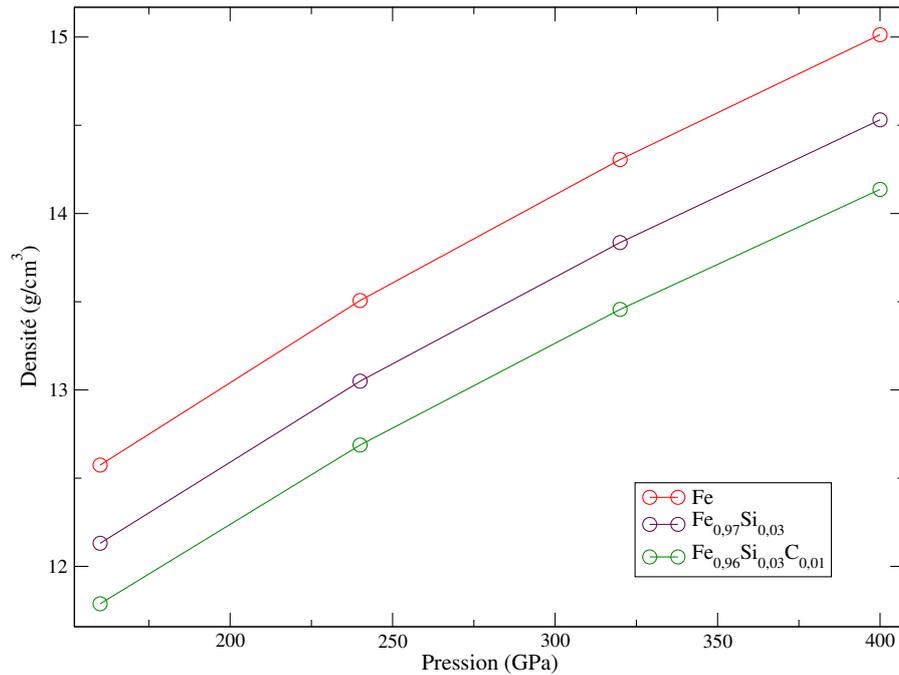


FIGURE 3.17 – Variation de la densité des structures hcp Fe, Fe_{0,97}Si_{0,03} et Fe_{0,96}Si_{0,03}C_{0,01} en fonction de la pression.

Les figures 3.18 et 3.19 représentent les variations, en fonction de la densité, de V_P et V_S calculées pour Fe_{0,96}Si_{0,03}C_{0,01} et comparées à celles du fer et de Fe_{0,97}Si_{0,03}. De ces variations, nous tirons les observations suivantes :

- La distance séparant les atomes de silicium et de carbone n'a pas d'influence sur les vitesses V_P et V_S .
- Le carbone a pour effet d'augmenter la vitesse V_P de 2,45% ($\approx 0,29$ km/s) par rapport à Fe_{0,97}Si_{0,03} et le mélange silicium-carbone de 5,21% ($\approx 0,60$ km/s) par rapport au fer pur.
- Le carbone a pour effet de diminuer la vitesse V_S de 1,69% ($\approx 0,1$ km/s) par rapport à Fe_{0,97}Si_{0,03} et le mélange silicium-carbone de 3,97% ($\approx 0,24$ km/s) par rapport au fer pur.

En comparant les résultats obtenus aux données du noyau, nous voyons que l'effet du carbone et du silicium sur les vitesses des ondes sismiques est favorable, c'est à dire que les vitesses V_P augmentent et les vitesses V_S diminuent.

Une étude expérimentale menée par Fiquet [104] a montré que 1% (en masse) de carbone dans le fer pur, pouvait raisonnablement expliquer les différences observées sur les vitesses V_P entre la moyenne des modèles sismiques et l'expérience. Néanmoins, il conclut également que ce résultat n'est possible que si le carbone est le seul élément léger présent.

En combinant le carbone avec le silicium, nos résultats montrent que les vitesses V_P du mélange Fe_{0,96}Si_{0,03}C_{0,01} sont trop élevées pour s'ajuster sur les valeurs de PREM. Ceci est donc en accord avec les observations de Fiquet.

Par ailleurs, l'effet du carbone sur les vitesses V_S n'est pas assez important pour un ajustement sur PREM.

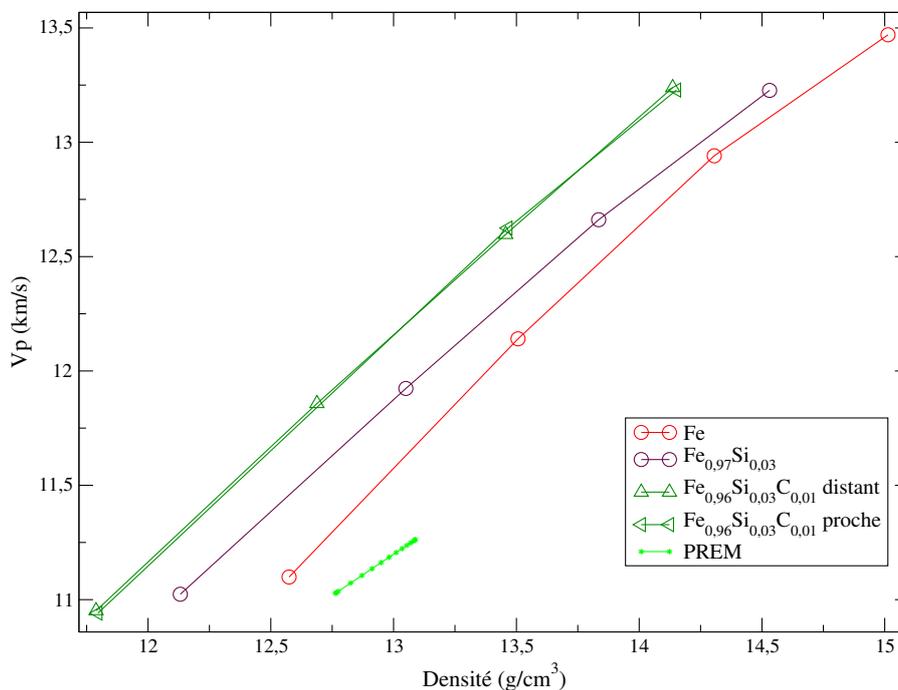


FIGURE 3.18 – Variation de la vitesse V_P des structures hcp Fe, Fe_{0,97}Si_{0,03} et Fe_{0,96}Si_{0,03}C_{0,01} en fonction de la densité.

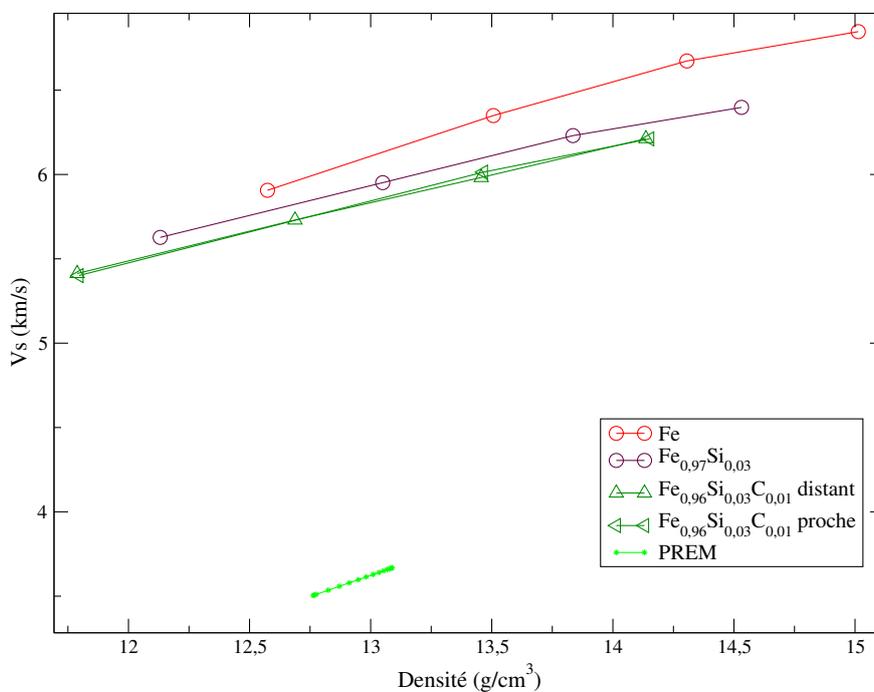


FIGURE 3.19 – Variation de la vitesse V_S des structures hcp Fe, Fe_{0,97}Si_{0,03} et Fe_{0,96}Si_{0,03}C_{0,01} en fonction de la densité.

Une conclusion partielle de notre étude est donc que le carbone a pour effet de rapprocher les modèles des données du noyau. Cet élément doit probablement se trouver en très faible concentration dans le noyau car son influence sur la vitesse V_P est relativement importante, ce qui n'est pas l'effet recherché.

3.3.8 Influence de l'oxygène

Le dernier élément que nous allons étudier est l'oxygène. Il est placé dans le site interstitiel ($x=0, y=0$ et $z=0$) de la structure $Fe_{0,97}Si_{0,03}$, soit à courte distance du silicium (config. 3.5a), soit à plus grande distance (config. 3.5b). Dans ce mélange, les concentrations (en masse) sont les suivantes : 95% de fer, 3,18% de silicium et 1,81% d'oxygène.

L'équation d'état à température nulle du mélange obtenu est représentée sur la figure 3.20. Comme nous pouvons le voir sur ce graphique, l'ajout de 1,8% d'oxygène augmente la densité de $0,35 \text{ g/cm}^3$ par rapport à $Fe_{0,97}Si_{0,03}$ et de $0,82 \text{ g/cm}^3$ par rapport au fer pur.

Pour se rapprocher des chiffres des données PREM, on voit qu'il est favorable que les atomes de silicium et d'oxygène soient proches, configuration dans laquelle l'amplitude des variations des vitesses V_P et V_S est plus importante.

Dans le tableau 3.4 sont reportées les valeurs des différentes vitesses du son calculées, ainsi que les valeurs des différences d'enthalpies entre les différents mélanges étudiés à 320 GPa. L'état de plus basse énergie à température nulle est le mélange dans lequel les atomes de silicium et d'oxygène sont proches. Toutefois la seconde configuration, dans les conditions du noyau solide, pourrait être stable car la différence d'enthalpie est faible (0.1 eV).

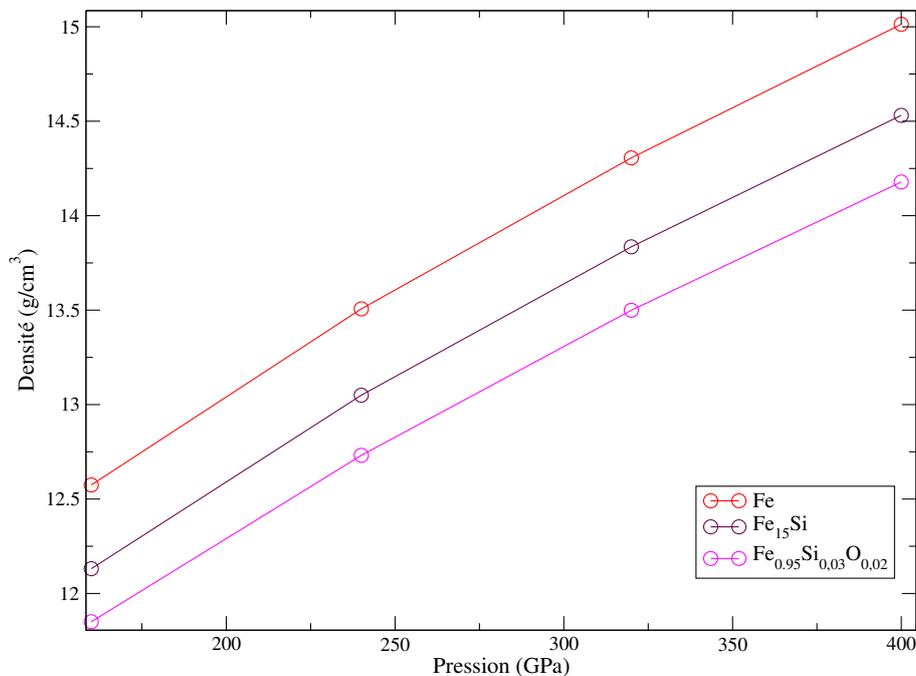


FIGURE 3.20 – Variation de la densité en fonction de la pression pour les structures Fe, $Fe_{0,97}Si_{0,03}$ et $Fe_{0,95}Si_{0,03}O_{0,02}$.

Les figures 3.21 et 3.22 représentent les variations, en fonction de la densité, de V_P et V_S calculées pour $\text{Fe}_{0,95}\text{Si}_{0,03}\text{O}_{0,02}$ et comparées à celles du fer et de $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$. Dans ces graphiques, nous observons que :

- La position relative des atomes de silicium et d'oxygène dans le fer a un effet non négligeable sur les vitesses de propagation. La différence entre les deux configurations est de 1,1% ($\approx 0,13$ km/s) pour V_P et de 4,4% ($\approx 0,24$ km/s) pour V_S .
- L'ajout de 1,8% d'oxygène dans $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ a pour effet d'augmenter la vitesse V_P de 0,1% ($\approx 0,11$ km/s), pour la configuration où les atomes de silicium sont distants, et de 1,95% ($\approx 0,23$ km/s) lorsqu'ils sont proches.

Par rapport au fer pur, l'ajout de 1,8% d'oxygène et de 3,8% de silicium augmente la vitesse V_P de 3,64% ($\approx 0,42$ km/s) pour la première configuration (atomes distants) et de 4,69% ($\approx 0,54$ km/s) dans la seconde (atomes proches).

- L'ajout de 1,8% d'oxygène dans $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ a pour effet de diminuer la vitesse V_S de 2,54% ($\approx 0,15$ km/s), pour la configuration où les atomes de silicium sont distants, et de 6,79% ($\approx 0,40$ km/s) lorsqu'ils sont proches.

Par rapport au fer pur, l'ajout de 1,8% d'oxygène et de 3,8% de silicium augmente la vitesse V_P de 4,8% ($\approx 0,29$ km/s) pour la première configuration (atomes distants) et de 8,95% ($\approx 0,54$ km/s) dans la seconde (atomes proches).

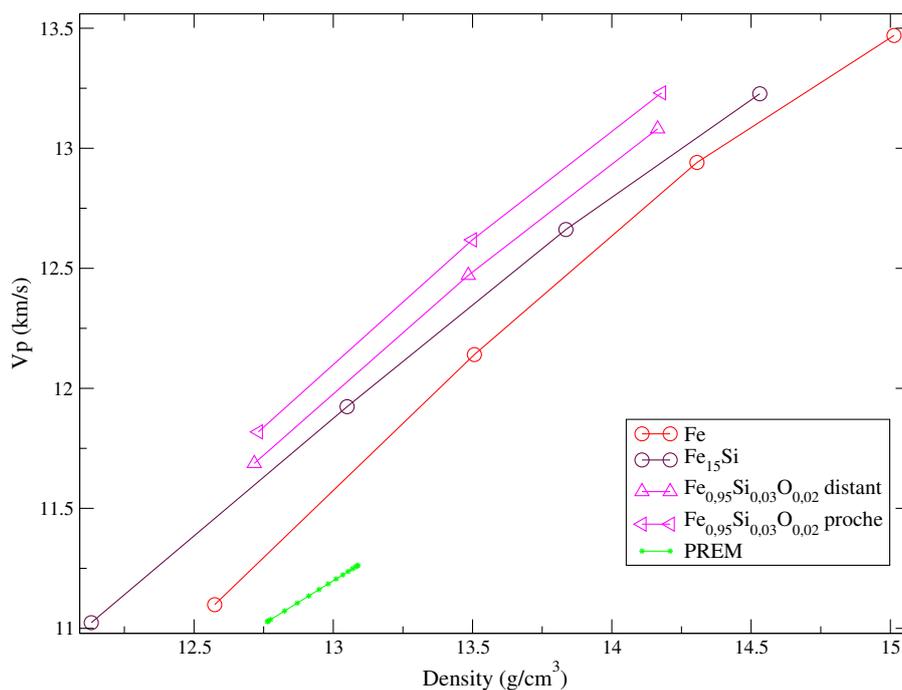


FIGURE 3.21 – Variation de la vitesse V_P des structures hcp Fe, $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ et $\text{Fe}_{0,95}\text{Si}_{0,03}\text{O}_{0,02}$ en fonction de la densité.

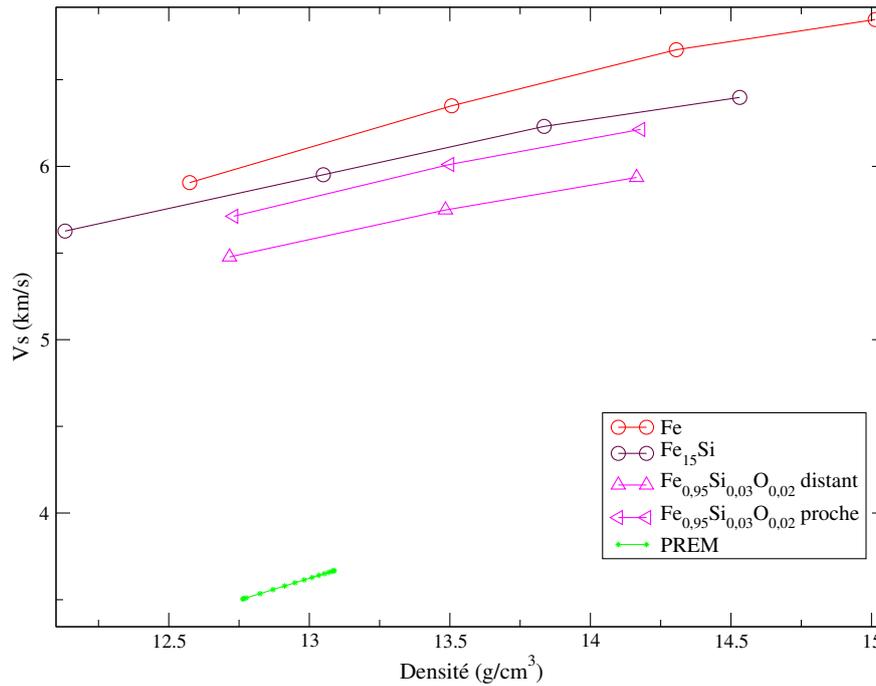


FIGURE 3.22 – Variation de la vitesse V_S des structures hcp Fe, $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ et $\text{Fe}_{0,95}\text{Si}_{0,03}\text{O}_{0,02}$ en fonction de la densité.

L'oxygène est un élément dont la présence dans le noyau interne a déjà été envisagée dans des études de la littérature [16]. Notre étude confirme que l'oxygène, combiné au silicium, a un effet favorable sur les vitesses de propagation des ondes, ce qui en fait un bon candidat pour la composition du noyau interne.

configuration	Densité (g/cm^3)	ΔH (eV)	V_P (km/s)	V_S (km/s)	coeff. Poisson
proche	13,50	0	12,62	6,01	0,36
distant	13,48	0,1	12,47	5,75	0,37
Fe	14,31		12,94	6,67	0,31
$\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$	13,84		12,66	6,23	0,34

TABLE 3.4 – Tableau récapitulatif des deux structures de $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$ à 320 GPa. Comparaison avec le Fer pur et $\text{Fe}_{0,97}\text{Si}_{0,03}$.

3.3.9 Discussion

Dans les conditions de pression de la graine (330 à 364 GPa), les données du noyau (PREM) indiquent que les matériaux qui s'y trouvent ont des densités comprises entre 12,76 et 13,08 g/cm^3 , ce qui est bien plus faible que la densité du fer pur (entre 2,9% et 7% pour les régimes de basses et hautes températures [101, 102]). Dans cette étude, les éléments que nous avons envisagés sont tous plus légers que le fer et ont pour effet de diminuer sa densité. Comme pour le cas du silicium (voir figure 3.10), il est possible d'extrapoler les quantités nécessaires d'éléments légers pour que la densité du mélange corresponde aux données du noyau. En supposant que les relations entre les éléments

sont linéaires, il est ainsi possible d'envisager des mélanges qui permettraient d'expliquer les différences de densité entre le fer pur et la graine.

Dans une première approche, le silicium et l'oxygène, en impureté dans le fer et associés au silicium, se sont avérés avoir un effet favorable sur les vitesses des ondes sismiques calculées. L'augmentation de la vitesse V_P et la diminution de la vitesse V_S sont les effets recherchés pour un ajustement sur les données PREM. À l'inverse, les autres éléments légers n'ont pas l'effet souhaité sur les vitesses V_P et V_S .

Cependant, nos calculs montrent que l'influence des différents éléments légers se combine et que leurs positions relatives dans le fer peuvent modifier les propriétés élastiques des assemblages théoriques. Il ne faut donc pas s'arrêter aux résultats obtenus séparément pour chaque élément.

Un bon exemple est celui du soufre qui, proche du silicium et dans le même plan basal que ce dernier, n'a pas l'effet recherché sur V_P pour un ajustement avec PREM. À l'inverse la forte diminution de V_S de cette configuration est un effet recherché. Pour conserver l'effet sur V_S tout en corrigeant V_P , il est possible d'envisager une composition contenant une plus forte concentration en silicium, car ce dernier a pour effet de fortement augmenter la vitesse V_P et de diminuer également fortement la vitesse V_S . En combinant ces deux éléments dans de telles conditions, il pourrait alors être possible d'obtenir un mélange ayant les propriétés (densité et vitesses du son) qui se rapprochent des données du noyau.

Ce raisonnement ne s'applique pas nécessairement pour toutes les impuretés. L'hydrogène, par exemple, est un élément qui diminue la vitesse V_S . Il n'est donc pas envisageable de le combiner avec d'autres éléments dans la mesure où chaque composition testée n'a pas eu l'effet de baisser assez significativement V_S pour atteindre des valeurs inférieures à PREM.

3.4 Étude des composants du Manteau terrestre

Cette partie est consacrée à une étude préliminaire de l'effet de l'aluminium sur les vitesses des ondes sismiques dans la perovskite MgSiO_3 .

Cette étude nous permet de mettre en avant tous les avantages de la DFPT : le système étudié ici est de grande taille et ne contient pas, ou très peu, de symétries.

L'influence de l'aluminium sur l'élasticité de la perovskite MgSiO_3 a été mesurée, pour la première fois, par une étude expérimentale menée par J. Zhang et collaborateurs [105]. Ces derniers montrent que l'ajout de l'aluminium change la compressibilité de cette perovskite et en concluent que cet élément a un effet important sur les vitesses des ondes sismiques. De ce fait, il est nécessaire de le prendre en compte dans la composition des roches du manteau. Depuis ces travaux, de nombreuses autres études expérimentales ont été publiées sur le sujet. L'effet de l'aluminium sur les propriétés élastiques de la perovskite MgSiO_3 a ainsi pu être mise en évidence [106, 107, 67, 108].

Il existe plusieurs mécanismes de substitution pour incorporer l'aluminium [109, 110, 111]. Dans le premier cas, un atome de magnésium et un atome de silicium sont chacun substitués par un atome d'aluminium ($\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+}$). Dans le second, deux atomes de silicium sont substitués par des atomes d'aluminium. Dans ce cas, un site contenant un atome d'oxygène est laissé vacant ($2\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+}$), afin de conserver la neutralité de charge.

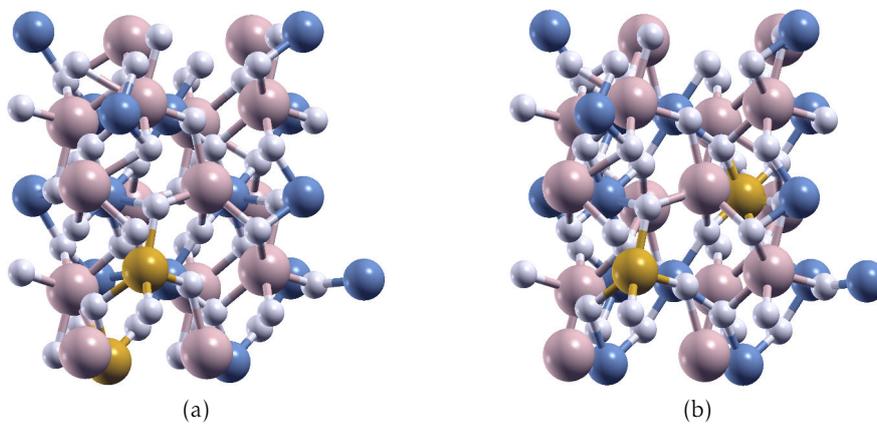


FIGURE 3.23 – Représentation des deux configurations étudiées de la structure $\text{Mg}_{15}\text{Si}_{15}\text{Al}_2\text{O}_{48}$. Les deux atomes d'aluminium peuvent être proches (a) ou distants (b). Les atomes de magnésium sont représentés par des sphères roses, les atomes de silicium par des sphères bleues, les atomes d'oxygène par des sphères blanches et les atomes d'aluminium par des sphères jaunes.

Dans le cadre de cette thèse, seul le premier mécanisme de substitution, avec une seule composition, est étudié. Il y a cependant plusieurs configurations possibles pour placer les deux atomes d'aluminium à la place du silicium et du magnésium.

La position relative des deux atomes (en agrégat ou distants) est donc étudiée afin d'en caractériser au mieux l'effet. Dans cet objectif, on construit deux super-cellules de simulations représentatives des deux cas de figure (voir figure 3.23). La structure atomique de cette super-cellule est $\text{Mg}_{15}\text{Si}_{15}\text{Al}_2\text{O}_{48}$, conduisant à la composition suivante : 22,67% de magnésium, 26,20% de silicium, 47,77% d'oxygène et 3,36% d'aluminium.

3.4.1 Détails numériques

Cette section décrit les différents paramètres utilisés pour les calculs réalisés avec notre version de ABINIT.

Les deux structures étudiées sont des super-cellules de 80 atomes formées à partir de la maille primitive de 20 atomes de la perovskite. Elles contiennent donc 4 (2x2x1) motifs de base, soit 16 atomes de magnésium, 16 atomes de silicium et 48 atomes d'oxygène. Dans ces structures, un atome de magnésium et de silicium est remplacé par un atome d'aluminium.

L'échantillonnage des points \mathbf{k} de l'espace réciproque est basé sur les points spéciaux de Monkhorst et Pack [92] selon un maillage 2x2x2. Après une étude de convergence menée sur les contraintes, le rayon de coupure de la base d'ondes planes utilisé pour les fonctions d'onde est fixé à 40 Hartree (1088 eV). L'énergie de coupure de la base d'ondes planes utilisée pour les densités (double grille) est fixée à 70 Hartree (1904 eV).

Les fichiers de pseudo-potential ont été téléchargés sur le site internet de ABINIT à partir de la table officielle de pseudo-potentiels fournie [94]. Nous utilisons l'approximation LDA. Le nombre d'électrons de cœur et de valence pour chaque espèce chimique est retranscrit dans le tableau 3.5. Compte-tenu des distances inter-atomiques et de la grande taille de la cellule, nous n'avons pas incorporé les électrons de semi-cœur, excepté pour le magnésium.

Élément	[cœur]	valence
O	$[1s^2]$	$2s^2 2p^4$
Mg	$[1s^2]$	$2s^2 2p^6 3s^2$
Al	$[1s^2 2s^2 2p^6]$	$3s^2 3p^1$
Si	$[1s^2 2s^2 2p^6]$	$3s^2 3p^2$

TABLE 3.5 – Configurations électroniques choisies pour les calculs.

Afin de couvrir le domaine des données PREM, les différentes configurations seront étudiées pour des pressions de 80 GPa, 100 GPa, 120 GPa, 140 GPa et 160 GPa. À ces pressions, il n'y a pas encore de recouvrement des régions d'augmentation PAW.

3.4.2 Influence de l'aluminium

L'équation d'état à température nulle de la roche théorique est représentée sur la figure 3.24. L'ajout de 3,36% d'aluminium dans la perovskite MgSiO_3 a une influence très faible sur sa densité. Les données PREM du manteau indiquent que les roches effectivement présentes ont des densités variant de $5,01 \text{ g/cm}^3$ à $5,48 \text{ g/cm}^3$.

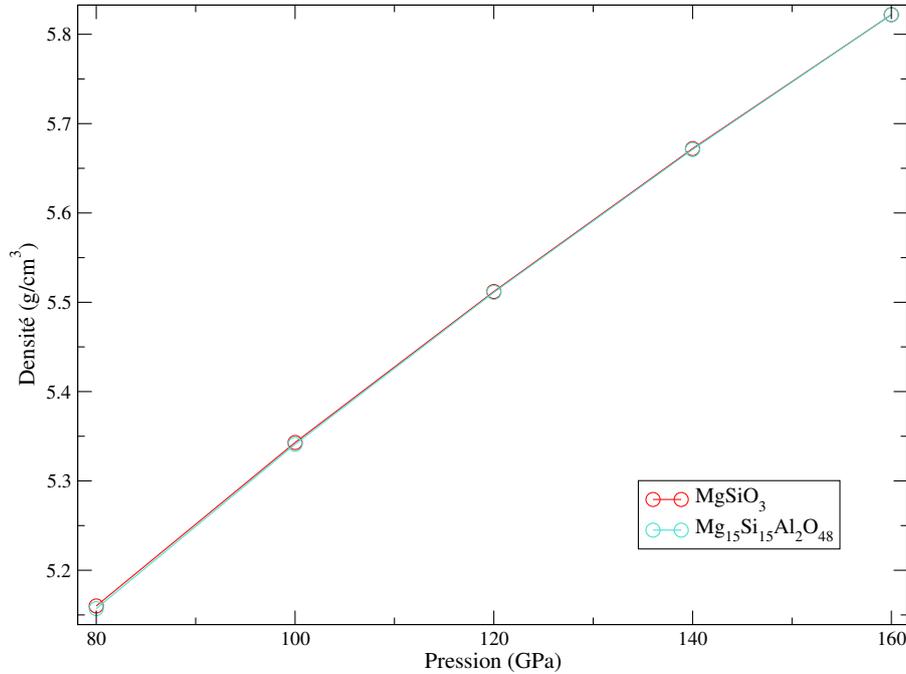


FIGURE 3.24 – Variation de la densité en fonction de la pression pour la structure $\text{Mg}_{15}\text{Si}_{15}\text{Al}_2\text{O}_{48}$.

La figure 3.25 représente la variation du module d'incompressibilité K en fonction de la pression de la perovskite MgSiO_3 contenant 3,36% d'aluminium et ce pour les deux configurations. L'effet de l'aluminium y apparaît très faible (diminution de 0,4%). Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales [107, 112].

La variation du module de cisaillement est tracée sur la figure 3.26. L'aluminium a pour effet de diminuer la valeur de ce module. Cette diminution a une amplitude de 1,58% ($\approx 5 \text{ GPa}$). Ces résultats ne coïncident pas avec les résultats expérimentaux. Dans une étude menée par J.M. Jackson et collaborateurs [107], des mesures de modules de cisaillement ont été réalisées en laboratoire : elles montrent que l'aluminium à hauteur de 5,1% diminue ce module de 5,6%. L'effet mesuré en laboratoire est donc plus important que l'effet théorique. Les mesures expérimentales de Jackson étant réalisées dans les conditions de pression et température ambiantes, il est très difficile de procéder à une comparaison.

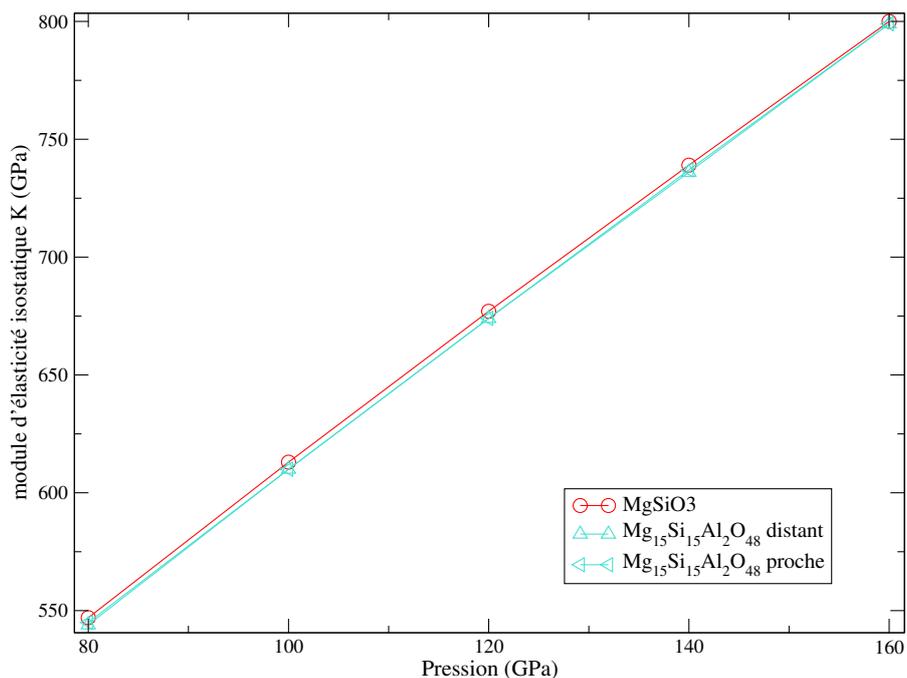


FIGURE 3.25 – Variation du module d’incompressibilité K de la structure Mg₁₅Si₁₅Al₂O₄₈ en fonction de la pression.

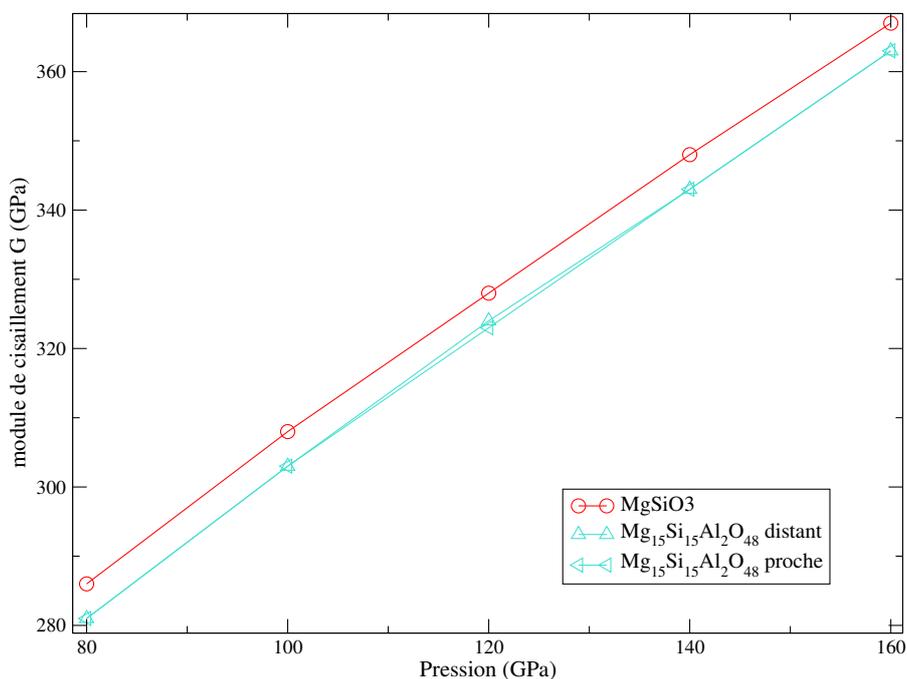


FIGURE 3.26 – Variation du module de cisaillement G Mg₁₅Si₁₅Al₂O₄₈ en fonction de la pression.

Des calculs de réponse au champ électrique ont été effectués afin de déterminer les charges effectives sur chacun des atomes de la super-cellule. L’objectif ici est d’identifier un effet éventuel de la présence de l’aluminium. Les résultats du calcul à 120 GPa sont

reportés dans le tableau 3.6.

Dans le cas du cristal pur, la charge de chaque atome est proche de la valeur nominale (Mg^{2+}, Si^{4+}, O^{2-}). La substitution des atomes de magnésium et de silicium par un atome de silicium n'a pas d'effet notable sur les charges effectives. De plus, la position des atomes d'aluminium dans le cristal n'a pas non plus d'influence sur les charges effectives.

Atome :	x	y	z
Mg	2,02	1,95	2,12
Si	3,66	3,74	3,67
O ₁	-1,70	-1,55	-2,44
O ₂	-1,99	-2,07	-1,67
O ₃	-1,99	-2,07	-1,67

(a) pv MgSiO₃

Atome :	x	y	z
Mg	1,85	2,14	2,00
Si	3,79	2,99	3,51
O ₁	-1,49	-1,55	-2,24
O ₂	-2,08	-1,79	-1,67
O ₃	-2,08	-1,79	-1,59

(b) pPv MgSiO₃ J.Tsuchiya [113]

Atome :	x	y	z
Al ₁	3,03	2,90	3,20
Al ₂	2,80	2,91	2,82
Mg	2,03	1,85	2,13
Si	3,63	3,72	3,67
O ₁	-1,73	-1,53	-2,44
O ₂	-2,00	-2,12	-1,68
O ₃	-2,01	-2,08	-1,68

(c) Mg₁₅Si₁₅Al₂O₄₈ configuration proche

Atome :	x	y	z
Al ₁	2,97	2,90	3,20
Al ₂	2,83	2,85	2,79
Mg	2,06	1,91	2,12
Si	3,59	3,77	3,69
O ₁	-1,73	-1,51	-2,42
O ₂	-2,01	-2,06	-1,68
O ₃	-1,89	-2,02	-1,71

(d) Mg₁₅Si₁₅Al₂O₄₈ configuration distante

TABLE 3.6 – Charges effectives de la perovskite MgSiO₃ dopée à l'aluminium. Le tableau (a) présente les charges effectives à 120 GPa calculées par DFPT. Le tableau (b) est issu d'une étude de J.Tsuchiya et collaborateurs [113] sur une post-perovskite. Les tableaux (c) et (d) contiennent les charges effectives de la perovskite contenant 3,36% d'aluminium dans les deux configurations.

L'influence de l'aluminium dans MgSiO₃ sur les vitesses V_P et V_S est représenté sur les figures 3.27 et 3.28. On remarque sur ces graphiques que :

- La position relative des atomes d'aluminium dans la structure n'a pas d'influence sur les vitesses V_P et V_S .
- La présence d'aluminium a pour effet de baisser les vitesses V_P de 0,36% ($\approx 0,05\text{km/s}$) et V_S de 0,65% ($\approx 0,05\text{km/s}$).

En comparaison avec les données PREM du manteau, l'amplitude de ces variations est qualitativement correcte, mais elle n'est pas assez importante pour un ajustement sur les données sismiques. Nous pouvons en conclure que l'aluminium est un élément qui a un effet favorable.

Notre étude étant à un stade préliminaire. Pour aller plus loin, il est maintenant logique d'associer l'aluminium avec d'autres impuretés. Le fer [114, 115, 116] et les espèces

OH^- sont des éléments également étudiés qui pourraient entrer dans la composition des roches du manteau terrestre.

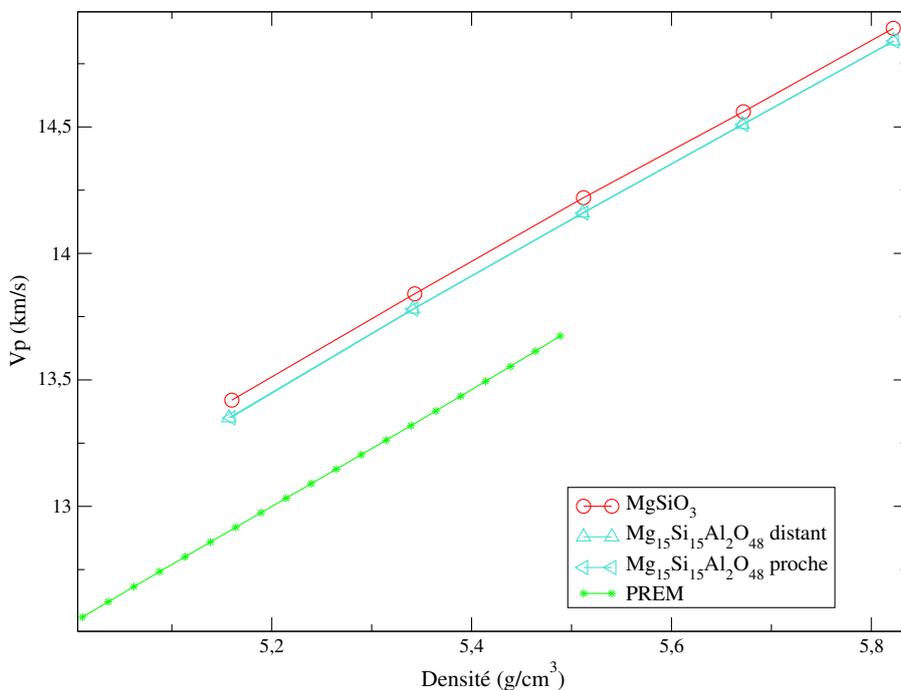


FIGURE 3.27 – Variation de la vitesse V_p de la structure $\text{Mg}_{15}\text{Si}_{15}\text{Al}_2\text{O}_{48}$ en fonction de la densité.

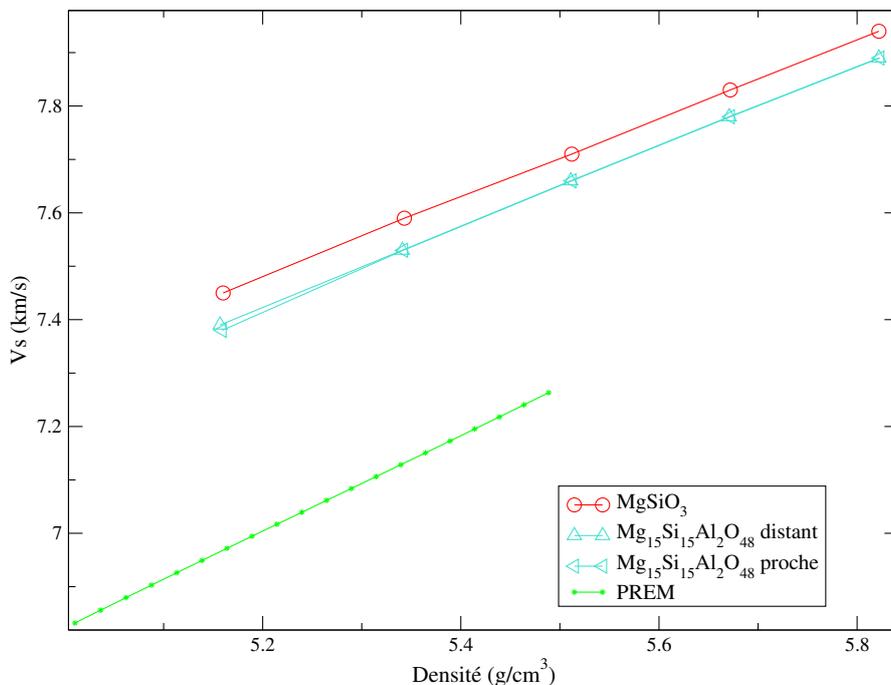


FIGURE 3.28 – Variation de la vitesse V_s de la structure $\text{Mg}_{15}\text{Si}_{15}\text{Al}_2\text{O}_{48}$ en fonction de la densité.

3.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'application du formalisme développé dans ce projet de thèse sur des matériaux d'intérêt géophysique.

Pour étudier l'effet des éléments en faible concentration dans le fer ou dans la perovskite, il a été nécessaire d'utiliser des super-cellules. Les défauts introduits brisent les symétries des super-cellules, ce qui rend les calculs d'élasticité très consommateurs en ressources informatiques. La DFPT dans l'approche PAW s'est avérée être une méthode très efficace, il nous a été possible de couvrir facilement l'ensemble du domaine de pression du manteau et du noyau terrestre, et d'étudier plusieurs combinaisons envisageables de positions des impuretés.

La taille des super-cellules ayant permis de simuler plusieurs configurations atomiques, nous avons pu obtenir des résultats quant à l'effet de la position des éléments légers dans le cristal. Il s'agit d'une information qui n'est pas accessible par les observables naturelles ou même par les expériences de laboratoire. Nous avons ainsi démontré que la position des impuretés (en agrégat ou distants) peut jouer un rôle important sur les vitesses des ondes élastiques.

Parmi les éléments étudiés, le silicium et l'oxygène sont des éléments qui se sont avérés avoir un effet favorable — allant dans le sens d'un ajustement sur les données PREM — sur les vitesses calculées. Ce sont donc des candidats probables pour la composition du noyau.

L'hydrogène n'a pas un effet favorable. Son effet sur la vitesse V_S , même combiné au silicium, ne permet pas de se rapprocher des données du noyau, confirmant ainsi de précédents calculs effectués sur le fer pur [103].

Le soufre est un élément qui n'a pas un effet a priori favorable pour s'ajuster les données PREM, mais qui pourrait néanmoins être présent en faible quantité car nos calculs montrent que l'une des configurations du mélange fer-silicium-soufre est envisageable.

Le carbone a un effet faiblement significatif mais les calculs n'excluent pas qu'il se trouve en très faible proportion dans les roches de la graine.

Tous nos résultats ne permettent pas d'émettre de réelles propositions quant à la composition du noyau terrestre. Néanmoins, il nous a été possible de mieux identifier l'effet de chaque impureté prise séparément et associée au silicium. Nous avons pu montrer, pour chacun des éléments envisagés, que la présence du silicium modifiait en amplitude la variation des vitesses d'ondes.

L'étude préliminaire sur la perovskite nous a permis d'identifier l'effet de l'aluminium en impureté : les calculs se sont montrés en accord avec les mesures expérimentales réalisées en laboratoire. La taille des cellules nécessaires pour obtenir la concentration en aluminium voulue s'est avérée parfaitement adaptée à la méthode DFPT. L'outil que nous avons développé s'est révélé performant par rapport aux méthodes utilisées habituellement.

Conclusion

Projet de recherche

Cette thèse de doctorat est une contribution à la modélisation des propriétés élastiques des matériaux et a pour objectif de réaliser des calculs sur les propriétés élastiques de matériaux modèles présents dans le noyau et dans le manteau terrestre.

Le projet s'est déroulé en deux étapes relativement indépendantes :

La première étape a été consacrée au développement théorique et informatique de la DFPT dans l'approche PAW pour les réponses à la déformation et à la perturbation du champ électrique. L'objectif étant le développement d'un outil de calcul des propriétés élastiques des matériaux dans un formalisme "premiers principes" (*ab initio*), combinant tous les avantages des standards actuels, en termes de précision et de performances. La finalité était de mettre à disposition un code permettant l'étude de la plupart des systèmes s'affranchissant des défauts des méthodes utilisées jusqu'à présent.

La seconde étape du projet a été l'application de cet outil pour une étude des propriétés sur des matériaux d'intérêt géophysique. Des calculs ont donc été réalisés illustrant l'effet des éléments légers sur la vitesse de propagation des ondes sismiques et cherchant à décorrélérer l'action individuelle de ces éléments.

Démarche scientifique

La première partie — théorie et programmation — a clairement été celle qui a occupé la plus grande part du projet. L'achèvement complet de l'implémentation informatique était un passage nécessaire et a constitué un obstacle qu'il a fallu franchir avant de poursuivre.

En analysant rétroactivement le déroulement de la thèse, il apparaît qu'une vraie difficulté a été la prise en main des différents formalismes à maîtriser, afin de pouvoir écrire les équations de la DFPT dans l'approche PAW. J'ai dû étudier et assimiler plusieurs théories (toutes présentées dans le premier chapitre de ce mémoire) ; puis il a fallu les associer pour obtenir le formalisme final. J'ai pu tirer parti de travaux antérieurs tels que ceux de Audouze et collaborateurs [35] (DFPT dans l'approche PAW), de Hamann [36] (réponse à la déformation) ou ceux de Gonze [37], Umari [38] et Miwa [52] (réponse au champ électrique).

Mais les publications scientifiques ne sont qu'un point de départ ; pour acquérir une maîtrise suffisante de la théorie, dans le but de la modifier, il faut en saisir toutes les subtilités. Dans le cas présent, il a été très important de distinguer, dans les équations

du formalisme, l'origine précise de chacun des termes qui viennent s'ajouter : les contributions "sur site" PAW, la non-orthogonalité des fonctions d'onde, la compensation de charge, les variations du tenseur métrique. J'ai pu bénéficier d'un environnement de travail favorable en travaillant dans un laboratoire du CEA dont les membres sont tous des spécialistes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ; les domaines d'expertise du laboratoire couvrent plus particulièrement les développements théoriques autour des calculs de fonctions de réponse (par l'approche DFPT mais pas que), mais aussi la mise en œuvre de l'approche PAW.

Le développement théorique n'a pu se faire qu'en adoptant un plan de travail clair. En distinguant précisément les différentes étapes d'un calcul de DFPT, et notamment en clarifiant les liens entre ces étapes, j'ai pu établir une liste précise des équations à exprimer. J'ai pu identifier des tâches indépendantes les unes des autres et estimer le niveau de difficulté pour les réaliser. Par exemple, il est rapidement apparu qu'il valait mieux commencer par établir les expressions utiles au tenseur élastique à atomes fixes, puis aborder le sujet des coefficients de couplage force-déformation, pour terminer finalement par la réponse au champ électrique. Cet ordre a semblé logique, compte-tenu de la complexité des relations à établir. Par ailleurs, et pour chacune des réponses énumérées précédemment, il a semblé logique d'organiser le développement du formalisme en adoptant l'ordre chronologique des opérations lors d'un calcul de DFPT : établir l'expression de la contribution à fonctions d'onde constantes — non auto-cohérente, donc facile à tester —, puis celle de la dérivée du Hamiltonien, seule quantité nouvelle nécessaire pour obtenir la dérivée des fonctions d'onde. Enfin la dernière étape a été l'établissement de la formulation non variationnelle de l'énergie au second ordre.

Au final, il s'est avéré que les deux principaux verrous qui ont posé des difficultés ont été : 1-le calcul de la dérivée seconde du Hamiltonien dont l'expression, particulièrement longue, présente de nombreux risques d'erreur, 2-la généralisation des formules de la réponse au champ électrique dans le cadre de la limite des grandes longueurs d'ondes, qui implique quelques subtilités mathématiques.

La phase de mise en œuvre informatique devait nécessairement être achevée avant de pouvoir se lancer dans les calculs. Cet obstacle a été franchi mais il comportait une part de risque, liée à la programmation de code : mettre en œuvre des formules complexes comme celles que nous avons obtenues nécessite une grande rigueur pour éviter l'introduction d'erreurs ou de bogues. Comme je l'ai détaillé dans la section consacrée à la validation du code, il a fallu jalonner le projet d'étapes intermédiaires de vérification. Certaines d'entre elles se sont avérées plus difficiles à franchir que d'autres, notamment à cause de la difficulté numérique posée par les déformations de grille. Cette démarche s'est avérée finalement efficace et la phase d'implémentation a pu être menée jusqu'au bout.

Par ailleurs, le code ABINIT, qui est disponible depuis plus de quinze ans, est un programme qui demande un investissement minimal pour en assimiler la structure. Il n'est pas immédiat de comprendre l'organisation des fichiers sources du code et l'implémentation des équations. Là encore, j'ai bénéficié de l'expérience des membres du laboratoire du CEA, dont la plupart participent au développement du code ABINIT.

Pour toutes les raisons évoquées précédemment, la seconde phase du projet — application sur des matériaux de la géophysique — n’a pu être mise en œuvre que dans la dernière année de la thèse. Il est clair que nous n’avons pu qu’entamer des études qui devront être poursuivies par la suite.

Cette étape de *production* de résultats m’est apparue finalement avoir deux objectifs : Le premier — scientifique — est celui qui est annoncé en début de projet : il s’agit d’apporter des éléments de réponse à une problématique posée aux géophysiciens. Le second objectif — plus technique — concerne le code de calcul : il s’agit de contribuer au débogage de l’outil informatique produit au cours de la thèse en l’appliquant dans un contexte de production de résultats. Il a donc parfois fallu revenir en arrière et apporter des corrections au code suite à des résultats non attendus.

Au final, cet outil est désormais fonctionnel et robuste, il est maintenant possible de calculer le tenseur élastique complet, de manière complètement analytique et ce dans le formalisme PAW. Nous l’avons démontré, en effectuant en série des calculs de vitesse d’ondes élastiques sur plusieurs types de matériaux, métalliques ou isolants.

Pour conclure cette section dédiée à l’analyse de ma démarche scientifique, il me semble important de revenir sur la double tutelle de ce projet. La thèse s’est déroulée dans deux laboratoires qui ont chacun apporté leurs spécificités.

Le premier, laboratoire du CEA, est spécialisé dans le calcul de structure électronique et dans le développement de code. Il contient donc à la fois des développeurs, mais aussi un certain nombre d’utilisateurs de codes de simulations. Ces derniers ont été capables, tout au long de ma thèse, de me suggérer des cas tests pour mon implémentation.

Le second laboratoire, situé à l’ENS de Lyon, est spécialisé dans la géologie. Lors de mes séjours dans ce laboratoire, j’ai pu me familiariser avec les Sciences de la Terre et ainsi comprendre les problématiques liées à ce domaine. J’ai, en particulier, pu identifier quels avantages la physique *ab initio* peut apporter à la géophysique.

L’association des deux environnements de travail a constitué un avantage certain. Elle a aussi permis une meilleure efficacité. En effet, le travail de programmation informatique peut rapidement devenir prépondérant sur le reste (il y a toujours un bogue à corriger). En me déplaçant dans un autre environnement, j’ai pu régulièrement mettre de côté les problématiques informatiques et orienter le travail vers la production de résultats concrets.

Par ailleurs, il serait incomplet de conclure sans faire référence à la puissance de calcul qui a été mise à ma disposition. Les super-calculateurs des centres du CEA ont joué un rôle important dans cette thèse. J’y ai eu accès grâce au financement du CEA ; j’ai également pu bénéficier d’heures de calcul dans le cadre du programme GENCI (Grand Equipement National pour le Calcul Intensif).

Ma consommation totale a été d’1,7 millions d’heures, toutes consommées dans la phase de production des résultats.

Principaux résultats

Le principal apport de ce projet de thèse est avant tout *théorique*. J'ai développé le formalisme de la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité dans l'approche PAW dans le cas de la réponse à la déformation associée à celle du champ électrique.

Le code ABINIT dispose maintenant d'une nouvelle fonctionnalité basée sur le nouveau formalisme développé. Ce code est à la disposition de la communauté scientifique, librement téléchargeable et sous licence GNU-GPL. A ma connaissance, il s'agit du seul code disposant de cette fonctionnalité (calcul des tenseurs élastique et piézoélectrique dans l'approche PAW).

Le calcul de propriétés élastiques en DFPT en base d'ondes planes, accéléré par l'efficacité numérique de l'approche PAW, s'avère être une méthode de choix pour étudier des systèmes de grande taille, plus complexes (par exemple, en l'absence de symétries). Il peut donc être appliqué dans le cas de mélanges à faible dilution, tels que ceux envisagés dans la géophysique interne. Il peut également être appliqué pour étudier des matériaux désordonnés, des défauts étendus des structures 2D, etc.

En ce qui concerne l'étude des vitesses de propagation d'ondes dans les matériaux d'intérêt géophysique, les résultats sont les suivants :

Nous avons confirmé l'effet du silicium en dilution dans le fer, tel que celui-ci avait déjà été identifié dans la littérature. Nous avons confirmé que la concentration en silicium avait une influence sur les propriétés élastiques d'un alliage modèle de fer et de silicium. Nous avons montré que la répartition du silicium dans le matériau — en agrégat ou régulièrement espacé — pouvait également avoir un effet non négligeable.

Nous avons étudié les éléments légers (H, O, C ou S) en impureté dans une matrice de fer-silicium. Ces derniers sont, d'un point de vue géochimique et géologique, les plus favorables pour faire partie du noyau. Nous avons regardé l'influence de la position de ces impuretés dans la matrice et nous avons confronté nos résultats aux données disponibles pour le noyau (PREM). Nous avons identifié un effet clair de l'ordre-désordre sur les vitesses sismiques. Nous avons pu écarter la présence de l'hydrogène dans la graine car, cet élément a tendance à durcir l'alliage, ce qui va au contraire des observations sismiques et des comparaisons avec le fer pur. Sur les mêmes comparaisons, nous avons pu favoriser la présence simultanée de silicium et d'oxygène.

Nous avons effectué une étude préliminaire de l'effet de l'aluminium dans la perovskite MgSiO_3 présente dans le manteau terrestre. Nous avons démontré la faisabilité de ce type de calculs, utilisant des cellules de simulation de grande taille.

Pistes de réflexion

Les calculs effectués dans ce projet de thèse ont permis de mieux caractériser l'effet de la présence dans le fer d'un certain nombre d'éléments légers sur les vitesses des ondes sismiques. Nous n'avons envisagé que des configurations simples, et placé les impuretés "régulièrement" dans le cristal en répétant un motif de 16 atomes. Pour poursuivre cette

étude et utiliser de manière optimale l'efficacité de la DFPT en PAW, il est possible d'envisager des systèmes plus complexes. Nous pourrions, par exemple, construire un motif de plus grande taille et placer les éléments légers dans une configuration moins "périodique" en répartissant de façon moins régulière dans la cellule de simulation. Nous pourrions former des agrégats de plus grande taille ou placer différents agrégats dans la cellule. Nous pourrions également combiner un plus grand nombre d'éléments légers simultanément, en cherchant à associer ceux qui ont l'effet le plus favorable sur les vitesses de propagation. De cette façon, il serait envisageable de construire un modèle théorique s'approchant de la réalité.

Le noyau est composé d'un alliage à base de fer contenant du nickel [4] (environ 5 à 10%), or dans cette étude, nous avons considéré que le nickel n'avait pas d'influence sur les vitesses des ondes sismiques [70, 72, 20]. Avec les possibilités de la DFPT, il serait possible d'étudier une très grande cellule d'un alliage de fer-nickel contenant un ou plusieurs éléments légers.

Le manteau, composé en majeure partie de perovskite MgSiO_3 [4], nécessite l'étude de grands systèmes. Dans le cadre de cette thèse, une seule composition contenant de l'aluminium a été étudiée, or ce n'est pas le seul élément présent dans le manteau. Pour aller plus loin, il serait souhaitable, d'ajouter surtout du fer, à l'état Fe^{2+} et Fe^{3+} , en dilution, en plus de l'aluminium. La présence d' OH^- pourrait également être étudiée.

Pour simuler un alliage désordonné (à base de fer, de silicium ou de nickel), il faudrait envisager de faire des calculs de DFPT sur de très grands systèmes (plusieurs centaines/milliers d'atomes). Ceci est probablement encore difficile à réaliser. En revanche, il est tout à fait possible de construire des alliages modèles en utilisant la méthode "special quasirandom structures" (SQS) [117]. Cette méthode, qui permet de simuler un désordre presque aléatoire en utilisant des mailles cristallines particulières serait parfaitement applicable dans le cas des études de géophysique. Dans la pratique, il faudrait effectuer des calculs sur des mailles cristallines quelconques (totalement déformées) contenant quelques dizaines d'atomes. La DFPT serait une méthode de choix pour les calculs, à l'inverse des méthodes basées sur les différences finies qui nécessiterait un grand nombre de déformations manuelles et de relaxations atomiques. Les calculs de phonons (indispensables pour le tenseur élastique complet) seraient particulièrement lourds pour les SQS s'il fallait les réaliser en différences fines car ils nécessiteraient de construire des supercellules de mailles SQS.

La DFPT possède cependant une contrainte qui en limite la portée pour le calcul de propriétés dans les conditions du cœur ou du manteau terrestre : elle ne restitue pas les effets de la température. Pour prendre en compte cet effet, non négligeable et surtout non-linéaire, dans l'intérieur terrestre, la Dynamique Moléculaire est une méthode possible. Il s'agit d'extraire les fonctions de réponse de trajectoires de dynamique moléculaire *ab initio*. Cependant, les calculs de ce type sont très coûteux. De plus, en ce qui concerne la détermination des constantes élastiques, il est possible de les extraire à partir des pentes des modes de phonons. En 2013, O. Hellman [118] publie une méthode de calcul de la matrice dynamique basée sur l'étude des trajectoires. Cette méthode promet-

teuse est déjà utilisée pour calculer des spectres de phonons en température.

Pour faire suite à ce travail, plusieurs développements peuvent être envisagés pour ajouter des fonctionnalités dans ABINIT :

Tout d'abord, il est possible d'étendre le formalisme dans le cas des fonctionnelles d'échange et corrélation GGA. En effet, les formules présentées dans ce mémoire ne sont applicables que dans le cadre de l'approximation de la Densité Locale (LDA). Hamann a proposé un développement de l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) [119] pour le cas des pseudo-potentiels à norme conservée ; il faudrait l'étendre au formalisme PAW.

La DFPT dans l'approche PAW est maintenant disponible pour calculer la plupart des fonctions de réponse de second ordre. Nous avons montré qu'elle avait une application concrète pour les calculs en lien avec la géophysique. Mais peut-on aller plus loin ? Quelles propriétés d'intérêt pour la géophysique peuvent être encore extraites de la DFPT ?

La spectroscopie Raman est une méthode expérimentale utilisée pour l'analyse des minéraux. Le projet WURM [120] a pour objectif d'établir une base de données de spectres Raman, de spectres infrarouges et d'autres propriétés physiques des minéraux. Cette base de données est construite à l'aide de calculs de DFPT. Les intensités Raman sont directement reliées à la dérivée troisième de l'énergie. Ce type de calculs nécessite, en particulier, le calcul de la dérivée troisième de l'énergie par rapport à deux perturbations du champ électrique et à un déplacement atomique (ou par rapport à trois perturbations du champ électrique). Les expressions nécessaires à ces calculs ont été dérivées pour le cas des pseudo-potentiels à norme conservée ; il faudrait les généraliser dans l'approche PAW.

L'étude des propriétés de transport de la chaleur — l'étude de la convection — est une branche de la géophysique qui pourrait également bénéficier des calculs *ab initio* en DFPT. Les dérivées de l'énergie aux troisième et quatrième ordres donnent accès au couplage phonon-phonon utilisé dans le cadre du calcul de transport de chaleur. Elles sont accessibles dans le formalisme DFPT, et en particulier dans l'approche PAW. Ce type de développement nécessiterait d'établir des formules de complexité analogue à celles proposées dans cette thèse.

Les matériaux de l'intérieur terrestre ne sont pas, dans la réalité, parfaitement élastiques. La déformation et la contrainte ne sont pas en phase et les contraintes ne sont pas nécessairement une réponse immédiate à la déformation. Ce phénomène est une des manifestations de l'*anelasticité*, attribué notamment aux défauts ponctuels du matériau. L'anelasticité se manifeste en particulier par l'atténuation des ondes sismiques avec la distance. Pour modéliser cet effet non linéaire, on sépare généralement la réponse à une déformation en une partie élastique — calculée dans cette thèse — et une partie anélastique. La partie anélastique contient des informations sur les contraintes et la nature des défauts du système. En dérivant l'énergie au troisième ordre dans l'approche DFPT, il est tout à fait possible de calculer cette partie anélastique.

Les calculs de fonctions de réponse dans le cadre de la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité, dans l'approche PAW, ne manquent donc pas de champs d'application. Ils ouvrent beaucoup de perspectives, plus particulièrement pour les études de géophysique interne.

Bibliographie

- [1] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, Dec 1994.
- [2] C.J. Allègre, J.-P. Poirier, E. Humler, and A.W. Hofmann. The chemical composition of the earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 134(3-4) :515 – 526, 1995.
- [3] E. Jagoutz, H. Palme, H. Baddenhausen, K. Blum, M. Cendales, G. Dreibus, B. Spettel, V. Lorenz, and H. Wanke. The Abundances of Major, Minor and Trace Elements in the Earth’s Mantle as Derived from Primitive Ultramafic Nodules. 1979.
- [4] W.F. McDonough and S. s. Sun. The composition of the earth. *Chemical Geology*, 120(3-4) :223 – 253, 1995. Chemical Evolution of the Mantle.
- [5] A. Jephcoat and P. Olson. Is the inner core of the earth pure iron ? *Nature*, 325 :332–335, 1987.
- [6] W. F. McDonough. Compositional Model for the Earth’s Core. *Treatise on Geochemistry*, 2 :547–568, December 2003.
- [7] S. E. Kesson and J. M. Shelley. Mineralogy and dynamics of a pyrolite lower mantle. *Nature*, 393 :252–255, 1998.
- [8] R.D. Oldham. The constitution of the interior of the earth, as revealed by earthquakes. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 62(1-4) :456–475, 1906.
- [9] F. Birch. Elasticity and constitution of the earth’s interior. *Journal of Geophysical Research*, 57(2) :227–286, 1952.
- [10] F. Birch. Density and composition of mantle and core. *Journal of Geophysical Research*, 69(20) :4377–4388, 1964.
- [11] K. Hirose, S. Labrosse, and J. Hernlund. Composition and state of the core. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 41(1) :657–691, 2013.
- [12] H. Gomi, K. Ohta, K. Hirose, S. Labrosse, R. Caracas, M.J. Verstraete, and J.W. Hernlund. The high conductivity of iron and thermal evolution of the earth’s core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 224(0) :88 – 103, 2013.
- [13] S. Labrosse. Thermal evolution of the core with a high thermal conductivity. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, pages –, 2015.
- [14] S. Labrosse. Thermal and compositional stratification of the inner core. *Comptes Rendus Geoscience*, 346(5-6) :119 – 129, 2014. Earth’s inner core.
- [15] S. Tateno, K. Hirose, T. Komabayashi, H. Ozawa, and Y. Ohishi. The structure of fe-ni alloy in earth’s inner core. *Geophysical Research Letters*, 39(12), 2012. L12305.

- [16] J. Badro, G. Fiquet, F. Guyot, E. Gregoryanz, F. Occelli, D. Antonangeli, and M. d'Astuto. Effect of light elements on the sound velocities in solid iron : Implications for the composition of earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 254(1-2) :233 – 238, 2007.
- [17] J.-F. Lin, D.L. Heinz, A.J. Campbell, J.M. Devine, W.L. Mao, and G. Shen. Iron-nickel alloy in the earth's core. *Geophysical Research Letters*, 29(10) :109-1-109-3, 2002.
- [18] O.L. Anderson and D.G. Isaak. *Elastic Constants of Mantle Minerals at High Temperature*, pages 64-97. American Geophysical Union, 2013.
- [19] B.J. Wood. Carbon in the core. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3-4) :593 – 607, 1993.
- [20] D. Antonangeli, J. Siebert, J. Badro, D.L. Farber, G. Fiquet, G. Morard, and F.J. Ryerson. Composition of the earth's inner core from high-pressure sound velocity measurements in fe-ni-si alloys. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(1-2) :292 – 296, 2010.
- [21] D. Antonangeli and E. Ohtani. Sound velocity of hcp-fe at high pressure : experimental constraints, extrapolations and comparison with seismic models. *Progress in Earth and Planetary Science*, 2(1), 2015.
- [22] J.-P. Poirier. Light elements in the earth's outer core : A critical review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 85(3-4) :319 – 337, 1994.
- [23] A.M. Dziewonski and D.L. Anderson. Preliminary reference earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 25(4) :297 – 356, 1981.
- [24] N. A. Simmons, S. C. Myers, G. Johannesson, and E. Matzel. Llnl-g3dv3 : Global p wave tomography model for improved regional and teleseismic travel time prediction. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 117(B10), 2012. B10302.
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [26] W. Kohn. Nobel lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :1253–1266, Oct 1999.
- [27] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa. Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :1861–1864, May 1987.
- [28] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73 :515–562, Jul 2001.
- [29] X. Gonze and J.-P. Vigneron. Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids. *Phys. Rev. B*, 39 :13120–13128, Jun 1989.
- [30] X. Gonze. Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order. *Phys. Rev. A*, 52 :1086–1095, Aug 1995.
- [31] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1494–1497, Nov 1979.

- [32] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, and J.W. Zwanziger. Abinit : First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12) :2582 – 2615, 2009.
- [33] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, and D.C. Allan. A brief introduction to the {ABINIT} software package. *Z. Kristallogr*, 220 :558 – 562, 2004.
- [34] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan. First-principles computation of material properties : the {ABINIT} software project. *Computational Materials Science*, 25(3) :478 – 492, 2002.
- [35] C. Audouze, F. Jollet, M. Torrent, and X. Gonze. Projector augmented-wave approach to density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 73 :235101, Jun 2006.
- [36] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt. Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 71 :035117, Jan 2005.
- [37] X. Gonze and C. Lee. Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 55 :10355–10368, Apr 1997.
- [38] P. Umari, X. Gonze, and A. Pasquarello. Density-functional perturbational theory for dielectric tensors in the ultrasoft pseudopotential scheme. *Phys. Rev. B*, 69 :235102, Jun 2004.
- [39] J.W. Zwanziger, J. Galbraith, Y. Kipouros, M. Torrent, M. Giantomassi, and X. Gonze. Finite homogeneous electric fields in the projector augmented wave formalism : Applications to linear and nonlinear response. *Computational Materials Science*, 58(0) :113 – 118, 2012.
- [40] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965.
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 54 :16533–16539, Dec 1996.
- [42] E. Hylleraas. Über den grundterm der zweielektronenprobleme von h-, he, li+, be++ usw. *Zeitschrift für Physik*, 65(3-4) :209–225, 1930.
- [43] X. Gonze. Adiabatic density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. A*, 52 :1096–1114, Aug 1995.

- [44] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, Jan 1999.
- [45] C. Audouze, F. Jollet, M. Torrent, and X. Gonze. Comparison between projector augmented-wave and ultrasoft pseudopotential formalisms at the density-functional perturbation theory level. *Phys. Rev. B*, 78 :035105, Jul 2008.
- [46] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. R. Hamann. Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 72 :035105, Jul 2005.
- [47] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 47 :1651–1654, Jan 1993.
- [48] X. Gonze. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields : Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B*, 55 :10337–10354, Apr 1997.
- [49] M. Bernasconi, G.L. Chiarotti, P. Focher, S. Scandolo, E. Tosatti, and M. Parrinello. First-principle-constant pressure molecular dynamics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56(3–4) :501 – 505, 1995.
- [50] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes in C (2Nd Ed.) : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York, NY, USA, 1992.
- [51] S.G. Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 26 :1738–1742, Aug 1982.
- [52] K. Miwa. Prediction of raman spectra with ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 84 :094304, Sep 2011.
- [53] F. Bottin, S. Leroux, A. Knyazev, and G. Zérah. Large-scale ab initio calculations based on three levels of parallelization. *Computational Materials Science*, 42(2) :329 – 336, 2008.
- [54] S. Goedecker. Fast radix 2, 3, 4, and 5 kernels for fast fourier transformations on computers with overlapping multiply–add instructions. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 18(6) :1605–1611, 1997.
- [55] M. R. Hestenes and E. Stiefel. *Methods of conjugate gradients for solving linear systems*. 1952.
- [56] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64 :1045–1097, Oct 1992.
- [57] [httpm ://www.abinit.org/doc/helpfiles/for-v7.6/users/anaddb_help.html](http://www.abinit.org/doc/helpfiles/for-v7.6/users/anaddb_help.html).
- [58] M. Abramowitz and I.A. Stegun. *Handbook of mathematical functions : with formulas, graphs, and mathematical tables*. Number 55. Courier Corporation, 1964.
- [59] R. Resta and D. Vanderbilt. Theory of polarization : a modern approach. In *Physics of Ferroelectrics*, pages 31–68. Springer, 2007.

- [60] N. A. Spaldin. A beginner's guide to the modern theory of polarization. *Journal of Solid State Chemistry*, 195 :2 – 10, 2012. Polar Inorganic Materials : Design Strategies and Functional Properties.
- [61] K.M. Rabe, M. Dawber, C. Lichtensteiger, C.H. Ahn, and J.-M. Triscone. *Modern physics of ferroelectrics : Essential background*. Springer, 2007.
- [62] M. Torrent, N. Holzwarth, F. Jollet, D. Harris, N. Lepley, and X. Xu. Electronic structure packages : Two implementations of the projector augmented wave (paw) formalism. *Computer Physics Communications*, 181(11) :1862–1867, 2010.
- [63] M. Krieger, H. Sigg, N. Herres, K. Bachem, and K. Köhler. Elastic constants and poisson ratio in the system alas–gaas. *Applied Physics Letters*, 66(6) :682–684, 1995.
- [64] G. S. Spencer, A. C. Ho, J. Menéndez, R. Droopad, H. Fathollahnejad, and G. N. Maracas. Lattice-constant dependence of the dynamical effective charge in alas and gaas. *Phys. Rev. B*, 50 :14125–14130, Nov 1994.
- [65] B Kiefer, L Stixrude, and RM Wentzcovitch. Elasticity of (mg, fe) sio₃-perovskite at high pressures. *Geophysical Research Letters*, 29(11) :34–1, 2002.
- [66] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, and G.D. Price. Ab initio elasticity and thermal equation of state of mgsio₃ perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 184(3-4) :555 – 560, 2001.
- [67] S.V. Sinogeikin, J. Zhang, and J.D. Bass. Elasticity of single crystal and polycrystalline mgsio₃ perovskite by brillouin spectroscopy. *Geophysical Research Letters*, 31(6), 2004. L06620.
- [68] A. Yeganeh-Haeri. *Physics of Earth and Planetary*, 87,111-121, 1971.
- [69] http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/geosciences/geodyn_int/sismo/general/general.html.
- [70] B. Martorell, J. Brodholt, I.G. Wood, and L. Vocadlo. The effect of nickel on the properties of iron at the conditions of earth's inner core : Ab initio calculations of seismic wave velocities of fe-ni alloys. *Earth and Planetary Science Letters*, 365 :143 – 151, 2013.
- [71] B. Martorell, J. Brodholt, I.G. Wood, and L. Vočadlo. The elastic properties and stability of fcc-fe and fcc-feni alloys at inner-core conditions. *Geophysical Journal International*, 202(1) :94–101, 2015.
- [72] A.P. Kantor, I.Y. Kantor, A.V. Kurnosov, A.Y. Kuznetsov, N.A. Dubrovinskaia, M. Krisch, A.A. Bossak, V.P. Dmitriev, V.S. Urusov, and L.S. Dubrovinsky. Sound wave velocities of fcc fe–ni alloy at high pressure and temperature by mean of inelastic x-ray scattering. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 164(1) :83–89, 2007.
- [73] S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi, and Y. Tatsumi. The structure of iron in earth's inner core. *Science*, 330(6002) :359–361, 2010.
- [74] BK Godwal, F. González-Cataldo, AK Verma, L. Stixrude, and R. Jeanloz. Stability of ironcrystal structures at 0.3–1.5 tpa. *Earth and Planetary Science Letters*, 409 :299–306, 2015.

- [75] Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Sata, and Y. Ohishi. Phase relations of iron and iron-nickel alloys up to 300 gpa : Implications for composition and structure of the earth's inner core. *Earth and Planetary Science Letters*, 273(3-4) :379 – 385, 2008.
- [76] A.S. Côté, L. Vocadło, and J.P. Brodholt. Ab initio simulations of iron-nickel alloys at earth's core conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 345-348 :126 – 130, 2012.
- [77] B. Martorell, J. Brodholt, I.G. Wood, and L. Vocadło. The elastic properties and stability of fcc-fe and fcc-feni alloys at inner-core conditions. *Geophysical Journal International*, 202(1) :94–101, 2015.
- [78] Be. Martorell, J. Brodholt, I.G. Wood, and L. Vočadlo. The effect of nickel on the properties of iron at the conditions of earth's inner core : Ab initio calculations of seismic wave velocities of fe–ni alloys. *Earth and Planetary Science Letters*, 365 :143–151, 2013.
- [79] E. Ohtani, Y. Shibazaki, T. Sakai, K. Mibe, H. Fukui, S. Kamada, T. Sakamaki, Y. Seto, S. Tsutsui, and A.Q. R. Baron. Sound velocity of hexagonal close-packed iron up to core pressures. *Geophysical Research Letters*, 40(19) :5089–5094, 2013. 2013GL057667.
- [80] G. Morard, J. Siebert, D. Andrault, N. Guignot, G. Garbarino, F. Guyot, and D. Antonangeli. The earth's core composition from high pressure density measurements of liquid iron alloys. *Earth and Planetary Science Letters*, 373 :169 – 178, 2013.
- [81] S.K. Saxena and G. Eriksson. Thermodynamics of iron at extreme pressures and temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 84 :70 – 74, 2015. Focus issue on the Study of matter at extreme conditions and related phenomena.
- [82] C.A. Murphy, J.M. Jackson, and W. Sturhahn. Experimental constraints on the thermodynamics and sound velocities of hcp-fe to core pressures. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 118(5) :1999–2016, 2013.
- [83] J. Lin, W. Sturhahn, J. Zhao, G. Shen, H. Mao, and R. J Hemley. Sound velocities of hot dense iron : Birch's law revisited. *Science*, 308(5730) :1892–1894, 2005.
- [84] D. Antonangeli, T. Komabayashi, F. Occelli, E. Borissenko, A.C. Walters, G. Fiquet, and Y. Fei. Simultaneous sound velocity and density measurements of hcp iron up to 93gpa and 1100k : An experimental test of the birch's law at high temperature. *Earth and Planetary Science Letters*, 331 :210–214, 2012.
- [85] L. Vočadlo, D. Alfe, M.J. Gillan, and G.D. Price. The properties of iron under core conditions from first principles calculations. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 140(1) :101–125, 2003.
- [86] L. Vočadlo, D.P. Dobson, and I.G. Wood. Ab initio calculations of the elasticity of hcp-fe as a function temperature at inner-core pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(3) :534–538, 2009.
- [87] G. Fiquet, J. Badro, F. Guyot, H. Requardt, and M. Krisch. Sound velocities in iron to 110 gigapascals. *Science*, 291(5503) :468–471, 2001.

-
- [88] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1) :15 – 50, 1996.
- [89] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186, Oct 1996.
- [90] A. Deuss. Normal mode constraints on shear and compressional wave velocity of the earth’s inner core. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(3-4) :364 – 375, 2008.
- [91] F. Birch. The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars : 1. *Journal of Geophysical Research*, 65(4) :1083–1102, 1960.
- [92] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, Jun 1976.
- [93] Pseudo potentiel PAW JTH. <http://www.abinit.org/downloads/paw2>.
- [94] F. Jollet, M. Torrent, and N. Holzwarth. Generation of projector augmented-wave atomic data : A 71 element validated table in the xml format. *Computer Physics Communications*, 185(4) :1246–1254, 2014.
- [95] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, and G.E. Matthews. A projector augmented wave (paw) code for electronic structure calculations, part i : atompaw for generating atom-centered functions. *Computer Physics Communications*, 135(3) :329 – 347, 2001.
- [96] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, and M. C. Payne. Thermal contraction and disordering of the al(110) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :3296–3299, Apr 1999.
- [97] Z. Mao, J.-F. Lin, J. Liu, A. Alatas, L. Gao, J. Zhao, and H.-K. Mao. Sound velocities of fe and fe-si alloy in the earth’s core. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(26) :10239–10244, 2012.
- [98] J.-F. Lin, V.V. Struzhkin, W. Sturhahn, E. Huang, J. Zhao, M.Y. Hu, E.E. Alp, H Mao, and R.J. Boctor, N. and Hemley. Sound velocities of iron-nickel and iron-silicon alloys at high pressures. *Geophysical research letters*, 30(21), 2003.
- [99] J. Liu, J.-F. Lin, and W. Alatas, A. and Bi. Sound velocities of bcc-fe and fe 0.85 si 0.15 alloy at high pressure and temperature. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 233 :24–32, 2014.
- [100] D.P. Dobson, W.A. Crichton, P. Bouvier, L. Vočadlo, and I. G. Wood. The equation of state of cscl-structured fesi to 40 gpa : Implications for silicon in the earth’s core. *Geophysical research letters*, 30(1) :14–1, 2003.
- [101] D.G. Isaak and O.L. Anderson. Thermal expansivity of {HCP} iron at very high pressure and temperature. *Physica B : Condensed Matter*, 328(3-4) :345 – 354, 2003.
- [102] O.L. Anderson and D.G. Isaak. Another look at the core density deficit of earth’s outer core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 131(1) :19 – 27, 2002.
- [103] R. Caracas. The influence of hydrogen on the seismic properties of solid iron. *Geophysical Research Letters*, 2015.

- [104] G. Fiquet, J. Badro, E. Gregoryanz, Y. Fei, and F. Occelli. Sound velocity in iron carbide (Fe₃C) at high pressure : Implications for the carbon content of the earth's inner core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 172(1–2) :125 – 129, 2009. Diffusion, deformation and mineral properties of the Earth's interior. A Special Volume to honour the scientific contribution of Professor Olivier Jaoul.
- [105] J. Zhang and D.J. Weidner. Thermal equation of state of aluminum-enriched silicate perovskite. *Science*, 284(5415) :782–784, 1999.
- [106] J.M. Jackson, J. Zhang, J. Shu, S.V. Sinogeikin, and J.D. Bass. High-pressure sound velocities and elasticity of aluminous MgSiO₃ perovskite to 45 gpa : Implications for lateral heterogeneity in earth's lower mantle. *Geophysical Research Letters*, 32(21), 2005. L21305.
- [107] J.M. Jackson, J. Zhang, and J. D Bass. Sound velocities and elasticity of aluminous MgSiO₃ perovskite : implications for aluminum heterogeneity in earth's lower mantle. *Geophysical Research Letters*, 31(10), 2004.
- [108] T. Yagi, K. Okabe, N. Nishiyama, A. Kubo, and T. Kikegawa. Complicated effects of aluminum on the compressibility of silicate perovskite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143 :81–91, 2004.
- [109] H. Kojitani, T. Katsura, and M. Akaogi. Aluminum substitution mechanisms in perovskite-type MgSiO₃ : an investigation by Rietveld analysis. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34(4) :257–267, 2007.
- [110] S. Akber-Knutson and M.S.T Bukowinski. The energetics of aluminum solubility into MgSiO₃ perovskite at lower mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 220(3-4) :317 – 330, 2004.
- [111] A. Navrotsky, M. Schoenitz, H. Kojitani, H. Xu, J. Zhang, D.J. Weidner, and R. Jeanloz. Aluminum in magnesium silicate perovskite : Formation, structure, and energetics of magnesium-rich defect solid solutions. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 108(B7), 2003. 2330.
- [112] I. Daniel, J.D. Bass, G. Fiquet, H. Cardon, J. Zhang, and M. Hanfland. Effect of aluminum on the compressibility of silicate perovskite. *Geophysical research letters*, 31(15), 2004.
- [113] J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, and R.M. Wentzcovitch. Vibrational and thermodynamic properties of MgSiO₃ postperovskite. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 110(B2), 2005.
- [114] D.J. Frost, C. Liebske, F. Langenhorst, C.A. McCammon, R.G. Trønnes, and D.C. Rubie. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the earth's lower mantle. *Nature*, 428(6981) :409–412, 2004.
- [115] C.A. McCammon. The crystal chemistry of ferric iron in Fe_{0.05}Mg_{0.95}SiO₃ perovskite as determined by Mössbauer spectroscopy in the temperature range 80–293 K. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(4) :292–300, 1998.
- [116] C. McCammon. Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle. *Nature*, 387 :694–696, 1997.

- [117] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and James E. Bernard. Special quasirandom structures. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :353–356, Jul 1990.
- [118] O. Hellman, P. Steneteg, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak. Temperature dependent effective potential method for accurate free energy calculations of solids. *Phys. Rev. B*, 87 :104111, Mar 2013.
- [119] D. R. Hamann, Karin M. R., and D. Vanderbilt. Generalized-gradient-functional treatment of strain in density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 72 :033102, Jul 2005.
- [120] R. Caracas and E. Bobocoiu. The worm project—a freely available web-based repository of computed physical data for minerals. *American Mineralogist*, 96(2-3) :437–443, 2011.

Annexe A

Calcul des dérivées de l'opérateur non local

La contribution du potentiel non-local à l'énergie (notée E_{nl} ici) dans le formalisme PAW s'exprime :

$$E_{nl} = \sum_I \sum_{a,ij} \langle \tilde{\psi}_I^{(0)} | \tilde{p}_i^a \rangle (D_{ij}^a - \epsilon_I s_{ij}^a) \langle \tilde{p}_j^a | \tilde{\psi}_I^{(0)} \rangle \quad (\text{A.1})$$

où $\tilde{p}_i^a(\mathbf{r}) = \tilde{p}_{l_i m_i n_i}^a(\mathbf{r}) = \frac{\bar{p}_{l_i m_i n_i}(r)}{r} Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}})$ sont les projecteurs non locaux avec $i=l_i m_i n_i$.

Dans cette annexe, seules les contributions des dérivées des projecteurs sont calculées. Les contributions des dérivées de $(D_{ij}^a - \epsilon_I s_{ij}^a)$ ne sont pas prises en compte ici. Ce terme est considéré constant. Les dérivées de l'énergie s'écrivent donc :

$$\frac{\partial E_{nl}}{\partial \lambda_1} = \sum_I \sum_{a,ij} \langle \tilde{\psi}_I^{(0)} | \frac{\partial |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_j^a|}{\partial \lambda_1} | \tilde{\psi}_I^{(0)} \rangle (D_{ij}^a - \epsilon_I s_{ij}^a) \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial^2 E_{nl}}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} = \sum_I \sum_{a,ij} \langle \tilde{\psi}_I^{(0)} | \frac{\partial |\tilde{p}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_j^a|}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} | \tilde{\psi}_I^{(0)} \rangle (D_{ij}^a - \epsilon_I s_{ij}^a) \quad (\text{A.3})$$

λ_1 et λ_2 sont deux variables telles qu'une coordonnée atomique \tilde{R}_{a_s} , une déformation $\epsilon_{\alpha\beta}$ ou la coordonnée d'un vecteur d'onde K_γ .

Introduisons les notations suivantes :

$$\chi_{I,i}^a = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_I^{(0)} \rangle \quad \text{et} \quad \zeta_{I,i}^a = \sum_j (D_{ij}^a - \epsilon_I s_{ij}^a) \chi_{I,i}^a \quad (\text{A.4})$$

Où $i = l_i m_i n_i$

L'énergie non-locale, dans ces notations, s'écrit :

$$E_{nl} = \sum_I \sum_{a,i} \chi_{I,i}^a \zeta_{I,i}^a \quad (\text{A.5})$$

En développant les fonctions d'onde sur la base d'ondes planes, l'expression de $\chi_{I,i}^a$ et $\zeta_{I,i}^a$

devient :

$$\chi_{l,i}^a = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_i} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a} H_{l_i m_i n_i}^a(\mathbf{K}) \quad (\text{A.6})$$

$$\zeta_{l,i}^a = \sum_j \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_j} (D_{ij} - \epsilon_n s_{ij}) \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a} H_{l_j m_j n_j}^a(\mathbf{K}) \quad (\text{A.7})$$

Où $H_{l_i m_i n_i}^a(\mathbf{K})$ sont les facteurs de formes non-locaux et $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$.

A.1 Définition des facteurs de formes non-locaux et leurs dérivées

Les facteurs de formes non locaux sont définis comme étant :

$$H_{lmn}^a(\mathbf{K}) = Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}}) f_{nl}(K) \quad (\text{A.8})$$

avec :

$$f_{nl}(K) = \int \bar{p}_{ln}^a(r) j_l(Kr) r dr \quad (\text{A.9})$$

où $j_l(x)$ sont les fonctions de Bessel sphériques du premier ordre.

L'expression de la dérivée première de $H_{lmn}^a(\mathbf{K})$ s'écrit :

$$\frac{\partial H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial K_\gamma} = \sum_{\mu} G_{\gamma}^{\mu} \tilde{H}'_{lmn,\mu}{}^a(\mathbf{K}) \quad (\text{A.10})$$

avec

$$\tilde{H}'_{lmn,\mu}{}^a(\mathbf{K}) = \left(\frac{\partial Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}})}{\partial \mathbf{K}} \right)_{\mu}^{red} f_{nl}(K) + \frac{f'_{nl}(K)}{K} Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}}) \tilde{K}_{\mu} \quad (\text{A.11})$$

et

$$\left(\frac{\partial Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}})}{\partial \mathbf{K}} \right)_{\mu}^{red} = \sum_{\alpha} R_{\mu}^{\alpha} \frac{\partial Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}})}{\partial K_{\gamma}} \quad (\text{A.12})$$

Il en est de même pour la dérivée seconde :

$$\frac{\partial^2 H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial K_{\gamma} \partial K_{\delta}} = \sum_{\mu\nu} G_{\gamma}^{\mu} G_{\delta}^{\nu} \tilde{H}''_{lmn,\mu\nu}{}^a(\mathbf{K}) \quad (\text{A.13})$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{H}''_{lmn,\mu\nu}{}^a(\mathbf{K}) = & \left(\frac{\partial^2 Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}})}{\partial \mathbf{K} \partial \mathbf{K}} \right)_{\mu\nu}^{red} f_{nl}(K) + \tilde{K}_{\mu} \tilde{K}_{\nu} \frac{f''_{nl}(K)}{K^2} Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}}) \\ & + \left[\left(\Xi_{\mu\nu} - \frac{\tilde{K}_{\mu} \tilde{K}_{\nu}}{K^2} \right) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}}) + \left(\frac{\partial Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}})}{\partial \mathbf{K}} \right)_{\mu}^{red} \tilde{K}_{\nu} + \left(\frac{\partial Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}})}{\partial \mathbf{K}} \right)_{\nu}^{red} \tilde{K}_{\mu} \right] \frac{f'_{nl}(K)}{K} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}})}{\partial \mathbf{K} \partial \mathbf{K}}\right)_{\mu\nu}^{red} = \sum_{\mu\nu} R_\nu^\gamma R_\mu^\delta \frac{\partial Y_{lm}(\widehat{\mathbf{K}})}{\partial K_\gamma K_\delta} \quad (\text{A.15})$$

Autres dérivées utiles :

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} &= \sum_\gamma \frac{\partial H}{\partial K_\gamma} \frac{\partial K_\gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \sum_\gamma \left(\sum_\mu \tilde{H}'_{lmn,\mu}{}^a(\mathbf{K}) G_\gamma^\mu \right) \left(- \sum_\nu G_\beta^\nu \tilde{K}_\nu \delta_{\alpha\gamma} \right) \\ &= - \sum_{\mu\nu} G_\alpha^\mu G_\beta^\nu \tilde{H}'_{lmn,\mu}{}^a(\mathbf{K}) \tilde{K}_\nu \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial^2 H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} = \sum_{\mu\nu\lambda\rho} G_\alpha^\mu G_\beta^\nu G_\gamma^\lambda G_\delta^\rho \left(\tilde{H}''_{lmn,\mu\lambda}{}^a(\mathbf{K}) \tilde{K}_\nu K_\rho + \Xi_{\mu\rho} \tilde{H}'_{lmn,\mu}{}^a(\mathbf{K}) \tilde{K}_\nu \right) \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\partial^2 H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial K_\gamma} = \sum_{\mu\nu\lambda} \Upsilon_{\gamma\mu} G_\alpha^\mu G_\beta^\nu \tilde{H}''_{lmn,\mu\nu}{}^a(\mathbf{K}) \tilde{K}_\lambda - G_\beta^\gamma \sum_\mu G_\alpha^\mu \tilde{H}'_{lmn,\mu}{}^a(\mathbf{K}) \quad (\text{A.18})$$

A.2 Dérivées des contributions non-locales

A.2.1 Contribution aux contraintes

On calcule ici :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_I \sum_{a,i} \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \chi_{I,i}^a * \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \sum_I \sum_{a,i} \left[\frac{\partial \chi_{I,i}^a *}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \zeta_{I,i}^a + \chi_{I,i}^a * \frac{\partial \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right] \quad (\text{A.19})$$

La dérivée de $\chi_{I,i}^a$ par rapport à une déformation s'écrit :

$$\frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^l \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_a} \frac{\partial H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{2} \chi_{I,i}^a \quad (\text{A.20})$$

A.2.2 Contribution au tenseur élastique

On calcule ici :

$$\begin{aligned} \sum_I \sum_{a,i} \frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a * \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} &= \sum_I \sum_{a,i} \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \left(\frac{\partial \chi_{I,i}^a *}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \zeta_{I,i}^a + \chi_{I,i}^a * \frac{\partial \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right) \right] \\ &= \sum_I \sum_{a,i} \left[\frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a *}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \zeta_{I,i}^a + \frac{\partial \chi_{I,i}^a *}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} + \frac{\partial \chi_{I,i}^a *}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \frac{\partial \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} + \chi_{I,i}^a * \frac{\partial^2 \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

La dérivée seconde de $\chi_{I,i}^a$ par rapport à une déformation s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \left[\frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_i} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_a} \frac{\partial H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} - \delta_{\alpha\beta} \chi_{I,i}^a \right] \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_i} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_a} \frac{\partial^2 H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} - \frac{\delta_{\gamma\delta}}{2} \frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{2} \frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

A.2.3 Contribution au tenseur de couplage force-déformation

On calcule ici :

$$\begin{aligned} \sum_I \sum_{a,i} \frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tilde{R}_{a\delta}} &= \sum_I \sum_{a,i} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{R}_{a\delta}} \left(\frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \zeta_{I,i}^a + \chi_{I,i}^a \frac{\partial \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right) \right] \\ &= \sum_I \sum_{a,i} \left[\frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tilde{R}_{a\delta}} \zeta_{I,i}^a + \frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial \zeta_{I,i}^a}{\partial \tilde{R}_{a\delta}} + \frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \tilde{R}_{a\delta}} \frac{\partial \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} + \chi_{I,i}^a \frac{\partial^2 \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tilde{R}_{a\delta}} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

La dérivée première de $\chi_{I,i}^a$ par rapport au vecteur d'onde s'écrit :

$$\frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \tilde{R}_{a\delta}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_i} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \tilde{K}_{\delta} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a} H_{lmn}^a(\mathbf{K}) \quad (\text{A.24})$$

La dérivée seconde de $\chi_{I,i}^a$ par rapport à une déformation et à un déplacement atomique $\tilde{R}_{a\delta}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tilde{R}_{a\delta}} &= \frac{\partial}{\partial \tilde{R}_{a\delta}} \left[\frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_i} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_a} \frac{\partial H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} - \delta_{\alpha\beta} \chi_{I,i}^a \right] \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_i} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \tilde{K}_i e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_a} \frac{\partial H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{2} \frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \tilde{R}_{a\delta}} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

A.2.4 Contribution au tenseur piézoélectrique

Pour le calcul du tenseur piézoélectrique, il est nécessaire de calculer :

$$\frac{\partial^2 E_{nl}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tilde{K}_{\gamma}} = \sum_I \sum_{ij} \langle \tilde{\psi}_I^{(0)} | \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} (|\tilde{p}_i^a\rangle \frac{\partial \langle \tilde{p}_j^a|}{\partial \tilde{K}_{\gamma}}) | \tilde{\psi}_I^{(0)} \rangle (D_{ij}^a - \epsilon_I s_{ij}^a) \quad (\text{A.26})$$

Ce qui s'écrit :

$$\sum_I \sum_{a,i} \frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a \zeta_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tilde{K}_{\gamma}} = \sum_I \sum_{a,i} \frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tilde{K}_{\gamma}} \zeta_{I,i}^a + \frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial \zeta_{I,i}^a}{\partial \tilde{K}_{\gamma}} \quad (\text{A.27})$$

La dérivée seconde de $\chi_{I,i}^a$ par rapport à une déformation et au vecteur d'onde \tilde{K}_{γ}

s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tilde{K}_\gamma} &= \frac{\partial}{\partial \tilde{K}_\gamma} \left[\frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_i} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a} \frac{\partial H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} - \delta_{\alpha\beta} \chi_{I,i}^a \right] \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_i} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a} \frac{\partial^2 H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \tilde{K}_\gamma} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{2} \frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \tilde{K}_\gamma} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

A.2.5 Contribution aux charges effectives

Pour le calcul des charges effectives, il est nécessaire de calculer :

$$\frac{\partial^2 E_{nl}}{\partial \tilde{R}_{a_\delta} \partial \tilde{K}_\gamma} = \sum_I \sum_{a,ij} \langle \tilde{\psi}_I^{(0)} | \frac{\partial}{\partial \tilde{R}_{a_\delta}} (|\tilde{p}_i^a\rangle \frac{\partial \langle \tilde{p}_j^a|}{\partial \tilde{K}_\gamma}) | \tilde{\psi}_I^{(0)} \rangle (D_{ij}^a - \epsilon_I s_{ij}^a) \quad (\text{A.29})$$

Ce qui s'écrit :

$$\frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a * \zeta_{I,i}^a}{\partial \tilde{R}_{a_\delta} \partial \tilde{K}_\gamma} = \frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a *}{\partial \tilde{R}_{a_\delta} \partial \tilde{K}_\gamma} \zeta_{I,i}^a + \frac{\partial \chi_{I,i}^a *}{\partial \tilde{K}_\gamma} \frac{\partial \zeta_{I,i}^a}{\partial \tilde{R}_{a_\delta}} \quad (\text{A.30})$$

La dérivée première de $\chi_{I,i}^a$ par rapport à \tilde{R}_{a_δ} s'écrit :

$$\frac{\partial \chi_{I,i}^a}{\partial \tilde{R}_{a_\delta}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_i} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \tilde{K}_\delta e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a} H_{lmn}^a(\mathbf{K}) \quad (\text{A.31})$$

La dérivée seconde de $\chi_{I,i}^a$ par rapport aux vecteurs d'onde \tilde{K}_γ et \tilde{R}_{a_δ} s'écrit :

$$\frac{\partial^2 \chi_{I,i}^a}{\partial \tilde{R}_{a_\delta} \partial \tilde{K}_\gamma} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} i^{l_i} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \tilde{K}_\delta e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_a} \frac{\partial H_{lmn}^a(\mathbf{K})}{\partial \tilde{K}_\gamma} \quad (\text{A.32})$$

Annexe B

Calcul de la divergence en $G=0$ de la densité de cœur

Le calcul de la dérivée première et seconde de l'énergie d'échange et corrélation nécessite la dérivée de la densité de cœur $\tilde{\rho}_c(\mathbf{G})$. Cette dernière requiert un traitement particulier en $G = 0$ (eq. 2.16 et eq. 2.32).

On rappelle l'expression de $\tilde{\rho}_c^a(G)$:

$$\tilde{\rho}_c^a(G) = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty \tilde{\rho}_c^a(r) r^2 \frac{\sin(Gr)}{Gr} dr \quad (\text{B.1})$$

Les limites en $G = 0$ sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \lim_{G \rightarrow 0} \tilde{\rho}_c^a(G) &= \lim_{G \rightarrow 0} \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty \tilde{\rho}_c^a(r) r^2 \frac{\sin(Gr)}{Gr} dr \\ &= \lim_{G \rightarrow 0} \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty \tilde{\rho}_c^a(r) r^2 \left[1 - \frac{(Gr)^2}{3!} + 0(Gr)^4 \right] dr \\ &= \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty \tilde{\rho}_c^a(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} \lim_{G \rightarrow 0} \frac{1}{G} \tilde{\rho}_c^{a'}(G) &= \lim_{G \rightarrow 0} \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty \tilde{\rho}_c^a(r) r^2 \frac{1}{G} \frac{d}{dG} \frac{\sin(Gr)}{Gr} dr \\ &= \lim_{G \rightarrow 0} \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty \tilde{\rho}_c^a(r) r^2 \frac{1}{G} \frac{d}{dG} \left[1 - \frac{(Gr)^2}{3!} + \frac{(Gr)^4}{5!} + O(Gr)^6 \right] dr \\ &= \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty -\tilde{\rho}_c^a(r) \frac{r^4}{3} dr \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

L'expression de la dérivée seconde de $\tilde{\rho}_c(\mathbf{G})$ nécessite la limite suivante :

$$\begin{aligned}
 \lim_{G \rightarrow 0} \left(\frac{\tilde{\rho}_c^{a''}(G)}{G^2} - \frac{\tilde{\rho}_c^{a'}(G)}{G^3} \right) &= \lim_{G \rightarrow 0} \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty \tilde{\rho}_c^a(r) r^2 \frac{1}{G^2} \frac{d^2}{d^2 G} \frac{\sin(Gr)}{Gr} - \frac{1}{G^3} \frac{d}{dG} \frac{\sin(Gr)}{Gr} dr \\
 &= \lim_{G \rightarrow 0} \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty \tilde{\rho}_c^a(r) r^2 \left[\left(-\frac{r^2}{3G^2} + \frac{r^4}{10} \right) - \left(\frac{r^4}{30} - \frac{r^2}{3G^2} \right) + O(Gr)^6 \right] dr \\
 &= \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty \tilde{\rho}_c^a(r) \frac{29r^6}{30} dr
 \end{aligned} \tag{B.4}$$