

Introduction:

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons. Cette équation est donnée par :

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

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) suivant la charge des particules (noyau, électron).

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{n-n} + V_{e-n} + V_{e-e} + T_e \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$T_n = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \quad \text{avec: } T_n \text{ est l'énergie cinétique des noyaux,}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad \text{avec : } V_{n-n} \text{ est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux,}$$

$$V_{e-n} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \quad \text{avec: } V_{e-n} \text{ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

$$V_{e-e} = -\sum_{I,i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{avec : } V_{e-e} \text{ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,}$$

$$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad \text{avec : } T_e \text{ est l'énergie cinétique des électrons,}$$

La solution de l'équation (II.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps.

Il y a plusieurs théories (on cite : la théorie de la DFT et la théorie de Hartree -Fock comme exemple très utilisés) pour résoudre ce problème ; mais toutes ces théories sont basées sur deux approximations fondamentales, vu l'impossibilité de résoudre le problème de façon exacte. Ces approximations sont :

- Approximation des noyaux gelés (ou approximation de Born-Oppenheimer),
- Approximation des électrons indépendants (ou approximation de Hartree).

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer:

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons[1, 2]. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est trop grande à celle des électrons. Les noyaux sont donc lourds et par la suite sont fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies.

L'hamiltonien total devient :

$$H_{\text{total}} = V_{e-n} + V_{e-e} + T_e \quad (\text{II.3})$$

On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons), mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

II.3. Approximation de Hartree:

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer est un système composé de plusieurs électrons interdépendants, c'est-à-dire d'électrons en interaction qui mène à un problème à plusieurs corps ; un problème qui est impossible à résoudre. Donc on a besoin d'une autre approximation.

L'approximation des électrons indépendants consiste à remplacer un système réel composé d'électrons en interaction par un système fictif composé d'électrons indépendants plongés dans un potentiel effectif[3, 4]. Ce dernier est pris comme le potentiel moyen créé par les $(N-1)$ électrons sur un électron quelconque et qui est un potentiel approximatif.

II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie de la fonctionnelle de la densité (sous-entendu électronique) DFT[5] trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920.

L'objectif principal de la théorie de la DFT est remplacer la fonction d'onde multiélectronique (utilisée dans la théorie de Hartree-Fock) par la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$

en tant que quantité de base pour les calculs. Il s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement (parce qu'elle dépend seulement de 3 variables, par opposition à la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N_e$ variables) et conceptuellement (la densité électronique a un sens physique et ce n'est pas le cas pour la fonction d'onde qui est une grandeur mathématique et qui n'a pas un sens physique).

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique $\int n(\vec{r})d^3r = N_e$ de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme, par exemple, l'énergie.

La DFT a été, à l'origine, principalement développé dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps). La théorie fut, par la suite, étendue au domaine relativiste (équation de Dirac).

II.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le formalisme de la DFT est basé sur les deux théorèmes de Hünenberget Kohn[6].

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

$$E = E [n(r)] \quad (\text{II.4})$$

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

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

- b) Hünenberg et Kohn ont montré (en se basant sur le premier principe vibrationnel) que, pour un potentiel externe donné V_{ext} et un nombre d'électrons N correspond à la densité exacte de l'état fondamental, soit :

$$E_{\text{HK}}(\mathbf{R}) = \min E(\mathbf{R}, n(\mathbf{r})) \quad (\text{II.5})$$

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

$$E_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II.6})$$

Avec :

V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules,

$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hünenberg et Kohn avec :

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | V_{e-e} + T_e | \Psi \rangle \quad (\text{II.7})$$

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

II.4.2. Les équations de Kohn et Sham:

En se base sur l'approximation des électrons indépendants, Kohn et Sham ont transformé le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactif placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hünenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[n(\mathbf{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$T_0[n(\mathbf{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,

$E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})]$: est désigné le terme de Hartree (interaction de coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge,

$E_{xc}[n(r)]$: est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique appelée énergie d'échange-corrélation,

$V_{ext}[n(r)]$: est inclut l'interaction coulombienne des avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le dernier terme existe déjà dans l'équation originale (équation (II.6)), mais les trois premiers termes résultent de l'application de l'approximation des électrons l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie et corrélation $E_{xc}[n(r)]$.

L'équation de Schrödinger mono-électronique à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(r) + V_{eff}(r)\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (II.9)$$

Avec le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|}d^3r + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (II.10)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (II.11)$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (II.12)$$

II.4.3. Résolution des équations de Kohn et Sham:

La résolution des équations de Kohn et Sham (KS)[6, 7] est basée sur deux points :

- a) La résolution nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'ont peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelée orbitales de Kohn et Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum_j C_j \varphi_j(r) \quad (II.13)$$

Avec :

$\varphi_i(\mathbf{r})$: sont les fonctions de base,

C_{ij} : sont les coefficients de développement.

La résolution de KS se résume en la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale, par l'application du principe variationnel de Rayleigh-Ritz. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Il faut être prudent pour les fonctions d'ondes partielles $\Psi_i(\mathbf{r})$ et les énergies partielles ϵ_i . Elles ne sont pas les fonctions d'ondes et les énergies des électrons. Seulement la densité électronique totale et l'énergie totale qui représentent la densité et l'énergie du système à l'état fondamental.

- b) Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle qui s'appelle : Champ auto-cohérent (Self Consistent Field : SCF), et qui est illustré par l'organigramme de la figure (II.1). On commence par injection la densité de charge initiale $n(\mathbf{r})$ pour diagonaliser l'équation séculaire

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = 0 \quad (\text{II.14})$$

Avec :

H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

II.4.4. la fonctionnelle d'échange-corrélation:

Le fait que la fonctionnelle d'échange-corrélation rassemble tous les termes inconnus, résultant de l'application de l'approximation des électrons indépendants, sa détermination nécessite de faire d'autres approximations.

La théorie de la DFT prend en compte en plus des effets précédents, de la correction du terme d'échange cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximation.

II.4.4.1. Approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom LDA)[8, 9] permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). Dans l'approximation de la densité locale, il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous forme d'un gaz uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r
- 2- la densité $n(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de r

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[n(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut s'écrire selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] \quad (\text{II.15})$$

Où :

ε_{xc}^{LDA} : est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme n . Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique: c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[S\uparrow, S\downarrow] = \int d^3r n(r) E_{xc}^{hom}(S\uparrow, S\downarrow) \quad (\text{II.16})$$

Avec:

E_{xc}^{hom} : est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

La LDA suppose que la fonctionnelle E_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$E_{xc}(n) = E_x(n) + E_c(n) \quad (\text{II.17})$$

Avec :

$E_x(n)$ est l'énergie d'échange et $E_c(n)$ est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle $E_{xc}(n)$ peut être constante mais, généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Adler, Perdew et Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist et Perdew et Wang

II.4.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA):

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange -corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[n]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $[\nabla n(r)]$. Grâce à cette modification la fonctionnelle $E_{xc}[n]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans le formalisme de la GGA[10], La contribution de $E_{xc}[n]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n(r), |\nabla n(r)|] d^3r \quad (\text{II.18})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}[n(r), |\nabla n(r)|]$ représente l'énergie d'échange -corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes dans les années 1990. L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

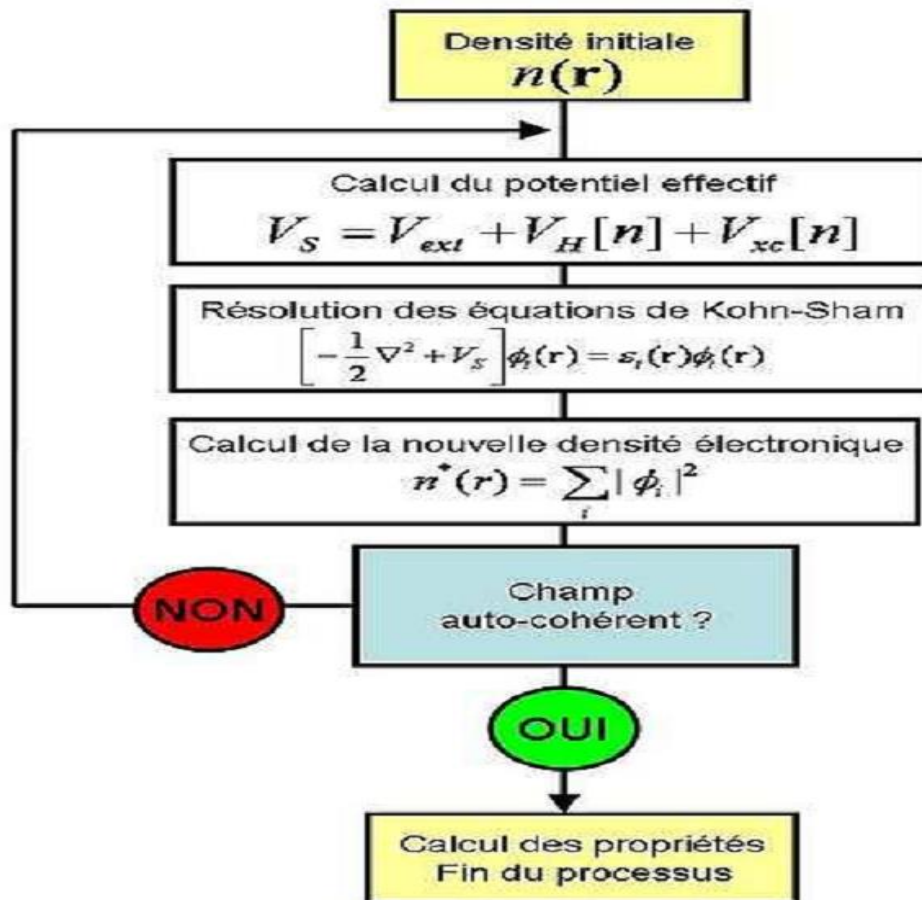


Figure (II.1): Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.5.Introduction à la méthode FP-LMTO:

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la

densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

1-L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2-L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'a aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (Full-Potentiel) dépasse (ASA); ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs [11].

Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple Methfessel[12] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel «Augmented Smooth Hankel functions» qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO); nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

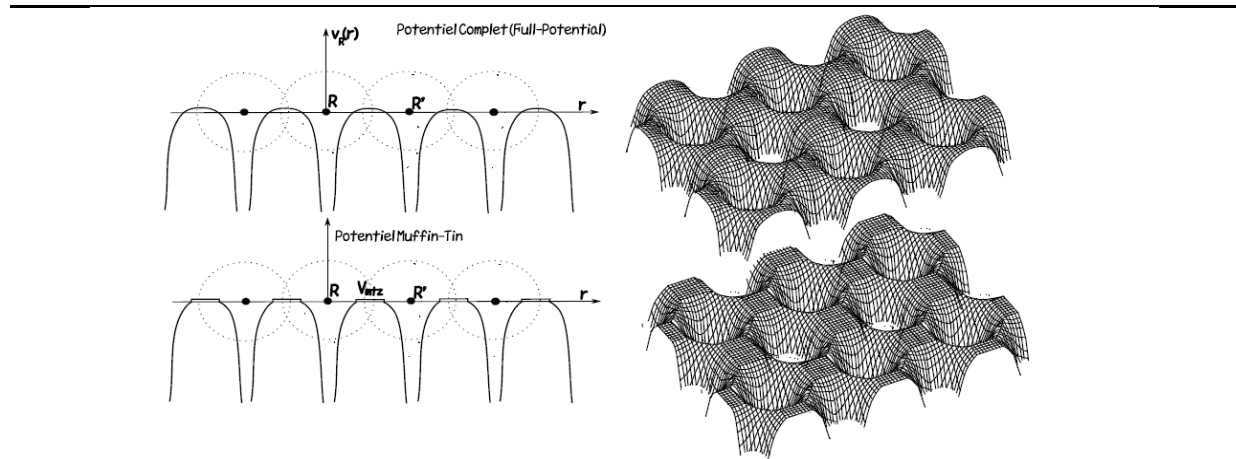


Figure (II.2) : Profils des Potentiels locaux réel (exact, FP) et de muffin-tin (MT) [13].

II.5.1. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes[14]. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO. Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- ✓ Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un septième du temps machine. Une autre conséquence de la petite taille de la base

est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

- ✓ Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- ✓ le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- ✓ L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo-potentiel approprié.
- ✓ Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale. En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit:
- ✓ En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

- ✓ Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient ∇_i entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation [15].

Conclusion :

Pour l'étude des propriétés structurales (le paramètre de maille, module de compressibilité et son dérivé première) et des propriétés électroniques (la structure de bande, la densité d'états) nous utilisons la méthode FP-LMTO qui est parmi des plusieurs méthodes ab-initio utilisés dans ce domaine.

Références

- [1] Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin. “Theoretical *calculations of hetero junction discontinuities in the Si/Ge system*”. Phys. Rev. B, 34(8):5621–5634, Oct 1986. doi :10.1103/PhysRevB.34.5621.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** 457 (1927)
- [3] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I: theory and methods, Proc. Cambridge. Philos. Soc.24, 89 (1928).
- [4] V. Fock :Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1),126-148, (1930).
- [5] D. R. Hartree. Proc.Camb. Phil. Soc.1928,24, 89.(b) V. Z.Fock. Physik.1930,24,89
- [6] J. C. Slater. “The Self-Consistent Field for S. Molecules and Solids.” (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [7] L.H. Thomas, « *The calculation of atomic field* », *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 23,**1927**, p. 542-548
- [8] E. Fermi, « *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome* », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6,**1927**, p. 602-607
- [9] P.Hohenberg and W.Kohn. Inhomogeneous electron gas. Physical Review, 136,B864, 1964.
- [10] W. Kohn, et L.J. Sham, « *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* », *Phys.Rev.*, vol. 140, n° 4A,**1965**, A1133-A1138.
- [11] J. P. Perdew and Alex Zunger. Phys. Rev. B, 23(10) : 5048-5079, May 1981. 19
- [12] P. Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136 :B864, 1964.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140 :A1133, 1965.
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [15] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1988).