

Université de Montréal

**Étude, par principes premiers, des effets de la corrélation entre électrons sur les propriétés électroniques et magnétiques de polymères pontés et de supraconducteurs à haute température critique**

par  
Simon Pesant

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)  
en physique

décembre, 2009

© Simon Pesant, 2009.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Étude, par principes premiers, des effets de la corrélation entre électrons sur les propriétés électroniques et magnétiques de polymères pontés et de supraconducteurs à haute température critique**

présentée par:

Simon Pesant

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Andréa Bianchi,	président-rapporteur
Michel Côté,	directeur de recherche
Yves Lépine,	membre du jury
André-Marie Tremblay,	examineur externe
Sébastien Francoeur,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: .....

## RÉSUMÉ

La présente thèse traite de la description de systèmes complexes, notamment des polymères et des cuprates, par la théorie de la fonctionnelle de la densité. En premier lieu, la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que différentes fonctionnelles utilisées pour simuler les matériaux à l'étude sont présentées. Plus spécifiquement, les fonctionnelles LDA et GGA sont décrites et leurs limites sont exposées. De plus, le modèle de Hubbard ainsi que la fonctionnelle LDA+U qui en découle sont abordés dans ce chapitre afin de permettre la simulation des propriétés de matériaux à forte corrélation électronique. Par la suite, les résultats obtenus sur les polymères sont résumés par deux articles. Le premier traite de la variation de la bande interdite entre les polymères pontés et leurs homologues non pontés. Le second se penche sur l'étude de polymères à faible largeur de bande interdite. Dans ce dernier, il sera démontré qu'une fonctionnelle hybride, contenant de l'échange exact, est nécessaire afin de décrire les propriétés électroniques des systèmes à l'étude. Finalement, le dernier chapitre est consacré à l'étude des cuprates supraconducteurs. La LDA+U pouvant rendre compte de la forte localisation dans les orbitales  $3d$  des atomes de cuivre, une étude de l'impact de cette fonctionnelle sur les propriétés électroniques est effectuée. Un dernier article investiguant différents ordres magnétiques dans le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  dopé termine le dernier chapitre. On trouve aussi, en annexe, un complément d'information pour le second article et une description de la théorie de la supraconductivité de Bardeen, Cooper et Schrieffer.

**Mots clés : Corrélation électronique, DFT, LDA+U, cuprates, polymères ordres magnétiques**

## ABSTRACT

Description of complex systems by Density functional theory is treated in this thesis. First, the Density functional theory and a few functionals used to simulate crystals are presented. Specifically, the LDA and GGA functionals are described and their limits are exposed. Furthermore, the Hubbard model as well as the LDA+U functional are addressed in this chapter. These methods enable the study of highly correlated materials. Then, results obtained on polymers are summarized in two articles. The first one treats the band gap variation of ladder-type polymers compared to non ladder type ones. The second article considers small band gap polymers. In this case, it will be shown that a hybrid functional, which contains exact exchange, is required to describe the electronic properties of the polymers under study. Finally, the last chapter address the study of cuprates superconductors. The LDA+U can account for the localization of electrons in copper orbitals. Consequently, a study of the impact of this functional on electronic properties of cuprates is conducted. The chapter is ended by an article treating magnetic orders in doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Supplementary materials of the second article and a description of the theory of superconductivity of Bardeen, Cooper and Schrieffer are put in annex.

**Keywords : Electronic correlation, DFT, LDA+U, cuprates, polymers, magnetic orders**

## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>LISTE DES ANNEXES</b> . . . . .	<b>x</b>
<b>LISTE DES SIGLES</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>xii</b>
<b>AVANT-PROPOS</b> . . . . .	<b>xiv</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn . . . . .	2
1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn . . . . .	4
1.3 Les équations de Kohn-Sham . . . . .	9
1.4 Systèmes avec spins polarisés . . . . .	15
1.5 L'approximation de la densité locale . . . . .	18
1.6 Le Modèle de Hubbard . . . . .	27
1.7 Fonctionnelle pour les matériaux à électrons fortement corrélés : LDA+U	31
<b>CHAPITRE 2 : ÉTUDE SUR LES POLYMÈRES PONTÉS</b> . . . . .	<b>36</b>
2.1 Mise en contexte . . . . .	36
2.2 Article sur la variation des largeurs de bande interdite de polymères . . . . .	44
2.3 Article sur les polymères à petite largeur de bande interdite . . . . .	57

<b>CHAPITRE 3 : ÉTUDE SUR LES SUPRACONDUCTEURS À HAUTE TEM- PÉRATURE CRITIQUE . . . . .</b>	<b>66</b>
3.1 Diagramme de phase des supraconducteurs à haute température critique	66
3.2 Dopage dans les plans de cuivre et d'oxygène . . . . .	73
3.3 Antiferromagnétisme et superéchange . . . . .	76
3.4 Phase métallique et supraconductrice . . . . .	86
3.5 L'impact de la LDA+U sur les systèmes à électrons fortement corrélés .	88
3.6 Calcul du dopage dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . . . . .	92
3.7 Article sur les ordres magnétiques dans les cuprates . . . . .	96
<b>CHAPITRE 4 : CONCLUSION . . . . .</b>	<b>111</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	<b>115</b>

## LISTE DES TABLEAUX

2.I	Calculated bond lengths of polymers . . . . .	48
2.II	Calculated band gaps of polymers . . . . .	50
2.III	Variations of the band gaps of Table 2.II . . . . .	50
2.IV	Bader charges of the four polymers . . . . .	54
3.I	Nombre de trous pour les atomes du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ . . . . .	92
3.II	Energy differences per copper atom between the magnetic phases considered and the normal metallic phase . . . . .	100
I.I	Bader charges for the LPPyB unit cell atoms. . . . .	xvii
I.II	Calculated Ionization Potentials . . . . .	xviii

## LISTE DES FIGURES

1.1	Correspondances entre les ensembles de potentiels externes, des fonctions d'onde et des densités . . . . .	7
1.2	Trou d'échange-corrélation pour l'atome de néon . . . . .	24
2.1	Efficacité quantique de conversion d'énergie solaire en puissance électrique . . . . .	37
2.2	Lignes de gradient de la densité électronique . . . . .	40
2.3	Fonctions d'onde des polymères LPPyB et LPTB . . . . .	42
2.4	Atomic structures of the polymers and oligomers . . . . .	49
2.5	LDA band structures of PT and LPT . . . . .	52
2.6	LDA band structures of PPy and LPPy . . . . .	53
2.7	The atomic structure of the polymers studied . . . . .	59
2.8	LDA band structures of LPT, LPPy and LPB . . . . .	60
2.9	Band structures of LPPyB and LPTB . . . . .	62
2.10	Excitation energies of PT-, LPPyB- and LPTB-based oligomers . . . . .	64
3.1	Température critique de supraconductivité en fonction de l'année de découverte de ces matériaux . . . . .	67
3.2	Fonction d'onde du YBaCuO . . . . .	68
3.3	Structure atomique du YBaCuO et du LaCuO . . . . .	69
3.4	Diagramme de phase générique pour les cuprates supraconducteurs . . . . .	70
3.5	Densité d'états en fonction de l'énergie pour les plans de CuO <sub>2</sub> . . . . .	72
3.6	Diagramme de phase du YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub> . . . . .	74
3.7	Résistance du La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> en fonction de la température . . . . .	75
3.8	Résistance en fonction de la température pour le YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	76
3.9	Occupation des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre en fonction de $U$ pour le La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> non dopé . . . . .	79
3.10	Représentation de l'interaction de superéchange . . . . .	80
3.11	Diagramme de phase du dôme supraconducteur pour le La <sub>2-x</sub> Ba <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> . . . . .	87

3.12	Pics de diffusion de neutrons du $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ . . . . .	88
3.13	Structures de bandes du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ avec et sans $U$ . . . . .	89
3.14	Amplitude des fonctions d'onde tous électrons $s, p, d$ du cuivre . . . . .	90
3.15	Moment magnétique sur le cuivre en fonction du dopage dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$	91
3.16	Atomic structure of $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	97
3.17	Representation of the bond-centered stripe . . . . .	98
3.18	Representation of the atom-centered stripe . . . . .	99
3.19	DFT+U band structure of the BC stripe with $U=4$ eV . . . . .	100
3.20	Representation of the two magnetic stripe orders . . . . .	102
3.21	Location of holes in the antiferromagnetic phase of doped $\text{LaCuO}$ for $U=4$ eV . . . . .	106
I.1	Optimized unit cells of all polymers for the B3LYP and LDA functionals	xvi
II.1	Graphique illustrant la possibilité d'avoir une paire de Cooper liée . . .	xxiv

## LISTE DES ANNEXES

<b>Annexe I :</b>	<b>First principles based elaboration of intrinsically metallic ladder-type polymers (Supplementary Material) . . . . .</b>	<b>xv</b>
<b>Annexe II :</b>	<b>Théorie BCS de la supraconductivité . . . . .</b>	<b>xxi</b>

## LISTE DES SIGLES

B3LYP	Fonctionnelle Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DFT+U	Théorie de la fonctionnelle de la densité avec terme de Hubbard
GGA	Approximation du gradient généralisé
J	Facteur d'échange
LDA	Approximation de la densité locale
PBE	Fonctionnelle de Perdew, Burkes et Ernzerhof
$T_c$	Température critique de supraconductivité
$U$	Répulsion coulombienne
XC	Échange-corrélation

## REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit des recherches que j'ai menées dans le groupe de Michel Côté durant mes études graduées. Premièrement, je voudrais remercier Michel Côté pour m'avoir fait connaître la matière condensée avec son cours au baccalauréat traitant de ce domaine de la physique. À l'époque, c'était une branche de la physique que je ne connaissais pas beaucoup. Mais, le cours de matière condensée avec Michel m'a beaucoup intéressé et aiguillé vers ce domaine de recherche. Je le remercie aussi de m'avoir admis dans son groupe de recherche. Par son érudition et ses connaissances multiples, il m'a grandement aidé dans mon cheminement aux études supérieures. Outre ce fait, il a contribué à m'ouvrir sur le monde puisqu'au cours de mon doctorat, il m'a aussi permis de voyager dans différents pays. Sous sa supervision, j'ai beaucoup appris et ces conseils et suggestions ont contribué à enrichir mes travaux et à aiguiser mon sens critique. J'ai beaucoup apprécié faire partie de son groupe et le remercie pour tout ce qu'il a fait pour moi.

Durant mon doctorat, j'ai collaboré avec beaucoup d'autres étudiants et chercheurs très talentueux. En premier lieu, je voudrais remercier Paul Boulanger ainsi que Benjamin Tardif qui sont entrés dans le groupe de Michel au même moment que moi. Nous avons appris les rudiments d'ABINIT ensemble et avons à maintes reprises discuté au sujet de nos travaux. Les années passées ensemble dans le groupe de recherche ont consolidé nos liens d'amitié établis au baccalauréat. Je dois aussi remercier Guillaume Dumont et Jean-Frédéric avec qui j'ai beaucoup interagi et voyagé. Travailler en collaboration avec eux fut très enrichissant pour moi. Finalement, durant les dernières sessions de mon doctorat, le groupe s'est agrandi et j'ai fait la connaissance de Jonathan Laflamme Janssen, Simon Blackburn et Simon Lévesque. J'ai beaucoup apprécié travailler en leur compagnie et avoir bénéficié de leurs opinions. Je voudrais aussi souligner l'excellent travail de Jonathan comme administrateur système du réseau local, surtout durant la crise des disques durs ! Je voudrais aussi mentionner Bobby Prévost qui a partagé le A-427 avec notre groupe et participé à de nombreuses discussions dans le bureau.

Aussi, je ne peux passer sous silence l'apport de mes proches qui m'ont soutenu tout

au long de mes études. En particulier je dois remercier Marie-Soleil pour m'avoir invariablement appuyé dans mes démarches. Elle m'a toujours encouragé dans mes études et m'a poussé à aller au bout de mes aspirations.

Finalement, je dois mentionner la contribution du RQMP et du RQCHP. Pour le RQMP, je voudrais en particulier souligner l'excellent travail d'Élise Saint-Jacques, coordonatrice de ce regroupement. Le RQMP a facilité la collaboration de notre unité de recherche avec plusieurs groupes de l'Université de Sherbrooke. Ce regroupement m'a aussi permis de suivre à distance le cours d'André-Marie Tremblay sur les symétries brisées et les états cohérents. Ce cours m'a été très utile pour mes recherches sur les cuprates. Pour sa part, le RQCHP a mis à ma disposition des ordinateurs très performants, ce qui a rendu possible l'étude de systèmes de taille considérable. Je voudrais aussi remercier les analystes Michel Béland, Charles Canaff et Hui Zhong Lu ainsi que l'administrateur système Richard Lefebvre pour le support technique qu'ils m'ont offert.

## AVANT-PROPOS

Durant mon doctorat, j'ai abordé deux types de matériaux différents. Premièrement, j'ai travaillé sur les polymères organiques. Par la suite, j'ai orienté mes recherches sur les supraconducteurs, plus particulièrement sur les cuprates. L'expérience acquise lors de mes travaux sur les polymères m'a grandement servi pour aborder les supraconducteurs à haute température. Pour ces deux types de composés, j'ai travaillé sur des systèmes présentant des propriétés électroniques dictées par des interactions électroniques importantes. Tant pour les polymères que pour les cuprates, l'utilisation de fonctionnelles hybride ou modifiée a été nécessaire.

Par conséquent, ce document est formé de trois principaux chapitres. Le premier contient tout le cadre théorique nécessaire à la description de systèmes à forte corrélation électronique avec une approche *ab initio*. Les deux autres chapitres traitent respectivement de mes travaux sur les polymères et sur les supraconducteurs.

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

La mécanique quantique permet d'expliquer les différentes interactions entre les atomes. Cependant, la résolution de l'équation de Schrödinger devient rapidement très complexe, voir impossible avec les technologies actuelles, en regard de la taille du système à l'étude. Dans cette optique, plusieurs méthodes furent élaborées afin de simplifier la résolution d'un problème à N corps dont l'hamiltonien a la forme en unités cgs

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (1.1)$$

Nous avons omis l'interaction ion-ion pour se concentrer sur la partie électronique car c'est cette partie qui nous intéresse dans le présent chapitre. La plupart du temps, la notation

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{V}_{\text{ext}}, \quad (1.2)$$

est utilisée, où le terme  $\hat{F} = \hat{T} + \hat{V}_{ee}$  contient tous les termes indépendants du système spécifiquement à l'étude, c.-à-d.  $V_{\text{ext}}$

Plusieurs approches ont été envisagées pour réduire la complexité du problème à N corps. La méthode de Hartree-Fock [1] utilise un déterminant de Slater, lequel respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde des fermions, pour représenter la fonction d'onde du système. Cette approximation réduit grandement la quantité d'information comprise dans la fonction d'onde. Cependant, les calculs utilisant la méthode de Hartree-Fock restent assez lourds numériquement et une partie importante de l'énergie totale du système, que l'on nommera corrélation, est manquante. D'autres méthodes, dont les fonctions d'onde peuvent être exprimées par plus d'un déterminant de Slater, étaient donc nécessaires afin de simuler les propriétés de systèmes de plus en plus complexes. Un exemple de celles-ci est la méthode CI [2] (Configuration interaction) qui ajoute à la fonction d'onde des déterminants de Slater correspondant à des excitations du système.

En 1964, Hohenberg et Kohn, dans l'optique de réduire la charge de calcul d'un problème à  $N$  électrons interagissant, publièrent deux théorèmes démontrant que la densité électronique ( $n_\sigma(\vec{r})$ ) de l'état fondamental est suffisante pour décrire les propriétés du système [3–5]. Dans ce formalisme, cette fonction devient donc la pierre angulaire sur laquelle toutes les propriétés de l'état fondamental peuvent être calculées. On définit la densité électronique de manière à ce qu'un élément infinitésimal  $d^3\vec{r}$  multiplié à la densité représente la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma$  dans un volume  $d^3\vec{r}$  autour de  $\vec{r}$ . Plus explicitement, on la calcule en intégrant la norme d'une fonction d'onde au carré (qui représente la probabilité de trouver un électron sur toutes les positions électroniques sauf une,  $r$ ). De ce fait, il en résulte une fonction dépendant seulement d'une position dans l'espace

$$n_\sigma(\vec{r}) = N \sum_{\sigma_2 \dots \sigma_N} \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N |\Psi(\vec{r}\sigma, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)|^2. \quad (1.3)$$

Par sa définition, la densité doit respecter la condition que, sommée sur tout l'espace, elle contient tous les électrons du système

$$\sum_{\sigma} \int d^3r n_\sigma(\vec{r}) = N. \quad (1.4)$$

### 1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn utilise une approche dite *reductio ad absurdum*. Dans celui-ci, nous supposons que le système présente un état fondamental non dégénéré, c.-à-d. un seul état minimise l'énergie du système. Cependant, ledit théorème peut aussi être généralisé pour des états fondamentaux dégénérés, comme il sera montré plus tard. Supposons que deux potentiels externes,  $V_{\text{ext}}^1(\vec{r})$  et  $V_{\text{ext}}^2(\vec{r})$ , différant par plus d'une constante, génèrent la même densité électronique  $n_0(\vec{r})$  (non magnétique). De ces deux potentiels externes, on peut écrire deux hamiltoniens différents,  $\hat{H}^{(1)}$  et  $\hat{H}^{(2)}$ , dont, respectivement, la solution donne  $\Psi^{(1)}$  et  $\Psi^{(2)}$ .

Maintenant, puisque  $\Psi^{(2)}$  n'est pas l'état fondamental de  $\hat{H}^{(1)}$  et  $\Psi^{(1)}$  n'est pas celui de  $\hat{H}^{(2)}$ , et aussi puisque l'on a supposé que le système ne présente pas d'état fonamen-

tal dégénéré, on peut écrire

$$E^{(1)} \equiv \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (1.5)$$

et

$$E^{(2)} \equiv \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (1.6)$$

Considérons l'équation (1.5). Sans modifier la validité de l'équation, on peut ajouter deux termes dans celle-ci

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (1.7)$$

D'après (1.2),  $\hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} = \hat{V}_{\text{ext}}^{(1)} - \hat{V}_{\text{ext}}^{(2)}$  puisque seuls les termes dépendants du système ne se soustraient pas l'un l'autre. Alors, on peut déduire

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= E^{(2)} + \langle \Psi^{(2)} | \hat{V}_{\text{ext}}^{(1)} - \hat{V}_{\text{ext}}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \sum_{i=1}^N \int \Psi^{*(2)}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) (V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}_i) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}_i)) \\ &\quad \times \Psi^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3 r d^3 r_2 \dots d^3 r_N \\ &= E^{(2)} + N \int \Psi^{*(2)}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) (V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r})) \\ &\quad \times \Psi^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3 r d^3 r_2 \dots d^3 r_N \\ &= E^{(2)} + N \int (V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r})) \\ &\quad \times \underbrace{\int \Psi^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3 r d^3 r_2 \dots d^3 r_N}_{n_0(\vec{r})} \\ &= E^{(2)} + \int (V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r})) n_0(\vec{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Pour obtenir la troisième équation de (1.8), nous avons utilisé le fait que les fonctions d'onde sont antisymétriques sous permutation de deux électrons. En utilisant cette pro-

priété, on peut exprimer tous les termes de la somme de façon identique (les signes moins des fonctions d'onde s'annulent, car il faut faire une permutation pour chaque fonction d'onde). La somme devient donc indépendante de  $i$  et on obtient  $N$  fois le même terme. On peut alors substituer (1.8) dans (1.5)

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int (V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r})) n_0(\vec{r}) d^3r. \quad (1.9)$$

Finalement, on peut aussi refaire le même développement pour (1.6), on obtient

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int (V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r})) n_0(\vec{r}) d^3r. \quad (1.10)$$

Si on compare les deux équations, on constate que celles-ci arrivent à des résultats opposés. Si on combine ces deux équations, on obtient

$$E^{(2)} + E^{(1)} < E^{(2)} + E^{(1)}. \quad (1.11)$$

*De facto*, cela infirme la prémisse de départ. Par conséquent, il est impossible que deux potentiels différents génèrent la même densité d'état fondamental.

Jusqu'à maintenant, il a été établi que la densité de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant détermine de manière unique le potentiel externe (à une constante près). De ce fait, l'hamiltonien complet du système interagissant peut être déterminé à une constante près, puisque seul le terme  $V_{\text{ext}}$  dépend du système. Cela signifie qu'en théorie on peut obtenir les fonctions d'onde du système en résolvant les valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn implique donc que la connaissance de la densité de l'état fondamental permet en théorie de déterminer les fonctions d'onde des états fondamentaux et conséquemment toutes les propriétés du système à l'étude.

## 1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn affirme qu'une fonctionnelle universelle de la densité peut être définie pour l'énergie totale d'un système et que la minimisa-

tion de cette fonctionnelle permet de trouver l'énergie de l'état fondamental. De plus, la densité minimisant l'énergie totale est la densité de l'état fondamental,  $n_0$ . Aussi, celle-ci doit être valide pour tous les potentiels externes

$$E_{V_{\text{ext}}}[n] = F[n] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r. \quad (1.12)$$

En analysant l'équation (1.12), on peut conclure que celle-ci est véridique. En effet, le terme de potentiel externe dépend uniquement de la densité (le potentiel étant donné par le système à l'étude). Pour le terme  $F[n]$ , celui-ci dépend des fonctions d'onde. Cependant, comme il a été montré précédemment, la densité électronique de l'état fondamental détermine le potentiel externe de manière unique. De ce fait, on peut en théorie obtenir les fonctions d'onde du système en résolvant l'équation de Schrödinger pour le potentiel externe en question. Cela signifie que l'on peut exprimer les fonctions d'onde comme étant une fonctionnelle de la densité,  $\Psi[n(\vec{r})]$ . En définitive, on peut exprimer l'énergie totale du système d'électrons interagissant comme une fonctionnelle de la densité.

Notons que le théorème de Hohenberg et Kohn démontre qu'un seul potentiel est relié à une densité donnée. Cependant, il est envisageable qu'aucun potentiel ne soit associé à une densité. On appelle les densités électroniques associées à un potentiel *V-représentables*.

Considérons une densité électronique  $n_1(\vec{r})$  associée à un potentiel  $V_{\text{ext}}^1(\vec{r})$  et issu de la fonction d'onde  $\Psi_1[n_1]$  qui représente l'état fondamental de l'hamiltonien  $H_1$ . Supposons ensuite une seconde densité différente de la précédente,  $n_2(\vec{r})$ , qui est obtenue à partir de la fonction d'onde  $\Psi_2[n_2]$ . On peut écrire l'énergie de l'état fondamental de la manière suivante

$$E_1 = E[n_1] = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (1.13)$$

Cette énergie étant la plus basse pour le potentiel  $V_{\text{ext}}^1(\vec{r})$ , l'énergie associée à la densité  $n_2(\vec{r})$  pour ce même hamiltonien est forcément plus élevée

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \quad (1.14)$$

En définitive, étant donné que l'état fondamental (renommons la  $n_0$  pour plus de clarté) n'est pas dégénéré, ce qui implique qu'une seule fonction d'onde mène à la densité  $n_0$  et que cet état possède l'énergie totale la plus basse

$$E[n_0] < E[n] \quad \forall n \neq n_0, \quad (1.15)$$

donc, en minimisant l'énergie totale par rapport à la densité électronique, on peut déterminer uniquement l'état fondamental du système. Cependant, ce formalisme ne permet pas d'obtenir les états excités du matériau étudié. Pour ce faire, il faut avoir recours à d'autres méthodes, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps [6] (TDDFT).

Il est toutefois important de noter que cette démonstration est valide seulement pour un état fondamental non dégénéré. Nous allons maintenant montrer que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont aussi valides dans le cas d'états fondamentaux dégénérés [7, 8]. Dans ce cas, un potentiel externe mène vers un ensemble de fonctions d'onde qui représentent toutes des états fondamentaux différents du système

$$(\hat{F} + \hat{V}_{\text{ext}}) |\Psi_{V_{\text{ext}}}^{(i)}\rangle = E_0 |\Psi_{V_{\text{ext}}}^{(i)}\rangle, \quad i = 1 \dots d. \quad (1.16)$$

où  $d$  représente la dégénérescence des états fondamentaux et  $E_0$  l'énergie minimale du système atomique. Aussi, les multiples fonctions d'onde de l'état d'énergie  $E_0$  donnent lieu à un ensemble de densités des états fondamentaux qui sont toutes reliées au même potentiel externe (voir Fig. 1.1)

$$V_{\text{ext}}^{(i)} \Rightarrow \hat{\Psi}_{V_{\text{ext}}}^{(i)} \Rightarrow \mathcal{N}_{V_{\text{ext}}}^{(i)}, \quad (1.17)$$

où  $\hat{\Psi}_{V_{\text{ext}}}^{(i)}$  et  $\mathcal{N}_{V_{\text{ext}}}^{(i)}$  représentent respectivement l'ensemble des fonctions d'onde dégénérées et l'ensemble des densités dégénérées associées au potentiel  $V_{\text{ext}}^{(i)}$ . Une correspondance peut être établie entre une fonction d'onde et le potentiel externe qui l'a généré.

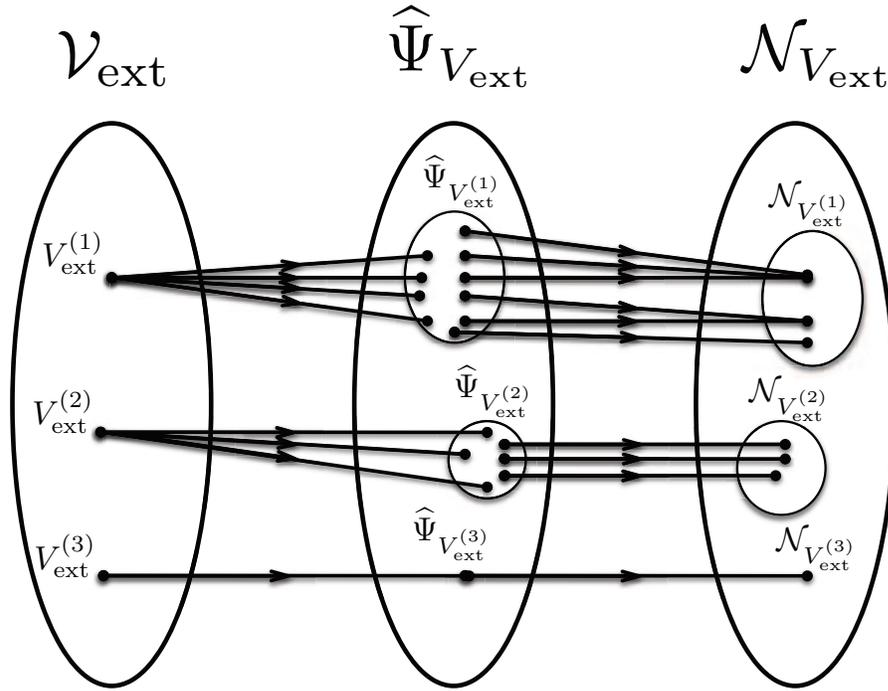


Figure 1.1 – Diagramme représentant les correspondances entre les ensembles de potentiels externes ( $\mathcal{V}_{\text{ext}}$ ), des fonctions d'onde ( $\widehat{\Psi}_{V_{\text{ext}}}$ ) et des densités ( $\mathcal{N}_{V_{\text{ext}}}$ ).

Considérons deux ensembles  $\widehat{\Psi}_{V_{\text{ext}}^{(1)}}$  et  $\widehat{\Psi}_{V_{\text{ext}}^{(2)}}$  associés à des potentiels qui diffèrent par plus d'une constante ( $V_{\text{ext}}^{(1)} - V_{\text{ext}}^{(2)} \neq Cte$ ). Pour chacun de ces ensembles, prenons une fonction d'onde faisant partie de ceux-ci (on peut omettre l'indice  $i$  sur les fonctions d'onde qui dénote la dégénérescence).

Selon (1.2)

$$(\hat{F} + \hat{V}_{\text{ext}}^{(1)})|\Psi_{V_{\text{ext}}^{(1)}}\rangle = E_0^{(1)}|\Psi_{V_{\text{ext}}^{(1)}}\rangle \quad (1.18)$$

$$(\hat{F} + \hat{V}_{\text{ext}}^{(2)})|\Psi_{V_{\text{ext}}^{(2)}}\rangle = E_0^{(2)}|\Psi_{V_{\text{ext}}^{(2)}}\rangle. \quad (1.19)$$

En supposant que  $\Psi_{V_{\text{ext}}^{(1)}} = \Psi_{V_{\text{ext}}^{(2)}}$ , on obtient en soustrayant (1.18) avec (1.19) que

$$(V_{\text{ext}}^{(1)} - V_{\text{ext}}^{(2)})|\Psi_{V_{\text{ext}}^{(1)}}\rangle = (E_0^{(1)} - E_0^{(2)})|\Psi_{V_{\text{ext}}^{(1)}}\rangle. \quad (1.20)$$

De cette dernière équation, on tire que  $V_{\text{ext}}^{(1)} - V_{\text{ext}}^{(2)} = E_0^{(1)} - E_0^{(2)} = Cte$ , ce qui signifie que notre hypothèse n'est pas valable et donc que  $\hat{\Psi}_{V_{\text{ext}}^{(1)}}$  et  $\hat{\Psi}_{V_{\text{ext}}^{(2)}}$  sont mutuellement exclusifs.

Pour ce qui est de la correspondance entre la fonction d'onde et la densité, en utilisant les résultats de (1.9) et (1.10) dans un contexte d'états fondamentaux dégénérés, on peut montrer que pour des éléments de  $\hat{\Psi}_{V_{\text{ext}}^{(1)}}$  et  $\hat{\Psi}_{V_{\text{ext}}^{(2)}}$

$$E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \int (V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r})) n_0^{(2)}(\vec{r}) d^3r \quad (1.21)$$

$$E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + \int (V_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r})) n_0^{(1)}(\vec{r}) d^3r. \quad (1.22)$$

En supposant les deux densités égales et en additionnant ces deux équations, on arrive au résultat que  $E_0^{(1)} + E_0^{(2)} > E_0^{(1)} + E_0^{(2)}$ , ce qui est impossible. Conséquemment, les densités provenant de deux potentiels différents par plus d'une constante ne peuvent être identiques, ce qui indique donc que les éléments de  $\mathcal{N}_{V_{\text{ext}}^{(1)}}$  et  $\mathcal{N}_{V_{\text{ext}}^{(2)}}$  ne peuvent pas être identiques.

Finalement, en combinant les résultats obtenus précédemment, on peut établir un lien unique entre une densité électronique et un potentiel externe. Néanmoins, dans le cas des états fondamentaux dégénérés, il est possible d'avoir plusieurs fonctions d'onde, issues d'un même potentiel, qui donnent la même densité électronique (un exemple de ce cas est exposé dans [8] page 9). *A priori*, il n'apparaît pas évident de définir une fonctionnelle unique  $\Psi[n(\vec{r})]$ , ce qui pose problème lors de l'évaluation de la valeur moyenne d'observables tel  $F$ . En effet, comme il sera démontré par la suite, une fonctionnelle  $F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{F} | \Psi[n] \rangle$  est nécessaire à l'élaboration de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). En définitive, étant donné l'impossibilité de définir uniquement  $\Psi[n(\vec{r})]$ , on ne peut pas directement écrire une fonctionnelle unique  $F[n]$ .

Toutefois, puisque différentes fonctions d'onde d'un ensemble  $\hat{\Psi}_{V_{\text{ext}}}$ , que l'on nommera  $\Psi_{V_{\text{ext}}}$  et  $\bar{\Psi}_{V_{\text{ext}}}$ , menant à une même densité électronique et une même énergie fondamentale sont possibles pour des états fondamentaux dégénérés, on peut écrire

$$\langle \Psi_{V_{\text{ext}}} | (\hat{F} + \hat{V}_{\text{ext}}[n]) | \Psi_{V_{\text{ext}}} \rangle = \langle \bar{\Psi}_{V_{\text{ext}}} | (\hat{F} + \hat{V}_{\text{ext}}[n]) | \bar{\Psi}_{V_{\text{ext}}} \rangle \equiv E_0. \quad (1.23)$$

Grâce à cette dernière équation et au fait que  $\Psi$  et  $\bar{\Psi}$  engendrent la même densité électronique  $n(\vec{r})$ , il est possible d'exprimer la valeur moyenne de l'opérateur  $\hat{F}$  comme une fonctionnelle unique de la densité électronique

$$F[n] = E_0 - \langle \Psi_{V_{\text{ext}}} | \hat{V}_{\text{ext}}[n] | \Psi_{V_{\text{ext}}} \rangle = E_0 - \langle \bar{\Psi}_{V_{\text{ext}}} | \hat{V}_{\text{ext}}[n] | \bar{\Psi}_{V_{\text{ext}}} \rangle = E_0 - \int n(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3 r. \quad (1.24)$$

Alors, spécifiquement pour  $\hat{F}$ , il est possible de définir une fonctionnelle unique de la densité. On peut donc réécrire (1.24)

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{F} | \Psi[n] \rangle. \quad (1.25)$$

Donc, à l'aide de l'énergie  $E_0$  et  $F$ , nous pouvons définir la fonctionnelle  $\Psi[n]$  de sorte que la fonction d'onde peut être n'importe quelle fonction d'onde générant la densité  $n$  et cela s'applique à toutes les densités électroniques faisant partie de  $\mathcal{N}_{V_{\text{ext}}}$ . Ceci mène à la relation  $E[n_0] = E_0$  pour un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  et toutes densités différentes de  $n_0$  aura une énergie plus élevée que  $E_0$ .

En définitive, le premier théorème de Hohenberg et Kohn est valable pour des états fondamentaux dégénérés ou non dégénérés.

### 1.3 Les équations de Kohn-Sham

Les travaux de Hohenberg et Kohn démontrent que, connaissant la densité de l'état fondamental, on peut obtenir toutes les propriétés du système ayant un potentiel  $V_{\text{ext}}$ . Cependant, sans avoir recours à des approximations de l'équation de Schrödinger, obtenir cette densité de l'état fondamental est, en pratique, impossible pour un système atomique moindrement complexe (plus de quelques atomes). En effet, il est présentement impossible de calculer la partie cinétique d'un système d'électron interagissant, puisque nous ne connaissons pas les fonctions d'onde de ce système. Dans un même ordre d'idée, l'interaction électron-électron se complexifie grandement avec le nombre de particule et l'évaluation de ce terme devient lui aussi impraticable, même avec les technologies actuelles. Pour ces raisons, Walter Kohn et Lu Sham élaborèrent en 1965 une méthode

afin de rendre envisageable la résolution d'un problème à N corps interagissant [9].

Pour ce faire, ils postulèrent de remplacer l'hamiltonien du système interagissant par un système plus simple avec la condition que les deux hamiltoniens obtiennent la même densité électronique au niveau fondamental. Sachant que la densité électronique nous donne accès à toute l'information d'un agencement atomique, cette substitution d'un hamiltonien par un autre sans modification de la densité  $n_0$  ne change pas, *a priori*, les propriétés du système à l'étude. Le choix du système auxiliaire étant arbitraire, par souci de simplifier au maximum le problème à résoudre, Kohn et Sham choisirent le cas de N électrons non-interagissant soumis à un potentiel externe  $V_{KS}(\vec{r})$  qui sera défini plus loin

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T} + \hat{V}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{KS}. \quad (1.26)$$

Bien entendu, ce formalisme s'applique exclusivement aux densités *V-représentables* simultanément pour le système interagissant et non-interagissant.

Afin d'obtenir la densité électronique  $n_0$ , certaines approximations doivent être utilisées. En premier lieu, sans perdre de généralité, on peut écrire le terme cinétique comme une somme d'un terme d'énergie cinétique pour N électrons non-interagissant ( $\hat{T}_s$ ) et d'un autre nommé énergie cinétique de corrélation ( $\hat{T}_c$ )

$$\hat{T}[n] = \hat{T}_s[n] + \hat{T}_c[n] \quad (1.27)$$

où  $n = n_s$ , c.-à-d. la densité du système interagissant est égale à celle du système auxiliaire. On peut donc exprimer celle-ci par une somme sur les N orbitales de Kohn-Sham  $\psi_i^{KS}(\vec{r})$  les plus basses en énergie obtenues en résolvant (1.26)

$$n = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2. \quad (1.28)$$

Le terme de corrélation  $\hat{T}_c$  n'est cependant pas connu. Des approximations peuvent être utilisées pour le calculer. Pour ce qui est du terme  $T_s[n]$ , d'après le théorème de Hohenberg et Kohn, les fonctions d'onde sont des fonctionnelles de la densité. De ce

fait, l'expression standard pour l'énergie cinétique d'un système non-interagissant

$$\hat{T}_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{KS}(\vec{r}) | \nabla^2 | \psi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int d^3r |\nabla \psi_i^{KS}(\vec{r})|^2, \quad (1.29)$$

bien qu'explicitement une fonctionnelle des orbitales,  $\hat{T}_s$  est implicitement une fonctionnelle de la densité.

Maintenant, utilisant l'équation (1.27) et la définition du terme de Hartree

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (1.30)$$

on peut réécrire l'énergie totale du système interagissant

$$\begin{aligned} E_{KS}[n] &= T[n] + V_{ee}[n] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r \\ &= T_s[n] + E_{\text{Hartree}}[n] + \underbrace{\int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - E_{\text{Hartree}}[n])}_{E_{XC}[n]}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Dans la dernière équation, nous avons remplacé les termes cinétique et coulombien,  $T[n]$  et  $V_{ee}$  respectivement par  $T_s[n]$  et  $E_{\text{Hartree}}[n]$ , afin de simplifier l'expression de l'énergie totale. Pour conserver la validité de l'équation, deux autres termes ont été ajoutés et regroupés dans un seul terme, l'énergie d'échange-corrélation,  $E_{XC}$ . Les termes  $T_s[n]$  et  $E_{\text{Hartree}}[n]$  pouvant être calculés avec l'information obtenue par le système auxiliaire, tout ce qui doit être estimé est contenu dans la partie d'échange-corrélation. De ce fait, nous avons remplacé des termes impossibles à calculer par d'autres termes plus simples, mais exacts. La partie sujette à l'approximation, représente environ 10 % de l'énergie totale. Si on connaissait la véritable forme du terme d'échange-corrélation, l'équation (1.31) donnerait l'énergie totale exacte de l'état fondamental du système. Cependant, la fonctionnelle universelle n'est pas connue à ce jour (une de ces fonctionnelles tentant de se rapprocher de celle-ci sera présentée plus loin).

Jusqu'à présent, tout ce formalisme a été construit en tenant compte de l'existence

d'un potentiel  $V_{KS}$ , sans définir sa forme. Grâce au principe variationnel, on peut trouver celui-ci. La dérivée fonctionnelle est définie par

$$\delta F = \int d^3r \left( \frac{\delta F}{\delta n(r)} \right) \delta n(\vec{r}). \quad (1.32)$$

Maintenant, considérant que le terme  $T_s[n]$  ne dépend pas explicitement de la densité, mais plutôt des orbitales, on peut dériver l'expression de l'énergie totale par rapport aux orbitales. Pour assurer l'orthonormalité ( $\langle \psi_i^{KS} | \psi_j^{KS} \rangle = \delta_{i,j}$ ) des fonctions d'onde de Kohn-Sham, on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange (nommés ici  $\varepsilon$ )

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{*KS}(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{*KS}(\vec{r})} + \left\{ \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r})} \right\} \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \psi_i^{*KS}(\vec{r})} \\ &\quad - \sum_{l=1}^N \varepsilon_l \frac{\delta (\int d^3r \psi_l^{*KS} \psi_l^{KS} - 1)}{\delta n(\vec{r})} = 0. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Considérons désormais chacun des termes de la dernière équation séparément. Le premier de ceux-ci est la dérivée de l'énergie cinétique. En utilisant la définition de  $T_s[n]$  (équation (1.29)), on peut écrire

$$\hat{T}_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{KS}(\vec{r}) | \nabla^2 | \psi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^{*KS}(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i^{KS}(\vec{r}). \quad (1.34)$$

Donc, la dérivée fonctionnelle de ce terme est, en se basant sur (1.32)

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{*KS}(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i^{KS}(\vec{r}). \quad (1.35)$$

Le second terme est facilement obtenu de la même manière

$$\delta E_{\text{ext}} = \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r}) \delta n \implies \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\vec{r})} = V_{\text{ext}}(\vec{r}). \quad (1.36)$$

Pour ce qui est de la dérivée fonctionnelle du terme de Hartree, puisque

$$\begin{aligned}
\delta E_{\text{Hartree}} &= \frac{e^2}{2} \int \frac{d^3 r d^3 r' \delta n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{e^2}{2} \int \frac{d^3 r d^3 r' n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
&= e^2 \int \frac{d^3 r d^3 r' \delta n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \implies \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\vec{r})} = e^2 \int \frac{d^3 r' n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \equiv V_{\text{Hartree}}.
\end{aligned}$$

On voit que la dérivée du terme de Hartree nous donne le potentiel de Hartree. Pour arriver à ce résultat, nous avons utilisé la symétrie de  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  dans les deux termes de la première équation pour n'obtenir qu'un seul terme. Finalement, il reste la partie d'échange-corrélation. Comme mentionné précédemment, l'échange-corrélation vient de la partie cinétique et coulombienne manquante dans  $T_s$  et  $E_{\text{Hartree}}$ . Néanmoins, ces derniers termes et particulièrement l'interaction à longue portée contenue dans le terme de Hartree nous permettront dans la prochaine section d'estimer l'échange-corrélation comme un terme local de la densité. De manière générale, on peut définir l'énergie d'échange-corrélation comme

$$E_{XC} = \int d^3 r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}([n], \vec{r}). \quad (1.37)$$

Dans la précédente relation,  $\varepsilon_{XC}([n], \vec{r})$  représente la densité d'énergie d'échange-corrélation. Avec cette définition de l'énergie d'échange-corrélation, on peut calculer la dérivée fonctionnelle et définir le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}$

$$\delta E_{XC} = \int d^3 r \delta n \varepsilon_{XC}([n], \vec{r}) + \int d^3 r n \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta n(\vec{r})} \delta n \implies \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{XC} + n(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta n(\vec{r})} \equiv V_{XC}. \quad (1.38)$$

Pour terminer, en se référant à (1.28),

$$\frac{\delta n}{\delta \psi_i^{*KS}(\vec{r})} = \psi_i^{KS}(\vec{r}). \quad (1.39)$$

où la somme sur les  $N$  états tombe puisque seul le terme de dérivée d'une fonction d'onde  $i$  par cette même fonction d'onde  $i$  est non-nul. De façon analogue, le terme avec

le multiplicateur de Lagrange donnera  $\psi_i^{KS} \varepsilon_i$ . Donc l'équation (1.33) devient

$$0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 \psi_i^{KS}(\vec{r}) + \left\{ V_{\text{ext}} + V_{\text{Hartree}} + V_{XC} \right\} \psi_i^{KS}(\vec{r}) - \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\vec{r}). \quad (1.40)$$

On remarque que si on regroupe les trois potentiels, entre les accolades dans la dernière relation, on obtient une équation aux valeurs propres ( $\varepsilon_i$ ) d'un système non-interagissant soumis à un potentiel externe

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right) \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (1.41)$$

où

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{Hartree}} + V_{XC}. \quad (1.42)$$

De cette manière, nous venons de définir la forme du potentiel de Kohn-Sham pour tout système interagissant subissant les effets d'un potentiel externe. De l'équation (1.41) on peut tirer la densité nécessaire au calcul de l'énergie totale du système interagissant, car en utilisant la forme de  $V_{KS}$ , nous sommes assurés que  $n = n_s$ . Il est à noter que bien que les  $\varepsilon_i^{KS}$  et les  $\psi_i^{KS}(\vec{r})$  soient les valeurs et vecteurs propres de l'équation de Kohn-Sham, celles-ci ne représentent pas les vraies énergies des états du système interagissant, mais bien les états du système auxiliaire. Seule la densité électronique est la même pour les deux systèmes. Cependant, avec l'expérience, les théoriciens ont démontré que, bien que n'ayant pas de sens physique, ces valeurs et vecteurs propres peuvent, en première approximation, décrire le système à l'étude.

Pour terminer, il est possible d'exprimer l'énergie totale du système interagissant de manière plus simple. Pour ce faire, il suffit de constater que l'énergie cinétique du système auxiliaire (équation (1.29)) peut se formuler, grâce à (1.41), en fonction des orbitales de Kohn-Sham. En effet, l'équation aux valeurs propres de Kohn-Sham, une fois multipliée par une fonction d'onde  $i$  intégrée sur l'ensemble de l'espace et ensuite som-

mée sur tous les  $N$  états occupés donne

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{KS} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \psi_i^{*KS}(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \psi_i^{KS}(\vec{r}) d^3r + \int d^3r V_{KS}(\vec{r}) |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \right] \quad (1.43)$$

$$= \hat{T}_s[n] + \int d^3r V_{KS}(\vec{r}) \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 = T_s[n] + \int d^3r V_{KS}(\vec{r}) n(\vec{r}). \quad (1.44)$$

Donc, on peut écrire  $T_s[n] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{KS} - \int d^3r V_{KS}(\vec{r}) n(\vec{r})$ . En remplaçant dans (1.31), on obtient

$$\begin{aligned} E_{KS}[n] &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{KS} - \int d^3r V_{KS}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{ext}} + E_{XC}[n] \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{KS} - \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) - \int d^3r V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) n(\vec{r}) - \int d^3r V_{XC}(\vec{r}) n(\vec{r}) \\ &\quad + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_{XC}[n] \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{KS} - E_{\text{ext}}[n] - 2E_{\text{Hartree}}[n] - \int d^3r V_{XC}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_{XC}[n] \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{KS} - E_{\text{Hartree}}[n] - \int d^3r V_{XC}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{XC}[n]. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Dans (1.45), nous avons utilisé le fait que

$$\int d^3r V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) n(\vec{r}) = e^2 \int \int \frac{d^3r d^3r' n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 2E_{\text{Hartree}} \quad (1.46)$$

## 1.4 Systèmes avec spins polarisés

Dans les travaux qui seront présentés aux sections suivantes, certaines études des propriétés électroniques de matériaux ont nécessité l'utilisation d'une fonctionnelle avec spins polarisés (SDFT). La généralisation de la DFT vers la SDFT est assez simple [10]. Premièrement, on définit la densité  $n(\vec{r})$  comme étant une somme des densités pour les deux orientations de spin,

$$n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (1.47)$$

Ensuite, il faut définir la magnétisation ( $\mu_0$  est le magnéton de Bohr  $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ )

$$m(\vec{r}) = \mu_0(n_\uparrow(\vec{r}) - n_\downarrow(\vec{r})). \quad (1.48)$$

En prenant compte de la nouvelle définition de la densité électronique, le théorème de Hohenberg et Kohn demeure valide. En effet, l'état de plus basse énergie peut être déterminé par la densité et la magnétisation. Plus simplement, on voit que  $n_\uparrow$  et  $n_\downarrow$ , deviennent les variables décrivant le système atomique et donc que  $n(\vec{r}, \sigma)$ , qui contient ces deux composantes, remplace la densité  $n(\vec{r})$ . En définitive, le théorème de Hohenberg et Kohn pour la SDFT stipule que pour l'état fondamental, la densité des spins *up* et *down* ( $n_\uparrow$  et  $n_\downarrow$ ) permet de décrire les propriétés du système. En outre, une fonctionnelle universelle de la densité  $n(\vec{r}, \sigma)$  où  $\sigma = \pm \frac{\hbar}{2}$  représente le spin électronique, peut être définie pour l'énergie du système

$$E = E[n(\vec{r}), m(\vec{r})] = E[n(\vec{r}, \sigma)] \quad (1.49)$$

et en minimisant l'énergie en fonction des composantes  $n_\uparrow$  et  $n_\downarrow$ , on obtient l'énergie de l'état fondamental.

Il est à noter, cependant, qu'en absence d'un champ externe appliqué, l'état d'énergie minimale est dégénéré puisque l'inversion de  $n_\uparrow$  et  $n_\downarrow$  est aussi un état fondamental, ce qui diffère de la version sans spin des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Pour le formalisme de Hohenberg et Kohn, la même approche doit être utilisée afin de tenir compte de la polarisation de spin. Maintenant, comme pour la densité, les fonctions d'onde doivent contenir un indice pour le spin pour tenir compte qu'une orbitale peut contenir deux électrons de spin opposé (selon le principe d'exclusion de Pauli pour les fermions). Le résultat final est de la même forme qu'auparavant, sauf pour les indices de spin

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{KS}^\sigma(\vec{r}) \right) \psi_{i\sigma}^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_{i\sigma}^{KS} \psi_{i\sigma}^{KS}(\vec{r}). \quad (1.50)$$

Le potentiel de Kohn-Sham prend alors la forme

$$V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}^{\sigma} + V_{\text{Hartree}} + V_{XC}^{\sigma}, \quad (1.51)$$

étant donné que le potentiel de Hartree ne dépend que de la densité totale aux points  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$ . Les seules modifications importantes sont dans l'énergie d'échange et l'énergie cinétique. Pour celles-ci, on remarque que

$$T_s[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = T_s[n_{\uparrow}] + T_s[n_{\downarrow}] = T_s[n_{\uparrow}, 0] + T_s[0, n_{\downarrow}]. \quad (1.52)$$

Pour un système non polarisé, il y a autant d'électrons dans les deux spins

$$T_s[n] = T_s\left[\frac{n}{2}, \frac{n}{2}\right] = 2T_s\left[\frac{n}{2}, 0\right]. \quad (1.53)$$

Avec la dernière relation, on peut donc écrire

$$T_s[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \frac{1}{2}T_s[2n_{\uparrow}] + \frac{1}{2}T_s[2n_{\downarrow}]. \quad (1.54)$$

De manière analogue on obtient pour l'énergie d'échange

$$E_X[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \frac{1}{2}E_X[2n_{\uparrow}] + \frac{1}{2}E_X[2n_{\downarrow}]. \quad (1.55)$$

Pour l'énergie de corrélation, il n'y a pas d'équation d'échelonnage simple, puisque des électrons de différents spins se repoussent par l'interaction coulombienne, ce qui contribue à l'énergie de corrélation. Contrairement au potentiel de Hartree, le terme de corrélation n'est pas linéaire avec la densité électronique.

Donc l'ajout du spin dans le formalisme de Kohn-Sham est assez simple et ne change pas les conclusions. De plus, lors de calculs de matériaux antiferroaimants, il n'est pas nécessaire de calculer la densité électronique pour les deux orientations de spin. En effet, étant donné que les spins *up* et *down* doivent être positionnés de manière symétrique, l'un par rapport à l'autre, on peut déduire la densité d'une des orientations de spin en connaissant la densité de l'autre orientation. *De facto*, on peut obtenir la densité de  $n_{\downarrow}$  simplement en connaissant  $n_{\uparrow}$ . Ceci sera utilisé plus tard lors de calculs sur des cuprates.

## 1.5 L'approximation de la densité locale

Dans le but de pouvoir calculer les propriétés d'un matériau, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été dérivés. Ensuite, le formalisme de Kohn-Sham a rendu possible l'application de ce dernier. Cependant, pour pouvoir utiliser le formalisme de Kohn-Sham, il faut définir le terme d'échange-corrélation. Plusieurs approches ont été utilisées afin de définir le potentiel d'échange-corrélation. L'approximation de la densité locale (LDA, ou LSDA si on inclut la possibilité de polarisation en spin), propose d'estimer la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron ( $\epsilon_{XC}([n], \vec{r})$ ) à chaque point par celle d'un gaz d'électrons homogène ayant la même densité

$$E_{XC}^{LDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})). \quad (1.56)$$

De plus, comme le nom de ce terme l'indique, l'énergie d'échange-corrélation peut être séparée en deux termes, un pour l'échange et l'autre pour la corrélation. Cette nomenclature provient de la méthode de Hartree-Fock. Dans celle-ci, dû aux propriétés des déterminants de Slater, on obtient le terme

$$E_X = -\frac{e^2}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij}^N \int d^3r d^3r' \frac{\phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.57)$$

Ce terme ressemble beaucoup au terme de Hartree, avec les indices de deux fonctions d'onde inversés. On peut simplifier la dernière équation en utilisant la matrice densité

$$\rho(\vec{r}\sigma, \vec{r}'\sigma) = \sum_{j=1}^{N\sigma} \psi_{j\sigma}^{*KS}(\vec{r}') \psi_{j\sigma}^{KS}(\vec{r}). \quad (1.58)$$

On remarque que pour  $r = r'$ , on retrouve la densité électronique  $n_{\sigma}(\vec{r})$ . Avec cette nouvelle variable, on peut réécrire l'échange

$$E_X = -\frac{e^2}{2} \sum_{\sigma} \int d^3r d^3r' \frac{|\rho(\vec{r}\sigma, \vec{r}'\sigma)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.59)$$

De plus, l'énergie de corrélation est définie par la méthode de Hartree-Fock comme étant

tout ce qui n'est pas contenu dans l'énergie de Hatree-Fock, donc

$$E_C = E_{\text{exacte}} - E_{HF}. \quad (1.60)$$

Pour le système d'électrons homogène, comme il sera démontré ci-dessous, on peut calculer analytiquement le terme d'échange. Le gaz d'électrons uniforme représente un système dans lequel la densité électronique  $n_{\text{hom}}$  est constante sur tout l'espace. Ceci implique donc un nombre infini d'électrons, si on intègre cette densité sur l'ensemble de l'espace et donc une charge infiniment négative. Pour contrebalancer cela, on suppose un environnement positif lui aussi homogène sur tout l'espace. Pour utiliser ce système comme système auxiliaire dans le formalisme de Kohn-Sham, on doit obligatoirement considérer le potentiel de Kohn-Sham comme étant constant sur tout l'espace. Pour simplifier les équations, puisque le potentiel  $V_{KS}(\vec{r})$ , selon Hohenberg et Kohn, est défini à une constante près, on peut poser que celui-ci est nulle ( $V_{KS}(\vec{r}) = Cte = 0$ ). Aussi, nous pouvons, sans perdre de généralité imposer des conditions aux frontières périodiques pour un volume  $\mathcal{V}$ . Dans ce cas, les fonctions d'ondes des électrons sont celles d'électrons libres, des ondes planes  $\psi^{KS}(\vec{r}) = \frac{\exp^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}}$  avec une énergie  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ . De ce fait, on peut décrire les états électroniques par la valeur  $k$ , c.-à-d. leur quantité de mouvement, pour  $k$  de 0 à  $k_F$  (le niveau de Fermi dont l'énergie est  $\varepsilon_F$  est le dernier niveau occupé par les  $N$  électrons du système). Finalement, avec les paramètres décrits précédemment, la matrice densité prend la forme où les sommes sur les états a été remplacée par une somme sur

les  $k$  (la somme devient une intégrale si on suppose  $\mathcal{V} \rightarrow \infty$ )

$$\begin{aligned}
\rho(\vec{r}\sigma, \vec{r}' = \vec{r} + \vec{u}\sigma) &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{k=0}^{k_F} \exp^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{u})} \exp^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\
&= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{k=0}^{k_F} \exp^{-i\vec{k}\cdot\vec{u}} \\
&= \frac{1}{\mathcal{V}} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{k_F} \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \exp^{-i\vec{k}\cdot\vec{u}} k^2 \sin\theta dk \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \exp^{-iku \cos\theta} \sin\theta d\theta \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_0^\pi \exp^{-iku \cos\theta} \sin\theta d\theta \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \left[ \frac{\exp^{iku}}{iku} - \frac{\exp^{-iku}}{iku} \right] \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk k^2 2 \frac{\sin ku}{ku} \\
&= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \frac{\sin ku}{ku} \\
&= \frac{1}{2\pi^2} \left[ \frac{-k \cos ku}{u^2} \Big|_0^{k_F} + \int_0^{k_F} \frac{\cos ku}{u^2} dk \right] \\
&= \frac{k_F^3 \sin k_F u - k_F u \cos k_F u}{2\pi^2 (k_F u)^3}. \tag{1.61}
\end{aligned}$$

Premièrement, on obtient  $\rho(\vec{r}\sigma, \vec{r}' = \vec{r} + \vec{u}\sigma) = \rho(\vec{u})$ . De ce dernier résultat, il découle que l'énergie d'échange pour le gaz homogène d'électron est

$$E_X = \frac{e^2}{2} \sum_{\sigma} \int d^3r d^3r' \frac{\left| \frac{k_F^3 \sin k_F u - k_F u \cos k_F u}{(k_F u)^3} \right|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \tag{1.62}$$

On remarque que la seule dépendance de  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  dans la précédente équation est contenue dans le terme  $|\vec{r} - \vec{r}'|$ . Donc, on peut faire un changement de variable  $\vec{r} - \vec{r}' = \vec{u}$  et  $\vec{v} = \vec{r}'$ .

Le Jacobien de transformation pour ces nouvelles variables est 1. On obtient alors

$$\begin{aligned}
E_X &= -\frac{e^2}{2} \sum_{\sigma} \int d^3v \int d^3u \frac{\left| \frac{k_F^3 \sin k_F u - k_F u \cos k_F u}{(k_F u)^3} \right|^2}{|\vec{u}|} \\
&= -\frac{e^2 \mathcal{V}}{2} \sum_{\sigma} \int d^3u \frac{\left| \frac{k_F^3 \sin k_F u - k_F u \cos k_F u}{(k_F u)^3} \right|^2}{|\vec{u}|} \\
&= -\frac{e^2 \mathcal{V}}{2} \sum_{\sigma} \int 4\pi du u^2 \frac{\left| \frac{k_F^3 \sin k_F u - k_F u \cos k_F u}{(k_F u)^3} \right|^2}{|\vec{u}|} \\
&= -e^2 2\pi \mathcal{V} \sum_{\sigma} \int du u \left| \frac{k_F^3 \sin k_F u - k_F u \cos k_F u}{(k_F u)^3} \right|^2 \\
&= -e^2 2\pi \mathcal{V} \sum_{\sigma} \frac{k_F^6}{4\pi^4} \frac{1}{4k_F^2} \\
&= -\sum_{\sigma} \frac{e^2 k_F^4 \mathcal{V}}{8\pi^3}. \tag{1.63}
\end{aligned}$$

Ensuite, on obtient l'énergie d'échange par électron pour le gaz d'électrons homogène (la somme sur les spins donne un facteur 2 au dernier résultat (étant donné que la densité est une constante,  $\frac{\mathcal{V}}{N} = n$  )

$$\begin{aligned}
\frac{E_X}{N} = \varepsilon_X &= -\frac{e^2 k_F^4}{4\pi^3} \frac{\mathcal{V}}{N} \\
&= -\frac{e^2 k_F^4}{4\pi^3} \frac{1}{n}. \tag{1.64}
\end{aligned}$$

En exprimant le vecteur de Fermi en fonction de la densité ( $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$  dans ce cas-ci [11])

$$\varepsilon_X[n] = -\frac{3e^2}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}. \tag{1.65}$$

Maintenant, pour l'énergie de corrélation, aucune expression analytique ne peut être dérivée pour celle-ci. Dans les faits, l'énergie de corrélation pour le système d'électrons homogène est basée sur une paramétrisation de calculs Monte-Carlo quantiques (QMC).

Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées au fil des ans [12–14]. La plupart des fonctionnelles contemporaines sont basées sur les données de Ceperley et Alder [15].

En récapitulation, l’approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT), plus particulièrement l’approximation de la densité locale(LDA), est de séparer le problème d’un système d’électrons interagissant en deux plus simples problèmes. Premièrement, par les équations de Kohn-Sham, une partie du problème à N corps est traitée par le système d’électrons non-interagissant. De celui-ci, la densité du système est calculée. L’autre partie, l’échange-corrélation, est calculée à partir du système homogène d’électrons.

La LDA est une fonctionnelle où l’énergie d’échange-corrélation est approximée localement. Elle est donc exacte pour le système à densité constante. Aussi, pour des systèmes dans lesquels la densité varie lentement spatialement, par exemple les métaux simples, cette méthode représente une bonne alternative pour le calcul des propriétés électroniques. Cependant, lorsque le postulat de localité n’est pas respecté, la précision des résultats obtenus devrait être moindre. Étonnamment, cette fonctionnelle réussit à prédire les propriétés de matériaux qui diffèrent du gaz d’électrons homogène. On peut en partie expliquer ceci par l’annulation de deux erreurs dans la LDA. Afin d’expliquer cette particularité de la LDA, il est adéquat d’introduire une nouvelle variable, le trou d’échange-corrélation

$$n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_{\sigma} \frac{|\rho(\vec{r}'\sigma, \vec{r}\sigma)|^2}{n(\vec{r})} = n_X + n_C. \quad (1.66)$$

Le trou d’échange-corrélation représente la réduction de probabilité de présence d’un électron à  $\vec{r}$  si un autre se trouve à  $\vec{r}'$ . Ceci vient du fait que tant l’échange que la corrélation tendent à éloigner les électrons les uns des autres.

La probabilité de trouver un électron à un point  $\vec{r}$  dans un volume  $d^3r$  si un électron se trouve a un point  $\vec{r}'$  dans un volume  $d^3r'$  est donné par la matrice densité à deux électrons  $\rho_2(\vec{r}', \vec{r})d^3rd^3r'$  :

$$\rho_2(\vec{r}', \vec{r}) \equiv N(N-1) \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N |\Psi(\vec{r}'\sigma_1, \vec{r}\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)|^2. \quad (1.67)$$

Remarquons que (avec l'aide de (1.3))

$$\frac{1}{N-1} \int \rho_2(\vec{r}', \vec{r}) d^3 r = n(\vec{r}'). \quad (1.68)$$

Une autre manière d'écrire cette probabilité simultanée de trouver deux électrons à deux points de l'espace différents est d'utiliser la définition de la densité, c.-à-d. la probabilité de trouver un électron au point  $\vec{r}$  dans un volume  $d^3 r$  ( $d^3 r n(\vec{r})$ ). De ce fait, pour exprimer  $\rho_2(\vec{r}', \vec{r})$  en fonction de la densité, il faut définir la densité électronique conditionnelle au point  $\vec{r}'$  considérant la présence d'un autre électron au point  $\vec{r}$  ( $n_2(\vec{r}, \vec{r}')$ )

$$\rho_2(\vec{r}', \vec{r}) = n(\vec{r}) n_2(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (1.69)$$

En se basant sur (1.4), on peut écrire

$$\int d^3 r' n_2(\vec{r}, \vec{r}') = N - 1. \quad (1.70)$$

On voit alors que  $n_2$  tient compte de tous les électrons du système qui sont susceptibles d'interagir avec  $\vec{r}$ . Maintenant, si les deux électrons aux points  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  étaient indépendants l'un de l'autre, la probabilité  $n_2$  serait simplement  $n(\vec{r}')$ . Cependant, dans les systèmes d'électrons interagissant, l'échange et la corrélation complexifient cette probabilité conditionnelle. En effet, comme mentionné précédemment, le trou d'échange-corrélation tend à éloigner les électrons les uns des autres, autrement dit, diminue la probabilité de trouver deux électrons près l'un de l'autre. Donc, on obtient

$$n_2(\vec{r}', \vec{r}) = n(\vec{r}') + n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (1.71)$$

Avec ce résultat et (1.70), on constate que le trou d'échange-corrélation obéit à une règle de sommation

$$\int d^3 r' n_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = -1. \quad (1.72)$$

On peut montrer que cette règle de sommation théorique s'applique pour la LDA.

Ceci provient du fait que même si la LDA se base sur un hamiltonien différent du vrai système, le trou d'échange-corrélation est quand même exact pour un hamiltonien quelconque qui est régi par des règles de sommation. Le fait que le trou d'échange-corrélation LDA respecte cette règle de sommation garantit systématiquement que l'erreur intégrée provenant du trou d'échange est compensée par celle du trou de corrélation.

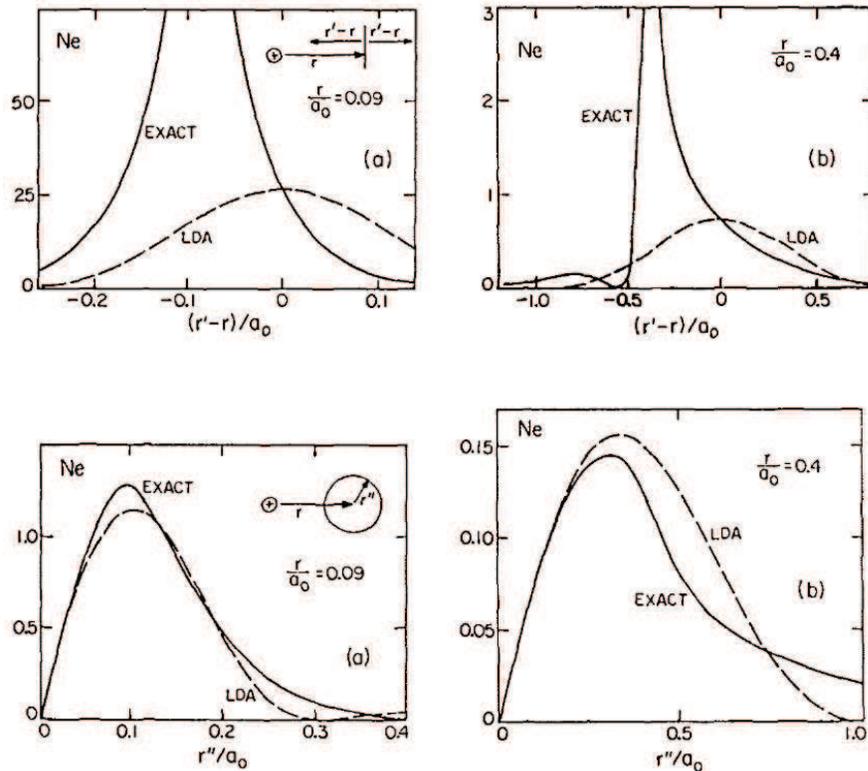


Figure 1.2 – *Haut* : Trou d'échange-corrélation pour l'atome de néon. *Bas* Trou d'échange-corrélation moyenné sur une sphère pour l'atome de néon. A gauche on trouve les résultats pour une distance de  $0.09 a_0$  du centre de l'atome et à droite ceux pour un rayon de  $0.04 a_0$ . On voit que la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation est beaucoup plus près de la réponse exacte, comparé au trou d'échange-corrélation. Les lignes pleines désignent le résultat exact et celles pointillées les résultats de l'approximation locale de la densité (pris de Gunnarsson, Jonson et Lundqvist [16])

De plus, comme une étude de Gunnarsson, Jonson et Lundqvist [16] l'a démontrée pour certains atomes, Fig. 1.2, bien que la forme du trou d'échange-corrélation pour la LDA ne ressemble pas à celle du vrai système, le fait que la moyenne sphérique de  $n_{XC}^{LDA}$  décrive assez bien la solution exacte est suffisant pour garantir un résultat acceptable.

Toutefois, bien que cette fonctionnelle donne de bons résultats pour une grande gamme de matériaux (parfois dû à l'annulation d'erreur dans l'échange-corrélation comme discutée plus haut), certaines lacunes de la fonctionnelle peuvent aussi être identifiées. Notamment, un des problèmes de la LDA est l'autointeraction. Dans la méthode de Hartree-Fock, le terme d'interaction entre électrons donne lieu à deux termes, le terme de Hartree qui calcule la répulsion coulombienne d'une densité électronique à un point  $\vec{r}$  et cette même densité au point  $\vec{r}'$  et le terme d'échange. Le terme de Hartree calcule cependant l'interaction d'un électron avec lui-même, l'autointeraction. Cette valeur est néanmoins annulée par le terme d'échange qui calcule aussi l'autointeraction, mais avec un signe opposé. *De facto*, pour la LDA, puisque celle-ci ne contient pas explicitement le terme d'échange non-local, seule une partie de l'interaction propre du terme de Hartree est annulée par l'échange local LDA. Pour pallier à cela, certaines fonctionnelles intègrent maintenant une partie d'échange exact dans le terme d'échange-corrélation.

Dans l'optique d'améliorer la fonctionnelle LDA, plusieurs alternatives furent proposées pour tenir compte de l'inhomogénéité des densités électroniques des matériaux. En effet, plusieurs fonctionnelles ont ajouté des dépendances du gradient de la densité dans l'énergie d'échange-corrélation [17]. Parmi celles-ci, celles qui ont démontré le plus de gain par rapport à la LDA sont les fonctionnelles basées sur l'approximation du gradient généralisée (GGA) [18, 19]. Dans ces fonctionnelles, l'énergie d'échange-corrélation est généralement exprimée sous la forme

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n, |\vec{\nabla}n|, \dots) \quad (1.73)$$

$$= \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}(n) F_{XC}(n, |\vec{\nabla}n|, \dots). \quad (1.74)$$

où  $F_{XC}$  est une fonction sans dimension qui peut être divisée en deux termes d'échange et de corrélation. Pour une fonctionnelle avec spins polarisés, il faudrait explicitement mettre la dépendance aux deux densités  $n_{\sigma}(\vec{r})$  et aux deux gradients de densité  $|\vec{\nabla}n_{\sigma}(\vec{r})|$ . On remarque que l'expression pour l'échange et la corrélation LDA est utilisée dans les GGA, mais pondérée par un facteur  $F_{XC}$ . Contrairement aux différentes LDA qui étaient simplement différentes paramétrisations du même système, les GGA peuvent différer

grandement les unes des autres, par le choix de  $F_{XC}$ .

Les résultats qui seront discutés dans les chapitres suivants, aucune fonctionnelle GGA autre que celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [19] a été utilisée. Dans celle-ci l'énergie d'échange est donnée par

$$E_X^{PBE}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_X^{LDA}(n) F_X^{PBE}(n, |\vec{\nabla}n|, \dots), \quad (1.75)$$

où le facteur d'échange PBE est

$$F_X^{PBE}(n, |\vec{\nabla}n|, \dots) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad s = \frac{|\vec{\nabla}n|}{2n(3\pi^2n)^{\frac{1}{3}}}. \quad (1.76)$$

Dans la dernière expression,  $\mu$  et  $\kappa$  sont des constantes déterminées par la théorie. Il est à noter que la relation d'échelle pour les spins doit être appliquée pour une fonctionnelle PBE avec spins polarisés.

La partie corrélation de l'énergie est exprimée pour la PBE par

$$E_C^{PBE}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \left( \varepsilon_C^{LDA}(n_\uparrow, n_\downarrow) + H(n_\uparrow, n_\downarrow, \vec{\nabla}n_\uparrow, \vec{\nabla}n_\downarrow) \right). \quad (1.77)$$

Le terme  $H$  dans l'énergie de corrélation représente la correction due à l'ajout du gradient dans la fonctionnelle comparée à la LDA. Bien entendu, si la densité est constante,  $H$  est nul, reflétant le fait que le gradient de la densité est nul lui aussi.

Comparés aux calculs utilisant la fonctionnelle LDA, ceux avec la GGA ne sont pas vraiment plus coûteux en ressource informatique. En effet, seul le potentiel d'échange-corrélation ( $V_{XC}$ ) qui dépend maintenant du gradient de la densité ajoute un terme dans l'expression de l'énergie totale puisque

$$V_{XC} = \varepsilon_{XC} + n \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta n} - \vec{\nabla} \cdot \left( n \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta \vec{\nabla}n} \right). \quad (1.78)$$

En définitive, les fonctionnelles GGA tiennent compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Elles représentent donc une avancée par rapport à l'approximation de la densité locale. En général, les résultats obtenus par une GGA devraient être plus près de la réalité que ceux obtenus par une fonctionnelle LDA, si on ne tient pas compte de

l'annulation d'erreur dans celle-ci.

## 1.6 Le Modèle de Hubbard

Bien que la fonctionnelle PBE décrive différemment l'échange-corrélation comparée à la LDA et tienne compte de l'inhomogénéité de la densité électronique par un terme additionnel de gradient de la densité, celle-ci est une approximation de la fonctionnelle universelle. Théoriquement, cette fonctionnelle devrait être capable de simuler tous les systèmes correctement. Par contre, les fonctionnelles LDA et GGA ont des limites. En effet, celles-ci ne peuvent pas rendre compte de la grande interaction de répulsion coulombienne dans les orbitales localisées  $d$  ou  $f$  de certains matériaux. Pour ces matériaux, l'énergie de corrélation est approximativement du même ordre de grandeur que l'énergie de Hartree ou l'énergie cinétique. L'énergie d'échange-corrélation représentant environ 10 % de l'énergie totale pour la LDA et GGA, ces fonctionnelles ne peuvent pas décrire ces systèmes correctement.

Pour remédier à ce problème, il est alors nécessaire d'ajouter un autre terme dans l'énergie d'échange-corrélation. À l'instar de la GGA comparée à la LDA, il est possible de tenir compte de la forte répulsion coulombienne entre deux électrons en ajoutant un terme de Hubbard dans la fonctionnelle. L'hamiltonien de Hubbard est une représentation particulière de l'hamiltonien d'interaction coulombienne à deux corps pour des états centrés sur des sites (orbitales) précis.

L'hamiltonien d'interaction coulombienne à deux corps est donné par la formule suivante. Les indices en lettre grec symboliseront le spin des électrons à un certain site.

$$H_2 = \int d^3r \int d^3r' \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} \frac{1}{2} V(\vec{r} - \vec{r}') \psi_\alpha^\dagger(\vec{r}) \psi_\beta^\dagger(\vec{r}') \psi_\gamma(\vec{r}') \psi_\lambda(\vec{r}). \quad (1.79)$$

On peut alors l'exprimer dans une base localisée  $\phi(\vec{r} - \vec{R}_i)$  (centrée autour de  $R_i$ ) selon

$$\psi_\sigma(\vec{r}) = \sum_i \phi(\vec{r} - \vec{R}_i) c_{i,\sigma}, \quad \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) = \sum_i \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) c_{i,\sigma}^\dagger. \quad (1.80)$$

Dans la dernière équation, nous avons supposé, afin de simplifier les équations qu'il n'y

a qu'une orbitale par site. Ce qui donne

$$H_2 = \sum_{\substack{ijkl \\ \alpha\beta\gamma\lambda}} \frac{1}{2} V_{ijkl} c_{i,\alpha}^\dagger c_{j,\beta}^\dagger c_{k,\gamma} c_{l,\lambda}, \quad (1.81)$$

où  $c_i$  et  $c_i^\dagger$  sont respectivement des opérateurs d'annihilation et de création d'un électron dans l'état  $\phi(\vec{r} - \vec{R}_i)$  et l'élément de matrice  $V_{ijkl}$  est

$$V_{ijkl} = \int d^3r d^3r' \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi^*(\vec{r}' - \vec{R}_j) \phi(\vec{r}' - \vec{R}_k). \quad (1.82)$$

Pour une base localisée, le terme dominant est celui où les quatre fonctions d'onde sont centrées autour du même site. Néanmoins, les électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état. Pour pallier à cela, il faut que ces deux particules aient des spins différents. De cette façon, ils peuvent occuper le même état spatial sans violer le principe d'exclusion de Pauli. On obtient alors l'hamiltonien suivant

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{i\alpha\beta} U c_{i,\alpha}^\dagger c_{i,\beta}^\dagger c_{i,\beta} c_{i,\alpha} \quad (1.83)$$

où

$$\begin{aligned} V_{ijkl} &= \int d^3r d^3r' \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi(\vec{r} - \vec{R}_i) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi^*(\vec{r}' - \vec{R}_i) \phi(\vec{r}' - \vec{R}_i) \\ &= \int d^3r d^3r' |\phi(\vec{r} - \vec{R}_i)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi(\vec{r}' - \vec{R}_i)|^2 \\ &\equiv U \end{aligned} \quad (1.84)$$

On note que si  $\alpha = \beta \equiv \sigma$  l'opérateur de destruction appliqué deux fois sur une fonction d'onde donnera invariablement zéro à cause du principe d'exclusion de Pauli. Ceci permet d'éliminer une somme dans l'hamiltonien et de réécrire celui-ci en fonction de  $\sigma$  seulement

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,-\sigma}^\dagger c_{i,-\sigma} c_{i,\sigma}. \quad (1.85)$$

On reconnaît dans l'hamiltonien précédent l'expression de l'opérateur nombre  $n_{i\sigma} = c_{i,-\sigma}^\dagger c_{i,-\sigma}$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}. \quad (1.86)$$

Finalement, en exprimant explicitement les termes de la somme sur  $\sigma$ , on obtient l'hamiltonien de Hubbard :

$$H_{\text{Hubbard}} = \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (1.87)$$

Pris seul, le terme de Hubbard présente une énergie fondamentale  $2^{N_{\text{site}}}$  fois dégénérée avec un seul électron par site et cette énergie de l'état fondamental est nulle puisqu'un des deux opérateurs de nombre donne zéro sur la fonction d'onde. On voit alors que de mettre deux électrons sur un même site augmente de  $U$  la valeur de l'énergie totale du système.

Pour un système ayant plus d'une orbitale par centre, par exemple des orbitales atomiques  $d$  ou  $f$  qui sont respectivement dégénérées 5 et 7 fois, le développement précédent ne peut pas être directement appliqué. En effet, le nouveau paramètre  $m$  qui est le moment angulaire de l'électron complexifie l'hamiltonien. Maintenant le facteur de répulsion coulombienne  $U$  peut dépendre du moment angulaire des électrons ( $m$ ).

Un autre problème de l'approche précédente est le fait que (1.87) est seulement valide pour des orbitales localisées, par exemple des fonctions de Wannier. De ce fait, les résultats obtenus par une fonctionnelle basée sur (1.87) seraient dépendants de la base choisie pour représenter les fonctions d'onde. Cependant, en principe, les résultats ne devraient pas être influencés par le choix de la base. Donc, dans le but de définir une fonctionnelle indépendante de la base, il faut repartir de l'hamiltonien à deux corps sans imposer de condition particulière sur les fonctions d'ondes. Les indices  $ijkl$  sont maintenant remplacés par le moment angulaire pour une certaine orbitale  $l$  d'un atome précis

$$H_2 = \sum_{\substack{mm'm''m''' \\ \sigma\sigma'}} \frac{1}{2} V_{mm'm''m'''} c_{m,\sigma}^\dagger c_{m'',\sigma'}^\dagger c_{m''',\sigma'} c_{m',\sigma}. \quad (1.88)$$

Pour simplifier cette équation, il est possible de diviser en différents termes l'hamiltonien à deux corps. Pour le cas où les spins sont égaux ( $\sigma = \sigma'$ ), on obtient

$$\sum_{\substack{mm'm''m''' \\ \sigma}} \frac{1}{2} V_{mm'm''m'''} c_{m,\sigma}^\dagger c_{m'',\sigma}^\dagger c_{m''',\sigma} c_{m',\sigma}. \quad (1.89)$$

Dans cette équation, plusieurs interactions sont traitées. En effet par le théorème de Wick, on peut séparer en plusieurs termes cette expression. Premièrement, il peut y avoir destruction dans une même orbitale d'un électron de moment angulaire  $m'$  et création à  $m$  accompagné par une destruction à  $m'''$  et création à  $m''$ . Deuxièmement, il peut y avoir destruction à  $m'$  et création à  $m''$  ainsi que destruction à  $m'''$  et création à  $m$ . Cette dernière interaction, puisqu'elle contient une seule permutation d'opérateur fermionique, porte un signe négatif pour tenir compte de l'antisymétrisation de la fonction d'onde des électrons. Ce terme négatif correspond à l'échange dans le modèle de Hartree-Fock. En utilisant le théorème de Wick, on exprime alors les termes discutés précédemment en fonction des opérateurs de matrice densité ( $\rho_{mm'} = c_{m,\sigma}^\dagger c_{m',\sigma}$ )

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{mm'm''m''' \\ \sigma}} \frac{1}{2} V_{mm'm''m'''} c_{m,\sigma}^\dagger c_{m'',\sigma}^\dagger c_{m''',\sigma} c_{m',\sigma} \\ &= \sum_{\substack{mm'm''m''' \\ \sigma}} \left[ \frac{1}{2} V_{mm'm''m'''} \rho_{mm'}^\sigma \rho_{m''m'''}^\sigma - \frac{1}{2} V_{mm''m'm'} \rho_{mm''}^\sigma \rho_{m'm'}^\sigma \right]. \end{aligned} \quad (1.90)$$

Pour bien différencier les éléments de matrice dont les indices indiquent quel phénomène est en cause, il est utile d'avoir recours à la notation de Dirac

$$V_{mm'm''m'''} = \int d^3r d^3r' \phi_m^*(\vec{r}) \phi_{m'}(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{r}') \phi_{m''}(\vec{r}')^* \phi_{m'''}(\vec{r}') = \langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | m' m''' \rangle. \quad (1.91)$$

Dans (1.90), on peut simplifier l'expression en remplaçant dans le deuxième terme

$m'''$  par  $m'$  ce qui donne des opérateurs identiques pour les deux termes. Par contre, l'élément de matrice diffère pour ces deux termes. Donc, pour le cas où les spins sont égaux, l'hamiltonien devient

$$= \frac{1}{2} \sum_{mm'm''m'''}_{\sigma} \left[ (\langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | m' m''' \rangle - \langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | m''' m' \rangle) \rho_{mm'}^{\sigma} \rho_{m''m'''}^{\sigma} \right]. \quad (1.92)$$

L'autre terme possible pour l'hamiltonien à deux corps est celui où les spins sont différents, donc  $\sigma' = -\sigma$ . Puisque les spins ne sont pas les mêmes, la contraction est possible simplement entre opérateurs de même spin, ce qui donne lieu à un seul terme. En définitive, on obtient l'hamiltonien dans une base quelconque

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \frac{1}{2} \sum_{mm'm''m'''}_{\sigma} \left[ \langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | m' m''' \rangle \rho_{mm'}^{\sigma} \rho_{m''m'''}^{-\sigma} + (\langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | m' m''' \rangle - \langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | m''' m' \rangle) \rho_{mm'}^{\sigma} \rho_{m''m'''}^{\sigma} \right]. \quad (1.93)$$

## 1.7 Fonctionnelle pour les matériaux à électrons fortement corrélés : LDA+U

L'annulation partielle de l'interaction propre contenue dans le terme de Hartree par le terme d'échange-corrélation limite les possibilités de ces fonctionnelles à calculer les propriétés de composés divers. Pour les matériaux à électrons fortement corrélés, ce problème devient plus grand, puisque les états qui devraient être centrés sur des sites précis sont délocalisés sur la cellule primitive dû au terme de Hartree qui a tendance à répartir les électrons dans le cristal.

Des fonctionnelles dans lesquelles l'autointeraction est complètement annulée ont été développées et la localisation de certaines orbitales a été obtenues pour des matériaux montrant cette propriété [20]. Cependant, les résultats globaux n'étaient pas en accord avec l'expérience [21].

Une autre approche pour aller au-delà de l'approximation de la densité locale et aussi de l'ajout du gradient de la densité, est d'ajouter un terme de Hubbard dans la fonctionnelle LDA. On appelle cette fonctionnelle LDA+U [21–23]. Cette nouvelle fonctionnelle

est alors à même de calculer la forte répulsion coulombienne observée dans une foule de matériaux, tels les manganites ou les cuprates.

Sommairement, un terme de Hubbard est ajouté à la fonctionnelle LDA. Généralement, ce terme s'applique seulement pour des états potentiellement localisés comme les orbitales  $d$  ou  $f$ . Pour ne pas compter deux fois l'interaction coulombienne contenue dans le nouveau terme de Hubbard et dans la fonctionnelle LDA de base, un terme de double comptage ( $E_{dc}$ ) est aussi adjoint à la fonctionnelle. Sans ce terme, une interaction coulombienne trop forte serait évaluée par la nouvelle fonctionnelle. Les seuls inconvénients de cette approche sont l'introduction d'un paramètre ajustable,  $U$ , qui mesure l'ampleur de la répulsion entre deux électrons d'un même site et le fait que la fonctionnelle est maintenant dépendante des orbitales auxquelles sont appliquées le terme de Hubbard. De plus, pour utiliser l'hamiltonien de Hubbard standard, (1.87), une définition pour les orbitales localisées doit être postulée, afin de définir correctement les orbitales fortement corrélées. Les nouvelles implémentations de la LDA+U sont désormais indépendantes de la base utilisée pour faire le calcul. La manière de procéder est de définir une sphère autour des atomes. Si cette sphère est de diamètre assez petit, la fonction d'onde à l'intérieur de cette zone peut être décomposée en fonction des orbitales atomiques. Effectivement, pour des orbitales  $d$  ou  $f$  qui sont très localisées, il est possible de définir une sphère dans laquelle les caractères  $d$  ou  $f$  peuvent être facilement identifiés et qui sont complètement contenus dans cette sphère dû à la grande localisation de ces orbitales. Cette méthode, sans explicitement aborder le problème de l'autointeraction, permet de favoriser un état fondamental avec des orbitales localisées. En outre, un terme d'échange de type Hartree-Fock est ajouté à l'hamiltonien de la LDA lorsqu'on ajoute la partie Hubbard ce qui corrige pour les orbitales localisées une partie de l'autointeraction

$$E_{LDA+U}[\rho^\sigma(\vec{r}), n^\sigma] = E_{LDA}[n^\sigma] + E_{\text{Hubbard}}[\rho^\sigma(\vec{r})] - E_{dc}[\rho^\sigma(\vec{r})]. \quad (1.94)$$

Notons que contrairement à l'énergie LDA qui est une fonctionnelle de la densité, les termes  $E_{\text{Hubbard}}$  et  $E_{dc}$  sont fonctionnelle de la matrice de densité  $\rho^\sigma(\vec{r})$ . La DFT

standard peut être vue comme une théorie de champ moyen. Par conséquent, le terme de double comptage représente l'équivalent champ moyen de l'énergie  $E_{\text{Hubbard}}$ . Dans ce cas, la somme des produits de matrice de densité est approximée par un produit du nombre total d'électrons dans les orbitales localisées. De plus, les éléments de matrice contenus dans l'énergie  $E_{\text{Hubbard}}$  sont estimés par  $U$  et  $J$ , qui sont respectivement les paramètres de répulsion coulombienne et d'échange

$$\begin{aligned}
E_{dc} &= \frac{1}{2}U[N^\uparrow N^\downarrow + N^\downarrow N^\uparrow] + \frac{1}{2}U[N^\uparrow(N^\uparrow - 1) + N^\downarrow(N^\downarrow - 1)] - \frac{1}{2}J[N^\uparrow(N^\uparrow - 1) + N^\downarrow(N^\downarrow - 1)] \\
&= \frac{1}{2}U[(N^\uparrow + N^\downarrow)^2 - (N^\uparrow + N^\downarrow)] - \frac{1}{2}J[N^\uparrow(N^\uparrow - 1) + N^\downarrow(N^\downarrow - 1)] \\
&= \frac{1}{2}UN(N - 1) - \frac{1}{2}J[N^\uparrow(N^\uparrow - 1) + N^\downarrow(N^\downarrow - 1)].
\end{aligned} \tag{1.95}$$

En plus de changer l'énergie totale du système et de favoriser des états électroniques nécessitant le traitement de la forte corrélation électronique, l'addition des termes  $E_{\text{Hubbard}}$  et  $E_{dc}$  modifient aussi le potentiel de Kohn et Sham. En effet, si on dérive l'énergie totale (sauf le terme cinétique) par rapport à une densité  $n_{l_m}$ , de nouveaux termes sont ajoutés au potentiel  $V_{KS}$  traditionnel. Notons qu'ici,  $n_{l_m}$  est une densité qui contient un électron dans l'orbitale  $l$  et le moment angulaire  $m$  et que  $\rho_{mm}^\sigma = n_{l_m}^\sigma$  et que

$$\frac{\delta \rho_{m'm''}^{\sigma'}}{\delta n_{l_m}^\sigma} = \delta_{mm'} \delta_{mm''} \delta_{\sigma\sigma'}. \tag{1.96}$$

Avec la relation ci-dessus, on peut écrire

$$\begin{aligned}
&\frac{\delta \left( \frac{1}{2} \sum_{mm'm''m'''} \langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | m'm'''\rangle \rho_{mm'}^\sigma \rho_{m''m'''}^{-\sigma} \right)}{\delta n_{l_m}} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{m''m'''} \langle \bar{m}m'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | \bar{m}m'''\rangle \rho_{m''m'''}^{-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{mm'} \langle m\bar{m} | V(\vec{r} - \vec{r}') | m'\bar{m}\rangle \rho_{mm'}^{-\sigma} \\
&= \sum_{m''m'''} \langle \bar{m}m'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | \bar{m}m'''\rangle \rho_{m''m'''}^{-\sigma}.
\end{aligned} \tag{1.97}$$

Donc on obtient pour le potentiel LDA+U, en substituant  $\bar{m}$  par simplement par  $m$

$$\begin{aligned}
V_{KS}^{\sigma LDA+U} &= V_{KS}^{\sigma LDA} + \frac{\delta E_{\text{Hubbard}}}{\delta n_{l_m}} - \frac{\delta E_{dc}}{\delta n_{l_m}} \\
&= V_{KS}^{\sigma LDA} + \sum_{m''m'''} \left[ \langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | mm''' \rangle \rho_{m''m'''}^{-\sigma} + (\langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | mm''' \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | m''m \rangle) \rho_{m''m'''} \right] - U(n^\sigma - \frac{1}{2}) + J(n^\sigma - \frac{1}{2}).
\end{aligned} \tag{1.98}$$

Finalement, afin de déterminer les éléments de matrice d'interaction coulombienne, il est utile d'exprimer ces derniers en fonction d'harmoniques sphériques complexes et d'intégrales de Slater ( $F^k$ )[24]. On obtient alors

$$\langle mm'' | V(\vec{r} - \vec{r}') | m'm''' \rangle = \sum_{k=0}^{2l} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle F^k. \tag{1.99}$$

Cette expression somme sur toutes les valeurs de  $k$ . Cependant, dans le cas des orbitales d, seules les intégrales de Slater  $F^0$ ,  $F^2$  et  $F^4$  doivent être considérées. De plus, on peut relier ces trois intégrales de Slater aux paramètres de répulsion coulombienne et d'échange,  $U$  et  $J$ . En effet, on peut montrer que ([25, 26])

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{mm'} \langle mm' | V(\vec{r} - \vec{r}') | mm' \rangle = F^0. \tag{1.100}$$

On remarque alors que le paramètre  $U$  représente la moyenne des termes de répulsion coulombienne entre les différentes orbitales 3d d'un même site (différents  $m$ ). De manière analogue, on peut calculer la moyenne, sur les différentes orbitales 3d d'un site, du terme d'échange. Cela nous donnera, en suivant la logique de la précédente équation

$$J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m \neq m'} \langle mm' | V(\vec{r} - \vec{r}') | m'm \rangle. \tag{1.101}$$

Comme pour le paramètre  $U$ , on peut formuler  $J$  en fonction des intégrales de Slater,

$J = (F^2 + F^4)/14$ . Aussi, pour pouvoir isoler les valeurs de  $F^2$  et de  $F^4$  grâce à la dernière relation, on utilise le ratio  $F^4/F^2$  qui est constant pour les orbitales d et est évalué à 0.625. En effet, si l'on analyse les valeurs de  $F^2$  et  $F^4$  obtenues dans une étude précédente[27], on voit que le ratio des deux valeurs est pratiquement constant pour tous les ions listés. Plus précisément, il varie entre 0.62 et 0.63, donc la valeur de 0.625 est une bonne approximation pour ce rapport d'intégrales de Slater. On voit alors que, pour la fonctionnelle LDA+U, les paramètres  $U$  et  $J$  entrent dans la détermination des éléments de matrice de l'interaction coulombienne. Ces deux valeurs sont aussi utilisées dans le calcul du terme de double comptage.

Dans cette fonctionnelle l'occupation d'une orbitale localisée  $l_m$  influence grandement l'occupation des autres états  $l'_m$ . On peut donc parler de corrélation forte puisque l'état des électrons est fortement modifié par son environnement proche. On peut donc dire que comparée aux fonctionnelles LDA et GGA, la LDA+U décrit un couplage plus grand entre les électrons pour les orbitales localisées. Cette approche peut aussi être appliquée à la GGA, en particulier la PBE, ce qui donne lieu à la GGA+U. Il est toutefois discutable d'ajouter un terme de corrélation de répulsion coulombienne dans les fonctionnelles hybrides qui substituent un pourcentage de leur échange par de l'échange exact corrigeant du coup une partie de l'autointeraction, puisque le terme de double comptage devrait enlever une partie de la correction apportée par l'échange exact.

## CHAPITRE 2

### ÉTUDE SUR LES POLYMÈRES PONTÉS

Mes travaux sur les polymères ont mené à deux articles. Mon premier article [28] traitait de la variation de la largeur de bande interdite dans les polymères pontés comparée aux polymères non pontés. Le second article [29] discutait de polymères présentant des largeurs de bande interdite très petites. Ceux-ci ont été publiés respectivement dans *Chemical Physics Letters* et dans *Journal of Chemical Physics*. J'ai aussi présenté les travaux sur les variations de la bande interdite lors de la rencontre annuelle March Meeting de l'American Physical Society à Pittsburgh en 2009. Des résultats préliminaires sur le projet de polymères à petite bande interdite avaient aussi été présentés lors du 6<sup>e</sup> Colloque Franco-Québécois sur les polymères à Lille en 2005.

#### 2.1 Mise en contexte

Les polymères pontés sont des polymères dans lesquels la géométrie atomique garantit la planarité de ceux-ci. Généralement, ces polymères possèdent des largeurs de bande interdite assez petites étant donné la grande délocalisation des électrons sur tout le système qui favorise la dispersion des états électroniques. Cette valeur est très importante pour les dispositifs électroniques. Celle-ci régit la portion du spectre solaire absorbée par le donneur d'électrons et l'énergie des électrons transférée à l'accepteur d'électrons dans les cellules solaires organiques. En particulier, pour les cellules photovoltaïques, une largeur de bande interdite assez petite, entre 1.2 et 1.7 eV est optimale, compte tenu du spectre solaire ainsi que de l'énergie transférée à l'accepteur d'électrons (un dérivé de C<sub>60</sub>)(voir Fig. 2.1). Cette figure démontre qu'avec des polymères présentant des propriétés adéquates il serait possible d'obtenir une efficacité de conversion d'énergie de 10 %. En effet, dans cet article [30], les auteurs ont élaboré un modèle pour le calcul de l'efficacité d'un dispositif photovoltaïque. En résumé, la conversion énergétique pour un système avec comme accepteur d'électron le PCBM ([6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid

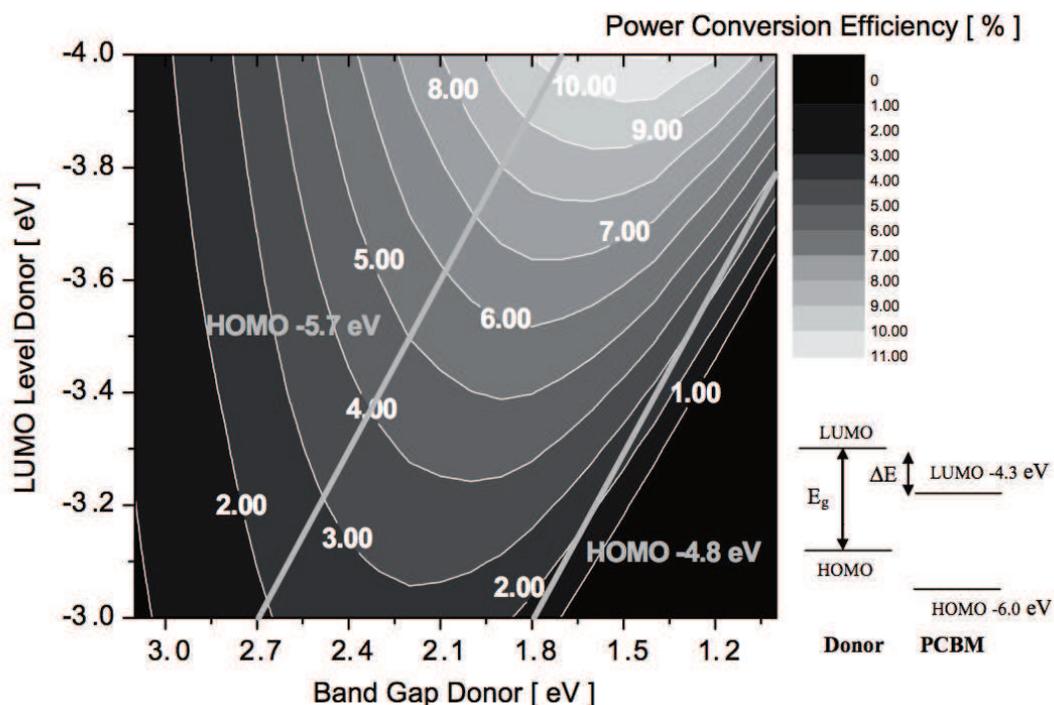


Figure 2.1 – Graphique décrivant l’efficacité quantique de conversion d’énergie solaire en énergie électronique. Le gradient de couleur représente différentes efficacités. Il est à noter que ce graphique pose le PCBM ( $C_{60}$ ) comme accepteur d’électrons. Tirée de [30]

methy1) dépend de la largeur de bande interdite et de la position énergétique du premier niveau inoccupé. Ceci provient du fait que l’on connaît les niveaux énergétiques de l’accepteur d’électrons et donc une partie du problème est alors fixée. L’alignement des bandes du polymère (le donneur d’électrons) est, par conséquent, suffisant pour déterminer l’énergie de l’électron qui sera transféré au PCBM. Bien que certaines approximations aient été prises dans cet article, cette recherche indique que la largeur de bande interdite joue un rôle important dans le design d’une cellule photovoltaïque, ainsi que le niveau de son premier état excité, deux paramètres que l’on peut obtenir par calcul *ab initio*. Bien entendu, la largeur de bande interdite étant sous-estimée par la LDA et la PBE, les résultats que l’on peut obtenir de ces fonctionnelles nous donnent une approximation de l’efficacité de conversion énergétique. Les résultats B3LYP, quant à eux, sont généralement plus près de l’expérience en ce qui a trait aux largeurs de bande interdite.

De ce fait, j’ai effectué des études sur différents polymères et copolymères afin de dé-

terminer l'impact de la planarité des composés sur les propriétés électroniques de ceux-ci. Principalement, j'ai étudié des polymères dérivés du polythiophène. Les travaux de Heeger, MacDiarmid, et Shirakawa [31] ont démontré la possibilité d'obtenir des polymères conducteurs. Notamment, dans le cas du polyacétylène, il est possible d'augmenter sa conductivité de 11 ordres de grandeur en le dopant avec des halogènes [32]. De manière analogue, le polythiophène, lorsque dopé, devient aussi un système métallique montrant des propriétés intéressantes pour la conductibilité électronique. De ce fait, il a été utilisé à plusieurs reprises pour des applications organiques. En particulier, le P3HT, un polythiophène fonctionnalisé avec une chaîne d'alkyle (chaîne de carbone) a montré des résultats pour l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en puissance électrique de l'ordre de 5 % [33], ce qui est élevée pour les cellules photovoltaïques organiques. Une des raisons pour cette réussite est l'impact des chaînes de carbone dans la structure du polythiophène. En effet, celles-ci favorisent l'alignement des polymères et une structure plus homogène de ces derniers. Cependant, la largeur de bande interdite est d'environ 2.1 eV [34] pour le polythiophène. De ce fait, pouvoir abaisser cette valeur plus près de la plage optimale pour les cellules photovoltaïques pourrait augmenter l'absorption du spectre solaire et augmenter le taux de conversion de l'énergie solaire.

Mes travaux sur la variation de la largeur de bande interdite dans les polymères pontés ont été réalisés sous la supervision de mon directeur, le professeur Michel Côté, en collaboration avec un autre étudiant du groupe de Michel Côté, Paul Boulanger et avec un professeur du département de chimie de l'Université de Montréal, Matthias Ernzerhof. Lors de mes recherches sur les polymères pontés à petite bande interdite j'ai découvert que la fonctionnelle LDA et PBE indiquaient une augmentation de la largeur de bande interdite pour le polythiophène ponté (LPT) comparée au polythiophène (PT). J'ai aussi montré que l'inverse était observée pour un dérivé du polythiophène, le polypyrrole (PPy). En effet, mes calculs montraient que la largeur de bande interdite du polypyrrole ponté (LPPy) était plus petite que celle du polypyrrole, comme il est attendu selon la simple analyse des recouvrements des orbitales  $\pi$  mentionnées précédemment. Pour confirmer ces résultats, Paul Boulanger a ensuite calculé la valeur des bandes interdites pour ces quatre polymères en utilisant un autre code se basant la DFT,

Gaussian03 dont le professeur Ernzerhof est un des développeurs. La principale raison pour cela est le fait que ce code a la possibilité d'utiliser une fonctionnelle hybride, la B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr), ce qui n'est pas le cas du programme que j'utilise (ABINIT). Cette fonctionnelle est une GGA dans laquelle 20 % d'échange exact est substitué à l'échange GGA standard.

La quantité d'échange exact dans la B3LYP a été fixée afin de donner des énergies de dissociation plus proches des expériences. La B3LYP a corroboré les résultats que j'avais précédemment obtenus avec le code Abinit pour les fonctionnelles LDA et GGA. Comme montré dans l'article, bien que la valeur de la largeur de bande interdite ait été modifiée, l'ajout de l'échange exact n'a pas modifié la tendance obtenue par la GGA.

De plus, j'ai effectué les calculs de charges atomiques, qui ont permis de mettre en lumière la différence entre les deux familles de polymères (thiophène et pyrrole).

La méthode utilisée pour calculer les charges atomiques, celle développée par Bader, consiste en la partition de la densité électronique en différentes parties associées chacune à un atome précis. Selon cette approche, la frontière entre deux bassins est définie par la surface de flux nul entre ces régions. Par conséquent, on définit les surfaces de Bader en déterminant les points critiques de la densité (voir Fig. 2.2). Chaque point critique est ensuite relié à un atome. L'intégrale de chaque bassin nous donne la charge associée à chaque atome.

Pour l'article sur les polymères à petite largeur de bande interdite, afin de réduire la bande interdite des polymères basés sur le polythiophène, j'ai calculé différents polymères pontés, en modifiant les atomes de soufre du polythiophène par des atomes de bore ou d'azote. Parmi ceux-ci, j'ai identifié deux polymères qui étaient métalliques avec la LDA et la PBE. Guillaume Dumont, un étudiant de Michel Côté, a, par la suite, fait les calculs avec Gaussian03. Plus précisément, il a effectué les calculs avec la fonctionnelle B3LYP et les calculs TDDFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps). Pour finir, des calculs GW ont été calculés par un autre étudiant de Michel Côté, Sébastien Langevin. J'ai aussi effectué quelques calculs avec Gaussian03 pour répondre aux questionnements des arbitres lors de la resoumission de cet article.

Comme il est discuté dans l'article, on voit que l'inclusion de l'échange exact per-

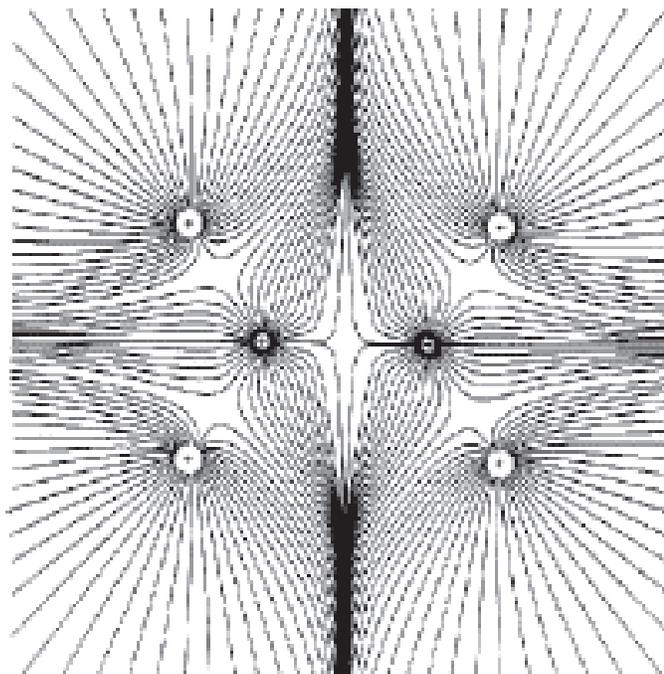


Figure 2.2 – Représentation des lignes de gradient de la densité électronique. On voit la définition de bassins d'électrons associés aux atomes. Les noyaux se trouvent aux points où convergent les lignes de gradient.

met d'ouvrir un espace dans lequel aucun état n'est possible dans la structure de bande. En général, l'échange exact tend à localiser les électrons. Elle permet même de rendre compte de la forte localisation dans les orbitales  $d$  et  $f$  [35]. Pour les polymères isolants du précédent article, avec une largeur de bande interdite de l'ordre de 2 eV, l'échange exact n'a pas modifié les conclusions tirées par la LDA ou la PBE. Ces polymères ont deux hétéroatomes identiques par cellule primitive, soient deux atomes de soufre ou d'azote, ce qui signifie que la densité électronique de ces polymères est répartie de manière symétrique sur la cellule primitive. Par contre, les polymères à petite largeur de bande interdite, le poly-(pyrrolo[3,2-b;2,3-d]borole) ponté (LPPyB) et le poly-(thiopheno[3,2-b;2,3-d]borole) ponté (LPTB), ont deux hétéroatomes différents, dont l'électronégativité est aussi très différente. Il en résulte des polymères avec des densités électroniques inhomogènes et une différence de charge marquée entre les hétéroatomes. De ce fait, l'échange exact a favorisé la localisation des électrons autour des hétéroatomes et du même coup diminué la dispersion des bandes proches du niveau de Fermi,

ce qui a ouvert la petite bande interdite pour ces deux polymères. Cette localisation des charges étant sous-estimée dans la PBE ou la LDA, les électrons étaient un peu plus délocalisés et cela entraînait le chevauchement de deux bandes au niveau de Fermi. En effet, comme on peut le voir dans l'article, la dispersion de la bande supérieure proche du niveau de Fermi est diminuée de manière importante pour le LPPyB, passant d'environ 1 eV pour les calculs LDA à environ 0.3 eV pour ceux utilisant la B3LYP. De cela, il résulte un chevauchement nul entre les deux bandes proches du niveau de Fermi et donc un composé isolant. La valeur de la largeur de la bande interdite est quant à elle déterminée par le coût en énergie cinétique plus élevé associé à la localisation des charges dans la bande supérieure. En effet, selon l'équation de l'énergie cinétique (1.29), la fonction d'onde étant localisée autour d'un point précis augmentera l'énergie totale puisque la fonction d'onde variera rapidement dans sa partie localisée. Le fait que la bande inférieure proche du niveau de Fermi ne change pratiquement pas tant pour le LPTB et le LPPyB indique que la localisation des charges autour des hétéroatomes n'a pas eu d'impact sur cette bande.

Comme le montre la Fig. 2.3, au point  $\Gamma$  et au point X, les fonctions d'onde LDA de la bande inférieure près du niveau de Fermi sont déjà assez localisées sur les hétéroatomes. Ceci implique donc que l'échange exact ne modifiera pas beaucoup la dispersion de ces bandes. Pour la bande pratiquement non occupée, on voit que la fonction d'onde au point X est délocalisée autour de l'atome d'azote, de carbone et d'hydrogène environnant. De ce fait, il est prévisible que l'échange exact ait un effet plus grand à ce point. Ceci se répercute directement dans les structures de bande B3LYP, puisque le chevauchement des deux bandes à  $\epsilon_F$  est annulé étant donné que la bande supérieure au point X monte en énergie par rapport à l'autre bande qui devient complètement occupée. L'augmentation de cette bande, due à une contribution de l'énergie cinétique plus grande est favorisée par l'occupation complète de la bande inférieure. Pour le point  $\Gamma$ , la fonction d'onde ne montre pas de poids électronique sur les hétéroatomes, ce qui devrait impliquer un impact réduit pour l'échange exact en ce point. Ceci est le cas pour le LPPyB. Par contre, pour le LPTB, la bande inoccupée au point  $\Gamma$  est poussée vers de plus hautes énergies. Cette différence peut provenir de la légère différence de forme des orbitales au point  $\Gamma$

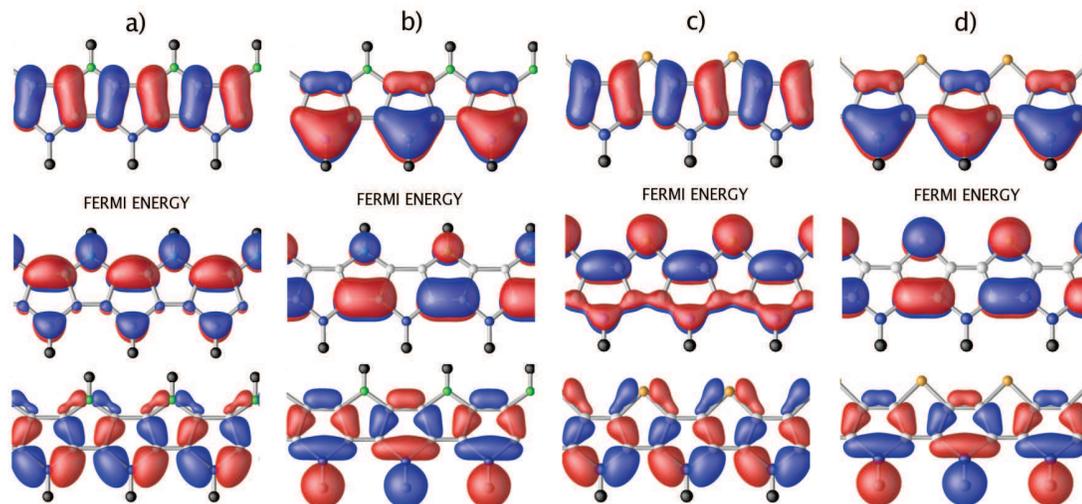


Figure 2.3 – Fonctions d’onde des polymères LPPyB et LPTB. a) Fonction d’onde du polymère LPPyB au point  $\Gamma$  b) Fonction d’onde du polymère LPPyB au point X c) Fonction d’onde du polymère LPTB au point  $\Gamma$  d) Fonction d’onde du polymère LPTB au point X

pour le LPTB comparés au LPPyB.

En définitive, l’échange exact ne change pas les tendances obtenues par la LDA ou la PBE pour les largeurs de bande interdite lorsque les polymères sont prédits comme isolants par ces fonctionnelles. Par contre, pour les systèmes métalliques en LDA ou PBE, il peut arriver que la B3LYP soit nécessaire afin de bien représenter les effets dipolaires dans la structure et ainsi modifier les propriétés électroniques.

Ci-bas se trouve le premier article sur les polymères. Pour résumer, voici la liste des contributions que j'ai apportés à l'article qui suit :

- Initiation du projet sur les polymères pontés
- Identification de la disparité entre les deux familles de polymères
- Tous les calculs avec le programme Abinit (code d'ondes planes)
- Analyse de Bader sur tous les polymères
- Rédaction, de plusieurs parties de l'article (Introduction, Méthode et la partie sur la famille du pyrrole)
- Modifications sur l'article pour répondre aux demandes des arbitres de Chemical physics letters
- Une partie de la revue de la littérature

J'ai préalablement décrit les différentes implications des auteurs dans ce projet. Toutefois, il est important de mentionner que Paul Boulanger a rédigé la section sur la famille du polythiophène ainsi que la conclusion. Aussi, Matthias Ernzerhof a collaboré à l'analyse des résultats et à la rédaction de l'article. Finalement, Michel Côté a supervisé le projet de recherche, participé à l'analyse des résultats et a contribué à la rédaction de l'article.

iž£

## 2.2 *Ab initio* study of ladder-type polymers : Polythiophene and polypyrrole

Simon Pesant<sup>1</sup>, Paul Boulanger<sup>1</sup>, Michel Côté<sup>1</sup> and Matthias Ernzerhof<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Département de Physique and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP)  
Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C  
3J7 Canada*

<sup>2</sup> *Département de chimie, Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville,  
Montréal, Québec, H3C 3J7 Canada*

An *ab initio* study of four polymers, polythiophene, polypyrrole, ladder-type polythiophene, and ladder-type polypyrrole is presented. Upon an analysis of the variation of the band gap when comparing the non-ladder and the ladder-type polymers, a discrepancy is found between the thiophene and the pyrrole polymer families. For polythiophene, the ladder-type polymer has a larger band gap than the non-ladder polymer whereas the opposite is found for the pyrrole polymers. This difference is explained in terms of the competition between the bond length alternation and the effect of the charge density distribution in the carbon backbone.

### 1. Introduction

Conjugated polymers are of considerable interest because of their intriguing electronic properties and their potential technological applications. They have many advantages compared to inorganic semiconductors such as easy processing and tunable optical gaps. Their electronic properties are mainly determined by the delocalized  $\pi$ -electrons along their carbon backbone. Polyanniline [36, 37], polypyrrole [38] and polythiophene are examples of polymers with interesting applications. In particular, polythiophene and its derivatives are used in several applications such as displays [39], surface light emitting diodes(SLED) [40] and light emitting diodes(LED) [41].

One particular class of polymers of interest are the ladder-type polymers. These have more than one bond linking the neighboring monomers together, eliminating the possible

dihedral degree of freedom. These polymers are known generally to exhibit small band gaps, due in part to their planar configurations which maximize the alignment of the  $\pi$  orbitals [42]. Moreover, these ladder-type polymers have the potential to exhibit very high intrachain mobility [43].

Oyaizu and al. [44] reported the first synthesis of the ladder-type polythiophene(**LPT**) and published details about its electronic structure that was characterized both theoretically and experimentally. The pyrrole molecule is closely related to the thiophene molecule, the sulfur atom in the latter is replaced by  $N - H$  to obtain the former. Since ladder-type polythiophene can now be synthesized, it is conceivable that ladder-type polypyrrole might also be obtained. Pyrrole polymers are isovalent to the thiophene polymers and should therefore show similar electronic properties. Ladder-type pyrrole would have the additional advantage that it could be functionalized by replacing the hydrogen bound to nitrogen in the hope of making it more soluble than ladder-type polythiophene.

This article reports a pseudopotential density-functional theory study of the electronic properties of four polymers, the polythiophene(**PT**), ladder polythiophene(**LPT**), polypyrrole(**PPy**), ladder polypyrrole (**LPPy**). The results indicate a decrease of the band gap for the ladder-type version of polypyrrole. However, the **LPT** exhibits a larger band gap compared to **PT**. The differences between these two systems are examined in detail in this article.

## 2. Computational Methods

The calculations reported are performed within the framework of Kohn-Sham density-functional theory (DFT) [3, 9] as implemented in two codes. The first is the Abinit package [45] which describes the electronic states with a plane-wave basis set in a pseudopotential formulation for periodic structures. The exchange-correlation energy was calculated both in the local density approximation(LDA) [46] and in the Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) generalized-gradient approximation [19]. The pseudopotentials were generated with the Trouiller-Martins scheme [47]. Numerical convergence of the total energy within 1 mHa/atom was reached for a plane-wave kinetic energy cutoff of 35 Ha

and a sampling of the Brillouin zone of 8 k-points on a shifted grid. The main advantage of the plane-wave basis set is that the completeness of the basis can be readily assessed by simply increasing the energy cutoff.

The second code used is the Gaussian03 [48]. This code is oriented towards molecules and represents the wave functions with gaussian basis sets. The basis used was 6-31G [48]. A convergence study was done on the basis set and it revealed that the 6-31G basis was well suited for this work. Disparities between the structural properties of polymers with the larger basis lan12dz and those of 6-31G were on the order of 0.005 Å. Within Gaussian03, periodicity in only one direction was imposed to obtain truly one isolated polymer. The exchange and correlation functionals used were again LDA and PBE to compare the results for a single polymer.

All the polymer geometries have been fully optimized. In all cases, the geometry is found to be coplanar. This geometry is consistent with the expectation of an uncharged  $\pi$ -conjugated system and with the results obtained for the oligomer versions of these polymers [49]. Although approximate exchange-correlation functionals do not reproduce the torsion potential in certain cases, the dihedral angles obtained, for instance for bithiophene, are generally in good agreement with other methods [50]. To support the result of a coplanar structure for the polymer, we calculated, using the B3LYP and PBE functionals, the torsion angles of oligothiophenes of different lengths. As the oligomers length increases, the dihedral angle decreases, as previously reported [51]. For the longest oligomer considered (10 monomers), the resulting geometry was almost planar with less than a degree between the middle monomers. Moreover, for small dihedral angles the HOMO-LUMO gap of polythiophene is not very sensitive to the actual value of the dihedral angle, ranging from 0.86eV for a planar geometry to 0.92 eV for a dihedral angle of 10 degrees with the PBE functional.

All the geometry parameters are reported in Table 2.I. As it can be seen, the bond lengths obtained with the two different functionals are very similar which implies an almost identical bond length alternation. To investigate the validity of the variation in the bond lengths computed with LDA and PBE, calculations with B3LYP [52], which includes exact exchange, were also performed. This functional is implemented in the

Gaussian03 code but not in the Abinit package. Finally, the Gaussian03 code used 96 k-points (including redundant ones) to integrate over the Brillouin zone.

As can be seen in Table 2.II, the band gaps obtained with Abinit and Gaussian for the **PPy** and **LPPy** are similar, but for the **PT** and **LPT** a small difference is noted. This variation can be explained, in part, by the different pseudopotentials used in the two simulations. Nevertheless, the band gap variations reported in Table 2.III for these polymers are comparable and differ only by 0.1 eV between the Abinit results and the Gaussian03 results.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Thiophene based polymers

The first synthesis of **LPT** was reported by Oyaizu and al. [44]. They explored the electronic structure of this polymer experimentally and by performing calculations using the semiempirical PM5 [53] method. This method includes exchange as well as correlation effects through the empirical fitting of parameters to experimental results. Within this method, the geometric structure of the **PT** is characterized by a clear bond length alternation in the carbon backbone. The bond opposite to the sulfur atom within the thiophene monomer is practically of the same length as the intermonomer bond (being only 0.011 Å shorter), whereas the other C-C bonds within the thiophene are 0.073 Å shorter. The bond alternation obtained is therefore about  $\delta r \sim 0.06$  Å for **PT**. However, in the **LPT** structure, there are only two non-equivalent C – C bonds and they are found to be roughly of the same length resulting in a bond alternation of just  $\delta r = 0.005$  Å for this polymer. All carbon atoms are equivalent in the **LPT**, whereas there are two non-equivalent carbon atoms in the **PT**.

According to Oyaizu and al. the band gap for both polymers corresponds to a direct transition at  $k=0$ . The calculated band gap for **PT** is found to be 6.45 eV while for **LPT** it is found to be 5.92 eV. They argue that the calculated band gap for the **PT** should only differ by a constant shift of the unoccupied electronic levels from the experimental values of 2.1 eV. Applying the same shift, they obtain a band gap of 1.5 - 1.6 eV for **LPT**. The

Localized Basis Set (Gaussian03)															
pol. \ func.	a(Å)			b(Å)			c(Å)			α(deg)			β(deg)		
	LDA	PBE	B3LYP	LDA	PBE	B3LYP	LDA	PBE	B3LYP	LDA	PBE	B3LYP	LDA	PBE	B3LYP
<b>PT</b>	1.40	1.42	1.42	1.39	1.40	1.38	1.41	1.43	1.43	114.6	114.9	115.0	129.7	130	129.9
<b>LPT</b>	1.40	1.41	1.41	1.40	1.41	1.39	—	—	—	113.5	113.7	113.8	—	—	—
<b>PPy</b>	1.41	1.42	1.42	1.40	1.41	1.40	1.42	1.44	1.44	107.9	108.1	108.1	131.3	131.4	131.4
<b>LPPy</b>	1.41	1.42	1.42	1.42	1.43	1.42	—	—	—	107.1	107.2	107.2	—	—	—
Plane Wave Basis Set (Abinit)															
<b>PT</b>	1.40	1.40	—	1.38	1.39	—	1.42	1.43	—	113.3	113.8	—	128.9	129.2	—
<b>LPT</b>	1.40	1.41	—	1.40	1.40	—	—	—	—	112.0	112.3	—	—	—	—
<b>PPy</b>	1.41	1.41	—	1.39	1.39	—	1.42	1.43	—	107.7	107.8	—	131.0	131.8	—
<b>LPPy</b>	1.40	1.41	—	1.41	1.42	—	—	—	—	107.1	107.0	—	—	—	—

Tableau 2.I – Calculated bond lengths of the polymers using different functionals implemented in the Gaussian03 code and the Abinit package.

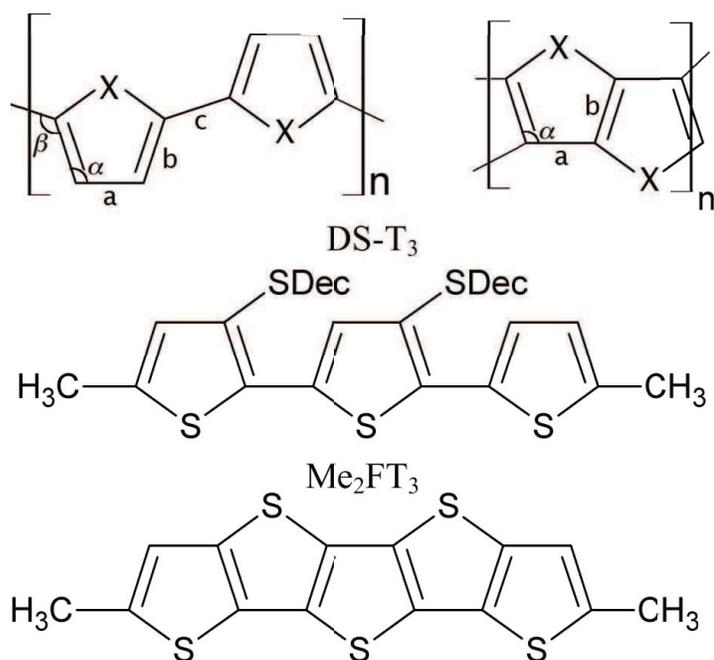


Figure 2.4 – Atomic structures of the polymers and oligomers. The first structure on the left represents the non-ladder polymers and the one on the right is for the ladder-type polymers. For the **PT** and **LPT** the atom X is sulfur and for the **PPy** and **LPPy** the X atom is nitrogen. Dec refers to the  $C_{10}H_{21}$  group.

reduction of the band gap between the two polymers is then explained using the reduced bond alternation and a tight-binding-like argument as it was done in the polyacetylene case [54]. This result is compared with experiment via UV absorption measurements, photoluminescence measurements and electrochemical properties (redox reactions) of thin films. The main difficulty of these procedures is that **LPT** is insoluble, forming an opaque film, and it cannot be easily functionalized. This means that direct measurement of the UV absorption and the photoluminescence of **LPT** in solution is not possible. Results for the oligomers and the closest soluble precursor of both polymers are presented by Oyaizu and al. and suggest a band gap reduction. The authors also report results on both non-ladder oligomers and ladder oligomers. Fig. 2.4 shows the non-ladder trimer oligothiophene(**DS-T<sub>3</sub>**) and its ladder version(**Me<sub>2</sub>FT<sub>3</sub>**). The UV absorption spectra and the photoluminescence intensity maximums are both found [44] to be red-shifted for the ladder version of the oligomer.

polymer	Abinit		Gaussian		
	LDA	PBE	LDA	PBE	B3LYP
<b>PT</b>	1.38	1.05	0.892	0.865	1.852
<b>LPT</b>	1.58	1.51	1.148	1.091	2.031
<b>PPy</b>	1.76	1.80	1.760	1.722	2.826
<b>LPPy</b>	1.61	1.55	1.680	1.644	2.595

Tableau 2.II – Calculated band gaps for different functionals of the selected polymers given in eV.

The results obtained in the present study differ from the work reviewed above. The band gap of **LPT** is found to be 0.18 to 0.33 eV larger than **PT** depending on the functional used (note that increasing the dihedral angle by 10 degrees, increases the gap by only  $\sim 0.07$  eV for PBE)(see in Tables 2.II and 2.III). The LDA band structures of these two polymers are depicted in Fig. 2.5. The band gap obtained with B3LYP is more consistent with the experimental value of 2.1 eV for **PT** [34] than the gap reported in [44]. After optimization of the structures with B3LYP (LDA), the bond length alternation is found to be  $\delta r \sim 0.04(0.03)$  Å for **PT** and  $\delta r = 0.016(0.003)$  Å for **LPT** as shown in Table 2.I. The B3LYP results show that the bond alternation is increased compared to LDA and PBE functionals. Similar observations have already been made in the case of trans-polyacetylene, thiophene based oligomers [49] and polyynes oligomers [55]. In fact, the B3LYP functional, which contains exact exchange, is known to reproduce closely the experimental bond alternation [56].

polymer	Abinit		Gaussian		
	LDA	PBE	LDA	PBE	B3LYP
<b>LPT - PT</b>	0.335	0.309	0.256	0.226	0.179
<b>LPPy - PPy</b>	-0.182	-0.24	-0.080	-0.078	-0.231

Tableau 2.III – Variations of the band gaps of Table 2.II given in eV.

The primary concern here is the variation of the band gap between a polymer and its ladder-type equivalent. The net result of the increased bond alternation in B3LYP is an almost uniform increase in the band gaps of all the polymers. Therefore, the difference between B3LYP and LDA or PBE functionals will not be an issue since they all give the same trend, as illustrated in Table 2.III.

As seen for the benchmark polymers like polyfluorene and polycarbazole, the expected behavior is a decrease of the band gap in the ladder-type form of a polymer [57]. Generally, non-ladder polymers are not coplanar. This causes a misalignment of the atomic  $p$  orbitals that decreases the dispersion of their bands, resulting in an increase of the band gap. On the other hand, the planarity is enforced by the additional bonds in the ladder-type polymers. The  $\pi$ -orbital interaction between monomers is maximized, which favors a delocalization of the Bloch states and causes an increase in the dispersion of these levels, hence, a reduction of the band gap. However, this cannot be a factor for polythiophene, since the original polymer is already coplanar. The variation of the band gap must therefore be linked to more subtle changes of the geometry. We argue that the main reason for this band gap variation is due to the changes in the conformation between the non-ladder and the ladder-type polymers. In the non-ladder-type, the polymer is made of *trans*- and *cis*-segments whereas the ladder-type is entirely made of *cis*-segments. Since *cis*-polyacetylene has a larger band gap than *trans*-polyacetylene, it is reasonable that **LPT** has a larger gap than **PT**.

To address the experimental results directly, the HOMO-LUMO separation of both oligomers shown in Fig. 2.4 was calculated using the B3LYP functional. For simplicity, the side-chains in **DS-T<sub>3</sub>** were replaced by a  $S-CH_3$  group. A value of 3.21 eV is obtained for **DS-T<sub>3</sub>** and 3.53 eV for **Me<sub>2</sub>FT<sub>3</sub>**. Also, a time dependant DFT (TDDFT) study, taking into account exchange- correlation and relaxation effects, was performed on these two oligomers. It reveals the same trends as the simple bandgap analysis. In fact, the first excitation energy for **DS-T<sub>3</sub>** and **Me<sub>2</sub>FT<sub>3</sub>** are 2.70 eV and 3.1 eV respectively. Configuration Interaction Single (CIS) calculations also validate these results (3.23 eV for **DS-T<sub>3</sub>** and 3.51 eV for **Me<sub>2</sub>FT<sub>3</sub>**). Even in the case of the oligomers the band gap is found to increase in the ladder-type conformation which is contrary to the reported behavior observed in the optical spectra. The differences may be the consequence of solvent interactions that is not taken into consideration in the present calculations. Also the long side chain could possibly modify the dihedral angle between monomers, leading to a reduction of the orbital overlaps and the band gap for the non-ladder polymers.

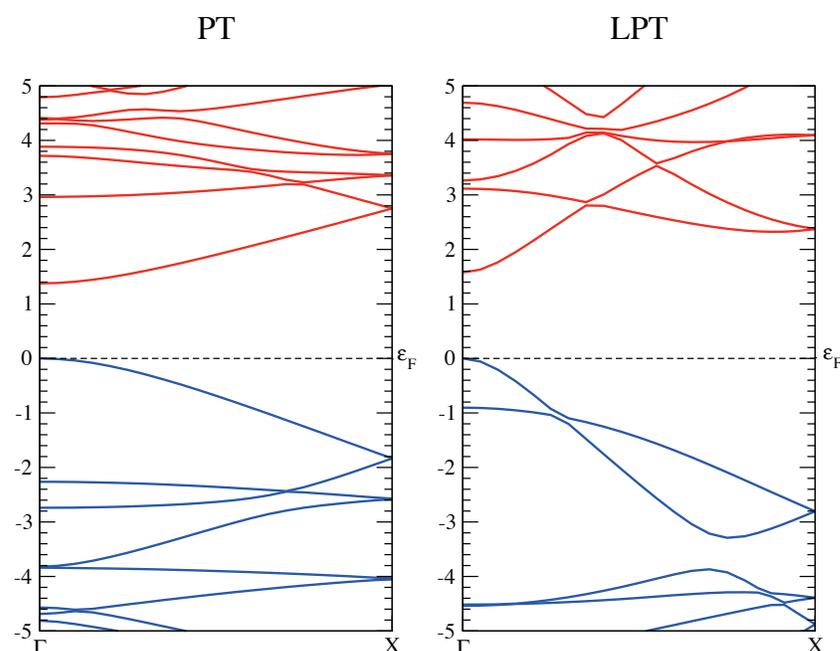


Figure 2.5 – LDA band structures of **PT** and **LPT**

### 3.2 Pyrrole based polymers

All the DFT calculations show that the band gap of **LPPy** is lower than that of **PPy**, (see in Table 2.II and Fig. 2.6). For the **LPPy**, the dashed line in this figure is related to a nearly free electron state (NFE). This state is characterized by electronic orbitals located outside the polymer; such states are also seen in graphite [58]. Approximate density functionals tend to artificially lower the energies of the NFE states as can be seen in the **LPPy**'s band structure. For this reason, in the Table 2.II, the band gap value of **LPPy** neglects the NFE band found under the ionization energy. Nevertheless, analogous to **LPT** the change in the backbone structure from transoid to cisoid should generate an increase in the band gap also for **LPPy**. This suggests that another competing phenomenon must be taken into account to explain the band gap variation of all ladder-type polymers.

To understand the difference between the pyrrole and thiophene polymer families, the

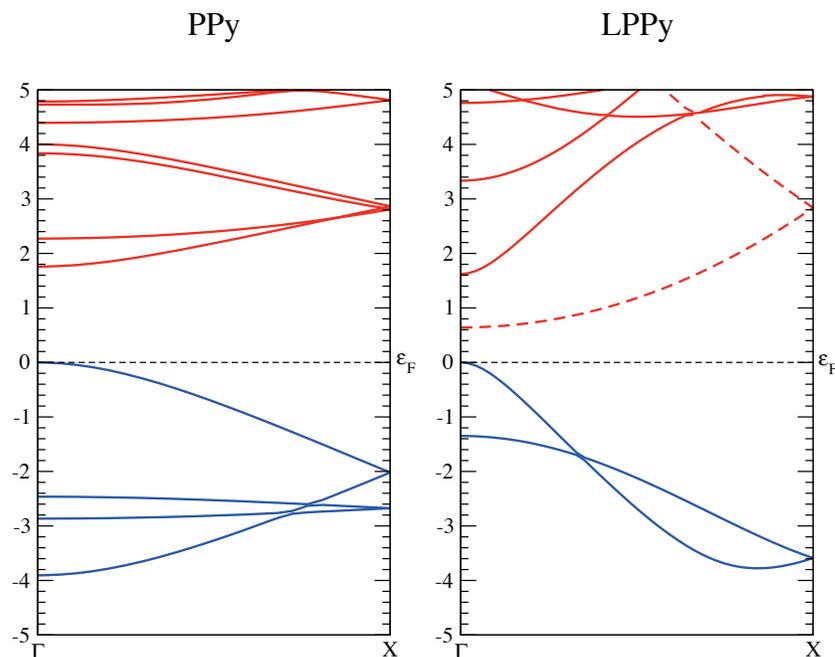


Figure 2.6 – LDA band structures of **PPy** and **LPPy**. The dashed line represents the nearly free electron states(NFE).

electronic structures for their fully relaxed backbones were computed. These correspond to the *cis*-polyacetylene for **LPT** and **LPPy** while for **PT** and **PPy** it is a mix between *cis* and *trans*-polyacetylene. The impact on the band gap of adding sulfur or nitrogen atoms to these backbones can then be studied. Within LDA, the gap for *cis*-polyacetylene is 0.5 eV, compared to the 1.58 eV and 1.61 eV for **LPT** and **LPPy** respectively. This band gap increase is similar for the two polymers, which demonstrates that the effect of the added atoms is important, but also that it does not depend strongly on its nature. Only the geometry of the backbone changes for **LPT** and **LPPy** compared to the *cis*-polyacetylene and we suggest that it is the only contribution to play a role for the band gap. The bond alternations in these ladder-type polymers are similar and thus their band gaps have roughly the same value.

For the non-ladder polymers, the backbone shows a LDA gap of 0.8 eV, in contrast

with 1.38 eV for **PT** and 1.76 eV for **PPy**. A difference between adding nitrogen or sulfur atoms is now observed. The  $\sim 0.4$  eV increase of the band gap between **PPy** and **PT** cannot be accounted for by the variation of the bond length alternation as seen in Table 2.I. Thus, the intrinsic properties of the added atoms must be considered in order to explain the difference in band gaps. To this end, the charge densities were obtained using Bader charge density analysis [59] as presented in Table 2.IV. A basis that includes plane-waves up to a kinetic energy of 100 Ha was required to get the converged charge density on a very fine grid in real space.

polymer \ site	X	$C_\alpha$	$C_\beta$
<b>PT</b>	+0.28	+0.02	-0.14
<b>LPT</b>	+ 0.28	-0.14	-0.14
<b>PPy</b>	-0.64	+0.00	+0.30
<b>LPPy</b>	-0.60	+0.28	+0.28

Tableau 2.IV – Bader charges on each atom of the four polymers. The  $C_\alpha$  and  $C_\beta$  refers to the central atom defining these angles and the atom X is sulfur or nitrogen depending on the atomic configuration.

In the polymers, the larger electronegativity of nitrogen as compared to sulfur causes a greater electron attraction in its local environment. This implies that its nearest neighbor atoms should be positively charged. To a lesser extend, the same phenomenon is found in **PT**. As mentioned before, these polymers are composed of two types of carbon atoms. In the case of **PPy**, the charge disparity between the two types of carbon is 0.30e, in contrast with **PT** where it is 0.16e. The latter results are consistent with the charges obtained by Soos et al. [60] using the PPP model. The charges reported in Table 2.IV indicate that the ground state of these polymers consists of a charge density wave [60]. If a tight-binding model is use to represents this system, alternating hopping matrix-element parameters are needed to represent this fact. Since the backbone behaves more like a *trans*-polyacetylene, there will be a larger opening of the gap for the **PPy** than for the **PT**. Hence, to fully explain the electronic properties of these polymers it is necessary to examine the charge distributions in the polymer's backbones as it was previously indicated by Soos et al. [60]

In the case of ladder polymers, sulfur or nitrogen atoms still attract electrons in their

surroundings, as seen in the Bader charge values reported on Table 2.IV. But, in **LPT** and **LPPy**, all carbon atoms are identical by symmetry, so that their charges are also equal. Hence, charge alternation is not a variable in our tight-binding model and does not contribute to the band gap value for ladder-type polymers.

#### **4. Conclusion**

In summary, the present study fully explains the behavior of band gaps for two groups of polymers. It was shown that the band gap of **LPT** is larger than that of **PT**. For the pyrrole family, the results found were opposite, the band gap of **LPPy** being lower than for **PPy**. To account for these results, a competition between two phenomena is presented, the impact of the change in the carbon backbone geometry and the effect of the variation of the charge distribution. Depending on which term is dominant, the competition can give rise to an increase or to a decrease of the band gap of the polymer under consideration.

#### **Acknowledgments**

This work was supported by grants from the FQRNT and NSERC. The authors would like to thank Carlos Silva and Richard Martel for helpful discussions. The computational resources were provided by the Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP).

La prochaine section contient le second article sur les polymères. Voici la liste de mes contributions à cet article :

- Initiation du projet sur les polymères pontés à petite bande interdite
- Identification de deux polymères métalliques par la LDA et PBE
- Tous les calculs utilisant la LDA
- Analyse de Bader permettant de mettre en lumière la différence de charge entre les hétéroatomes
- Rédaction des parties introduction et toutes les discussion sur les résultats LDA
- Modification de l'article pour satisfaire aux exigences des arbitres
- Rédaction d'une partie de l'annexe I associée à l'article

Comme mentionné dans la partie 2.1, plusieurs personnes ont travaillé sur ce projet. Notons que Guillaume Dumont et Sébastien Langevin ont contribué à la rédaction de parties de l'article et de l'annexe. Michel Côté a supervisé le projet de recherche et contribué à l'analyse et à la rédaction de l'article.

### 2.3 First principles elaboration of low band gap ladder-type polymers

Simon Pesant, Guillaume Dumont, Sébastien Langevin et Michel Côté

*Département de Physique and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP)*

*Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C*

*3J7 Canada*

Ladder-type polymers, obtained by small modifications of the atomic structure of ladder-type polythiophene, are studied using density-functional theory calculations. Within the local-density (LDA) and GW approximations it is found that upon a simple substitution of the sulfur atoms by nitrogen and boron atoms, the band structure of the resulting polymer exhibits bands overlap between the occupied and the unoccupied states. However, the three-parameter Becke hybrid functional (B3LYP) predicts these polymers to be small band gap semiconductors. Finally, results of time-dependent density-functional theory (TDDFT) are reported on increasing length oligomers indicating that the polymers would have very low excitation energies.

Ladder-type polymers, as compared to other polymers, have additional bonds which link the neighboring monomers rigidly together thus eliminating the possible dihedral degree of freedom. These polymers are known generally to exhibit small band gaps, due partly to their planar configurations which maximize the alignment of the  $\pi$  orbitals [61]. The ladder-type polyfluorene [42] was the first polymer of this type to be synthesized more than a decade ago. Recently, synthesis of ladder-type polythiophene (**LPT**) [62, 63] was also realized and TDDFT calculations on those oligomers have already been carried out [64]. It was shown that these oligothienoacenes show good OFET performance [65]. Also, works on oligothienoacenes with different heteroatoms were reported in the literature [66]. Some of these substituted derivatives of oligothienoacene have shown appreciable transport properties [67, 68].

Low band gap polymers have a potential to exhibit nonlinear optical properties, because the third-order nonlinear optical susceptibility strongly depends on the optical gap [69]. Also, promising results were obtained using low band gap polymers in Schottky barrier diode [70]. Finally, they are good candidate for applications in light emitting

diode emitting in the infrared spectrum [71].

In this article, a theoretical study of several ladder-type polymers which show promising electronic properties is presented. These novel polymers are designed from the ladder polythiophene atomic structure in which the sulfur atoms are replaced by either nitrogen atoms, boron atoms or a combination of both. This simple alteration leads to quite substantial changes in the electronic properties of these polymers. In particular, it is found that the substitution of sulfur atoms by nitrogen and boron atoms results in a small band gap polymer. The stability of the polymers under study in this article is addressed in supplementary materials [72].

The results reported in this article were computed within the framework of the density-functional theory (DFT). Part of the calculations were done using a pseudopotential plane-wave approach [45], for which the exchange-correlation energy was calculated within the local density approximation (LDA) [15, 73]. Other DFT calculations were performed using the three-parameter Becke hybrid functional (B3LYP) exchange-correlation functional [52] and a contracted gaussian basis set [48, 74]. Furthermore, to get an accurate description of the band structure, the *GW* method [75, 76] was employed (on **LPPyB** only) in order to correct the band structure produced by the LDA method. Also, to describe the excited states, we used time-dependent density-functional theory (TDDFT) [77] on oligomers of different lengths. For these calculations, the adiabatic version of the B3LYP exchange-correlation kernel was used. For all cases, the geometry of polymers and oligomers has been fully optimized [72, 78].

The atomic structures of the polymers reported in this article are depicted in Fig. 2.7. It can be regarded as the cis-form of polyacetylene with extra atoms that link the carbon atoms. The first polymer studied is the ladder version of the polythiophene(**LPT**) which was recently synthesized [62] and contains two sulfur atoms in its primitive cell. More details about the electronic properties of that latter polymer can be found in a previous study [28]. The four other ladder-type polymers considered are based on this atomic structure. The ladder-type polypyrrole(**LPPy**) comes from the **LPT** primitive cell where the two sulfur atoms are replaced by nitrogen-hydrogen groups. In the same way, a boron derivative can be created, ladder-type polyborole(**LPB**), by changing the sulfur atoms for

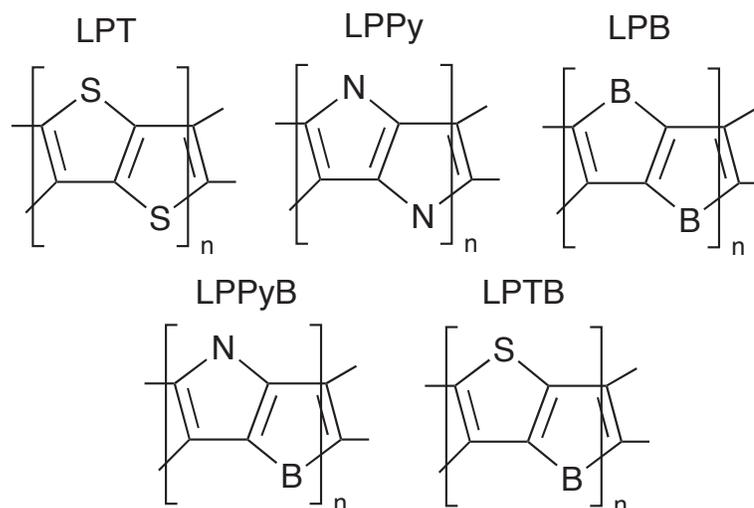


Figure 2.7 – The atomic structure of the polymers studied. Top row : **LPT**, **LPPy** and **LPB** correspond respectively to the ladder version of polythiophene, polypyrrole and polyborole. Bottom row : ladder-type poly-(pyrrolo[3,2-b;2',3'-d]borole)(**LPPyB**) and poly(thiopheno[3,2-b;2',3'-d]borole) are denoted **LPPyB** and **LPTB** respectively. Hydrogen atoms are implicit on nitrogen and boron atoms.

boron atoms bonded to an hydrogen atom. The fourth compound is a mix between the **LPPy** and **LPB** primitive cell, having both a nitrogen and boron atom in its unit cell and it is referred as ladder-type poly-(pyrrolo[3,2-b;2',3'-d]borole) (**LPPyB**). Finally, the last polymer considered, ladder-type poly(thiopheno[3,2-b;2',3'-d]borole) (**LPTB**), has the primitive cell of the **LPT** where only one sulfur atom is replaced by a boron-hydrogen group. All these substitutions do not affect the  $sp^2$  bonding character of the atomic structure but only the number of  $\pi$ -electrons is modified and their resulting  $\pi$  orbitals.

The band structures of the **LPT**, **LPPy** and **LPB** polymers are reported in Fig. 2.8. For the above three polymers, all the band structures and the corresponding HOMO-LUMO band gaps discussed below were computed using a plane-wave basis set. A deeper study of the electronic properties of **LPT** and **LPPy** and their non-ladder configurations using different basis sets and functional has been reported in a previous article [79]. Considering first the **LPT** band structure, the minimum energy gap is found at  $\Gamma$  with a value of 1.58 eV. Note that this is a LDA value and it is likely to strongly underesti-

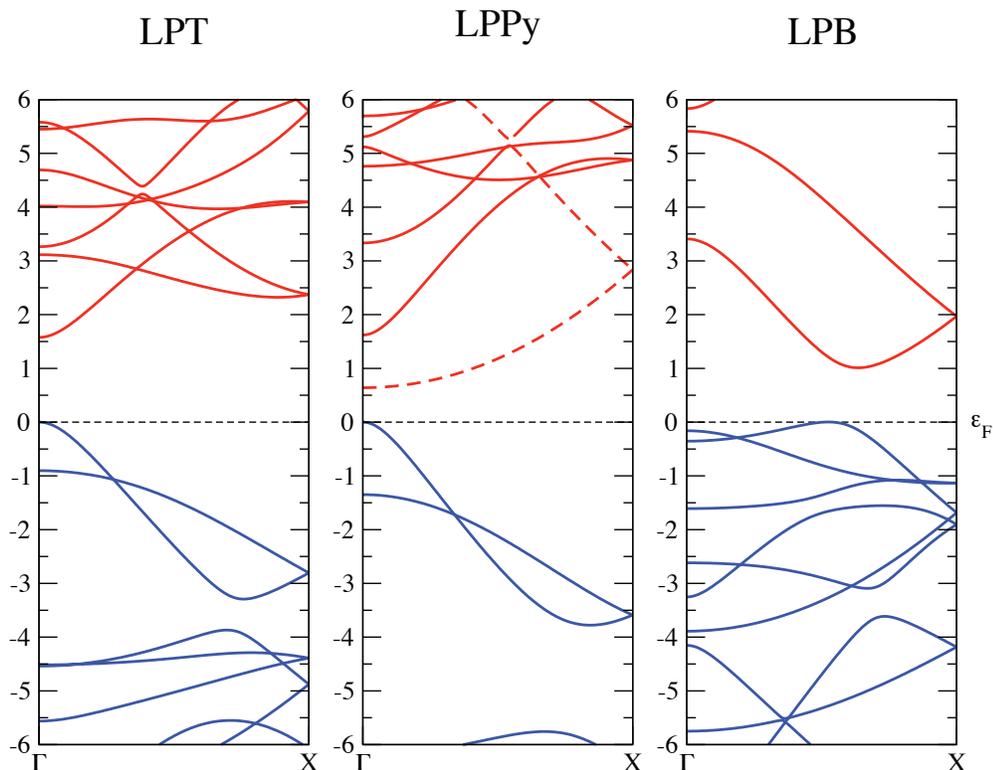


Figure 2.8 – LDA band structures of ladder-type polythiophene(**LPT**), ladder-type polypyrrole(**LPPy**) and ladder-type polyborole(**LPB**). The dash lines depicted in the **LPPy** band structure represent nearly free electron states. All the above band structures were calculated using a 150  $k$ -points mesh and plane-wave approach.

mate the real energy gap and does not take into account the excitonic effect. The **LPPy** polymer has the same number of valence electrons per unit cell as the **LPT** polymer since each sulfur atom is replaced by a nitrogen-hydrogen group. Therefore, these two systems have the same number of occupied bands. The **LPPy** band structure is seen to resemble the **LPT** band structure apart from the bands depicted by a dash line. A closer investigation of these bands reveal that they correspond to nearly free electron states (NFE) that reside outside the atomic structure, similar to the nearly free electron states which are observed in graphite and nanotube band structures [58]. Neglecting the NFE, the energy gap of the **LPPy** polymer is 1.62 eV, very close to the **LPT** value. Finally, the band structure of the polyborole(**LPB**) (the last band structure in Fig. 2.8) is considered. It has an indirect HOMO-LUMO band gap of 0.98 eV but closer inspec-

tion reveals the resemblance with the two previous band structures. Indeed, the first two unoccupied bands, (LUMO and LUMO+1) have practically the same form as the two last occupied bands (HOMO and HOMO-1) of the **LPT** and **LPPy**. In fact, the latter have 28 valence electrons in their unit cell while the **LPB** counts only 24, a difference of 4 electrons between the two configurations and consequently the HOMO and HOMO-1 become unoccupied in the boron-polymer (**LPB**). Moreover, these two bands overlap in energy. This observation suggests the study of a hybrid polymer with an atomic structure being a combination of both the **LPPy** and the **LPB**, named **LPPyB**. Since this polymer would have 26 valence electrons per unit cell, only one band from the **LPPy** electronic structure would become unoccupied possibly resulting in a metallic state or small band gap insulator state. Obviously, the same considerations hold for another hybrid polymer, **LPTB**, obtained by combining the **LPT** and **LPB**.

The LDA and B3LYP band structures obtained for the **LPPyB** and **LPTB** are shown in Fig. 2.9. They were respectively computed using a plane-wave basis set with 57  $k$ -points and a gaussian basis set with a 145  $k$ -points grid. Polymers are found to be intrinsically metallic by the LDA. In fact, two of their bands cross the Fermi level, at different  $k$ -points in the Brillouin zone. The first band lies almost entirely below the Fermi energy while the other is nearly wholly above it. Since the metallic character of these polymers depends on an accurate description of the band structure, and considering that LDA calculations tend to underestimate the energy gap in semiconductors, it is necessary to get a more accurate determination of the band structure. Consequently, a *GW* correction [72] was performed on relevant eigenvalues of the **LPPyB** polymer and the results are reported by dash lines on Fig. 2.9. The *GW* corrected band structure demonstrates that, although the HOMO-LUMO vertical separation increases slightly, the *GW* corrected amplitudes differ along the  $k$ -points axis actually resulting in an increased overlap of the HOMO-LUMO bands when compared to LDA results.

On the other hand, it has been reported that the B3LYP functional gives HOMO-LUMO band gaps which values are close to the observed absorption optical gaps for several molecules, polymers [80] and solids [81] in opposition to the LDA or GGA functionals which underestimate the experimental optical gaps. Hence, although the DFT

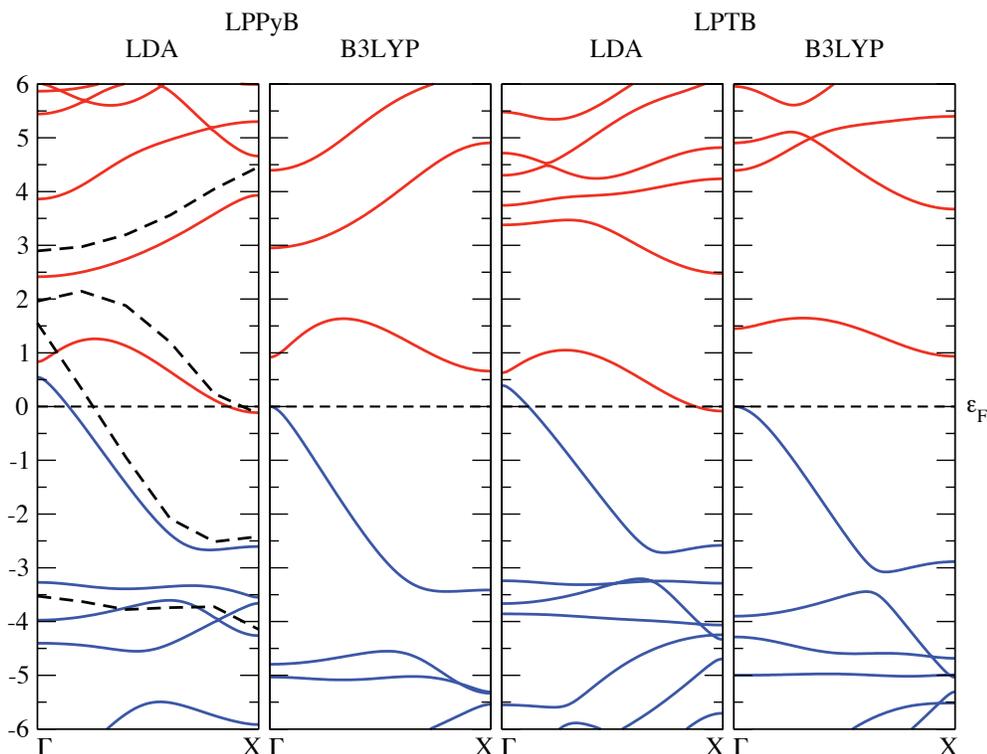


Figure 2.9 – Band structures of **LPPyB** (left) and **LPTB** (right). The LDA band structures have been evaluated with a plane-wave basis set while those with B3LYP were generated using a gaussian basis set. The two polymers are found to be intrinsically metallic by the LDA but the B3LYP functional opens an indirect gap of 0.66 eV for **LPPyB** and 0.94 eV for **LPTB**. On the left graph, dashed lines which correspond to *GW* corrections to LDA bands show that the overlap between the HOMO and LUMO bands is increased. LDA and B3LYP band structures were computed using a 57 and 145 *k*-points mesh respectively.

HOMO-LUMO gaps within the B3LYP functional is not formally a calculation of the optical properties, nevertheless it can be used as a rough estimate of the absorption optical gaps. Therefore, we performed B3LYP calculations on both **LPPyB** and **LPTB** and found them to be insulators with HOMO-LUMO band gaps of 0.66 eV [72] and 0.95 eV respectively. This is in contradiction with the above LDA and *GW* results, the latter being strongly dependent on the accuracy of the previous LDA calculation. Also, for all polymers except **LPPyB** and **LPTB** there is no significant difference between the B3LYP and LDA atomic structures. Despite this fact, the geometry alone cannot explain

the difference between the band structures. Indeed for the **LPPyB**, calculating the band structure with the LDA (B3LYP) functional but using the B3LYP (LDA) optimized geometry leads to a metallic (insulating) behavior. More precisely, the LDA (B3LYP) gives band gaps of -0.28 and -0.13 (0.18 and 0.66) eV when using the LDA and B3LYP optimized structures respectively. More detail about optimized structure can be found in supplementary materials [72]. Further investigation is thus required to determine if these polymers are predicted to be metals or insulators.

Consequently, to describe the excited states of these polymers, we used TDDFT with the B3LYP functional. However, the available implementation of this method is restricted to molecules and cannot be applied directly to periodic systems. We thus performed TDDFT calculations on **LPTB**- and **LPPyB**-based oligomers of different lengths and extrapolated to the polymer case. In order to examine the difference between excited states calculated using TDDFT, or LDA band gap, with experimental values, we also performed the same analysis on **PT**-based oligomers.

Fig. 2.10 shows the B3LYP HOMO-LUMO gap and the lowest singlet and triplet excited states of **PT**- **LPTB**- and **LPPyB**-based oligomers [82] as a function of the inverse number of unit cells  $1/n$  [83].

As illustrated, the TDDFT results for the excited states of **PT** oligomers are in agreement with experimental values [84]. Moreover, our DFT and TDDFT results for oligothiophenes are comparable with previous studies [80, 85]. These results should also hold for **LPPyB** and **LPTB** because the atomic structure of these polymers is based on **LPT** and their electronic properties are related to those of **LPT**. As seen in Fig. 2.10, TDDFT gives very low excitation values for the longer oligomer of **PT** and **LPTB**, compared to their second last oligomer. The 10 units **LPTB**-oligomer even has a negative triplet state energy. The latter is due to tendency of TDDFT within the B3LYP functional to overestimate the long-range correlation effects [86] for large  $\pi$ -systems. Moreover, this negative TDDFT value could indicate that the polymer ground state taken for the TDDFT calculation is not the lowest energy state. Thus, we performed a structure optimization on the 10 units **LPTB**-oligomer using UB3LYP with a 6-311G(d,p) basis set and imposed a triplet state. It was found that this oligomer has a triplet ground state, for this func-

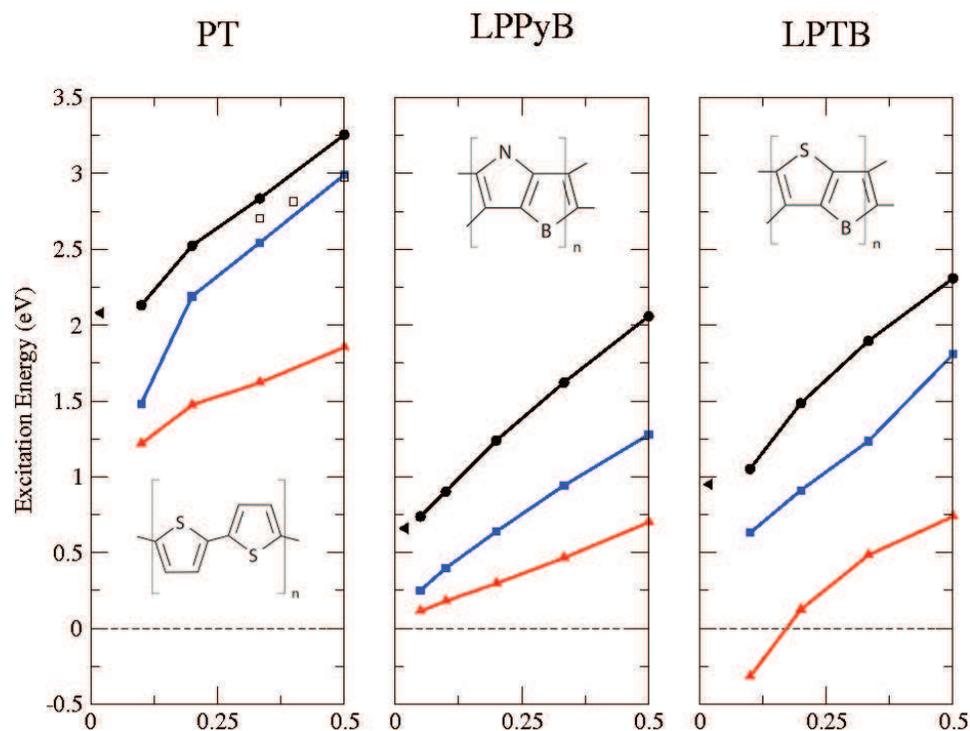


Figure 2.10 – Excitation energies in eV of **PT**-, **LPPyB**- and **LPTB**-based oligomers as a function of the inverse number of unit cells  $1/n$ . Circles, squares and triangles correspond respectively to the B3LYP HOMO-LUMO gap, lowest singlet state and lowest triplet state. Calculated and experimental values are indicated by solid and open symbols respectively. Left triangles specify PBC calculated B3LYP polymers band gaps. The HOMO energy is set to zero (dashed line). Note that all monomers in the figure contains two pentagonal rings.

nal, with a total energy 0.245 eV lower than the singlet state. This suggest that longer **LPTB**-oligomers and the polymer could have magnetic properties. Also, we performed the same calculations on **LPTB**- and **LPPyB**-pentamers and found their ground state to be singlets with the triplet state lying 0.117 and 0.198 eV above the singlet state. This behavior has also been reported in DFT studies on long oligoacenes, where the open shell singlet is lower in energy than the closed shell singlet [87, 88]. Nonetheless, using a simple linear extrapolation method on TDDFT results, it is possible to obtain an estimate of the excitation energies for the polymer case. This technique predicts the lowest singlet and triplet states of **LPPyB** to be 0.14 and 0.05 eV. For the **LPTB**, the

extrapolation of the TDDFT results gives the singlet state at 0.32 eV and for the triplet state, even if we extrapolate using only the oligomers of length 2 to 5, we still obtain a negative value. Because of the expected underestimation of the present TDDFT results we cannot be certain of the absorption optical gap of the **LPTB** but we can safely claim that it should be small, most certainly around or less than 0.5 eV. However, as discussed in [80, 89, 90], the linear extrapolation of the TDDFT oligomer optical gaps, within the B3LYP functional, to the polymer case leads to an underestimation of the polymer optical gap. This is seen in Fig. 2.10, where the TDDFT excitation energies for **LPT** overestimate the slope of the gap in function of  $1/n$ , leading to an underestimation of the gap. This latter fact has been discussed in previous works [89]. The underestimation of the gap by the linear extrapolation is also found in Fig. 2.10, for the DFT B3LYP data, where it gives a discrepancy of approximately 0.15 eV compared to the PBC calculated value for each polymer under study. Consequently, even if the polymer extrapolated band gap is underestimated, we can conclude that the **LPPyB** and **LPTB** should be insulator with a small band gap, considering the very low excitation energies found for the polymer case.

In summary, this article reported the electronic properties of several ladder-type polymers. It was found that a combination of boron, nitrogen and carbon atoms leads to small band gap polymers, suggesting a promising avenue in the synthesis of novel polymeric materials. Despite the LDA and GW calculations results, we shown that the B3LYP functional gives low HOMO-LUMO band gap for the **LPTB** and **LPPyB**. Furthermore, TDDFT calculations predict low excitations energies for these polymers. In conclusion, taking into account the errors on band gaps calculated with different methods, **LPTB** and **LPPyB** should be small band gap polymers. These structures are similar to the already synthesized ladder-type polythiophene, and its derivatives, which means that simple alterations to the synthesis process may be possible to achieved their realization.

The authors would like to thanks Richard Martel, Carlos Silva and Matthias Ernzerhof for helpful discussions and their assistance. This work was supported by grants from the FQRNT and CRSNG . The computational resources were provided by the Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP).

## CHAPITRE 3

### ÉTUDE SUR LES SUPRACONDUCTEURS À HAUTE TEMPÉRATURE CRITIQUE

Mes travaux sur les supraconducteurs ont mené à un article qui sera soumis à Physical Review B. J'ai présenté certains résultats sur ce sujet lors de la rencontre March Meeting à New-Orleans en 2008. J'ai aussi discuté de mes résultats lors de mon séminaire du RQMP à l'Université de Montréal le 14 septembre 2009.

#### 3.1 Diagramme de phase des supraconducteurs à haute température critique

Le phénomène de la supraconductivité fut découvert par Kamerling Onnes en 1911 dans un échantillon de mercure refroidi à l'hélium liquide. Dans cet état, la résistance électronique devient nulle et le matériau devient parfaitement diamagnétique. L'apparition de cette phase de la matière ne fut cependant expliquée qu'en 1957 par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer [91] (Voir annexe II). Par la suite, plusieurs autres composés furent trouvés supraconducteurs, pour des températures pouvant aller jusqu'à environ 20 K. En 1986, Bednorz et Müller [92] découvrirent une nouvelle famille de supraconducteurs, les cuprates (leur nom provient du fait que tous ces matériaux possèdent des plans de cuivre et d'oxygène). Ceux-ci présentaient une température critique de supraconductivité ( $T_c$ ) près de deux fois plus élevée que les meilleurs supraconducteurs de l'époque. Par la suite, d'autres cuprates présentant des  $T_c$  de plus en plus hautes furent synthétisés. La Fig. 3.1 montre la progression de la température critique de supraconductivité au fil du temps. Avec l'arrivée des cuprates en 1986, l'augmentation de la  $T_c$  fut radicale et représente une percée très importante pour l'obtention d'un supraconducteur à température ambiante. Cependant, l'émergence de la supraconductivité dans ceux-ci et leur haute température critique ne pouvaient être expliquées par la théorie standard de la supraconductivité. Autrement dit, les paires de Cooper (voir annexe II) ne semblent pas engendrées par l'interaction électron-phonon. Le mécanisme permettant de lier les

électrons en paire de Cooper pour les cuprates demeure, à ce jour, encore un des sujets les plus débattus en matière condensée et aucune théorie ne fait l'unanimité.

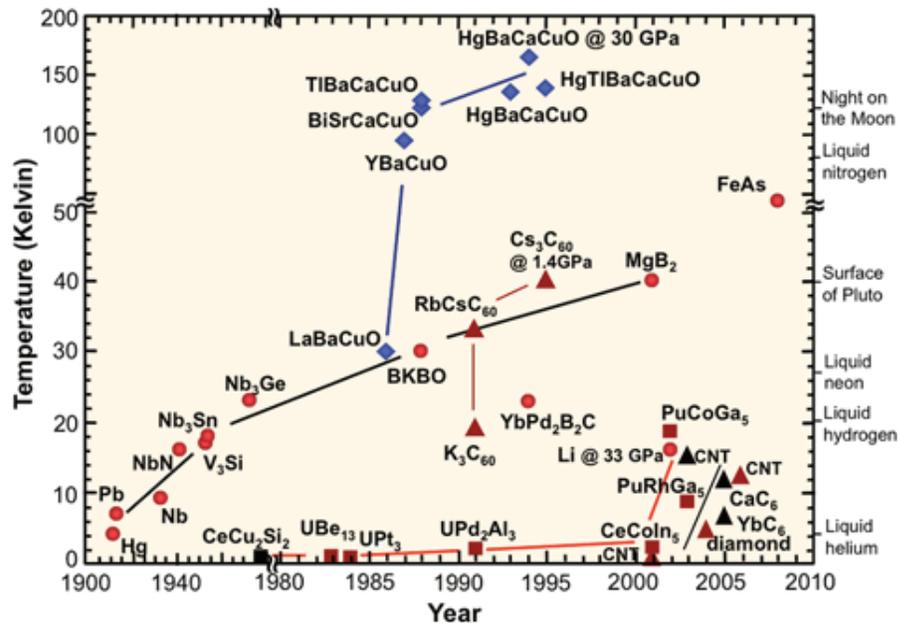


Figure 3.1 – Graphique de la température critique de supraconductivité en fonction de l'année de découverte de ces matériaux. La branche des supraconducteurs conventionnels, représentée par les points rouges, culmine à une température de 40 K avec le MgB<sub>2</sub>. Les supraconducteurs à haute température critique (les losanges violets) atteignent une température critique d'environ 175 K pour des matériaux sous pression. Les triangles rouges désignent les supraconducteurs à base de carbone, majoritairement des dérivés du C<sub>60</sub>. Finalement, deux autres familles de supraconducteurs sont évoquées dans cette figure, soient les matériaux à fermions lourds (carrés rouges) et les pnictides qui sont désignés par le nom FeAs. La figure est tirée du site web du Département de l'énergie des États-Unis d'Amérique (<http://www.sc.doe.gov/bes/BES.html>)

Dans le cadre de mes recherches sur les supraconducteurs à haute température critique, j'ai principalement étudié deux familles de cuprates. La première est celle du YBaCuO et la seconde est celle du LaCuO. Ces deux familles de composés partagent certaines propriétés. En effet, leurs propriétés électroniques sont toutes les deux gouvernées par les plans de cuivre et d'oxygène (CuO<sub>2</sub>).

Les structures de bandes de ces cristaux présentent des bandes hybrides du cuivre proche du niveau de Fermi. Plus spécifiquement, l'hybridation des orbitales Cu<sub>3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub></sub>

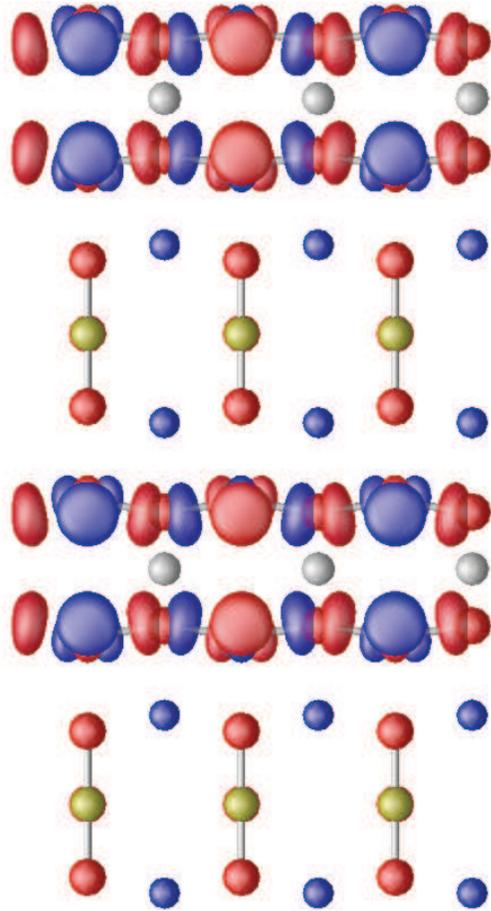


Figure 3.2 – Fonction d’onde du YBaCuO. Les atomes de cuivre sont représentés par des sphères dorées, celles d’oxygène par des sphères rouges. Les sphères bleues représentent les atomes de lanthane.

(qui se trouvent dans le plan  $xy$ ) et  $O_{2p}$  forment les dernières bandes occupées. La Fig. 3.2 est la représentation de l’avant-dernière bande occupée du système  $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ . On note premièrement que celle-ci est seulement située sur les plans de cuivre et d’oxygène (sauf pour le plan de chaîne qui sera discuté plus tard). Les orbitales atomiques étant modifiées par l’hybridation entre  $p$  et  $d$ , on peut toutefois noter la ressemblance entre les orbitales  $2p$  de l’oxygène et la partie de l’orbitale centrée sur les oxygènes. De plus, une partie de la fonction d’onde est retrouvée sur les atomes de cuivre. Dépendant du nombre de plans de cuivre et d’oxygène dans la structure, ce nombre de bandes variera lui aussi. Comme mentionnée, la Fig. 3.2 montre la seconde bande la plus proche

du niveau de Fermi. La dernière bande occupée, un petit peu plus haute en énergie que celle présentée, est identique à celle-ci, sauf pour l'organisation antiliante entre les orbitales de plan adjacent. Finalement, plus le nombre de plans de cuivre et d'oxygène sera grand, plus il y aura de bandes hybrides  $3d$  et  $2p$  dans la structure de bandes.

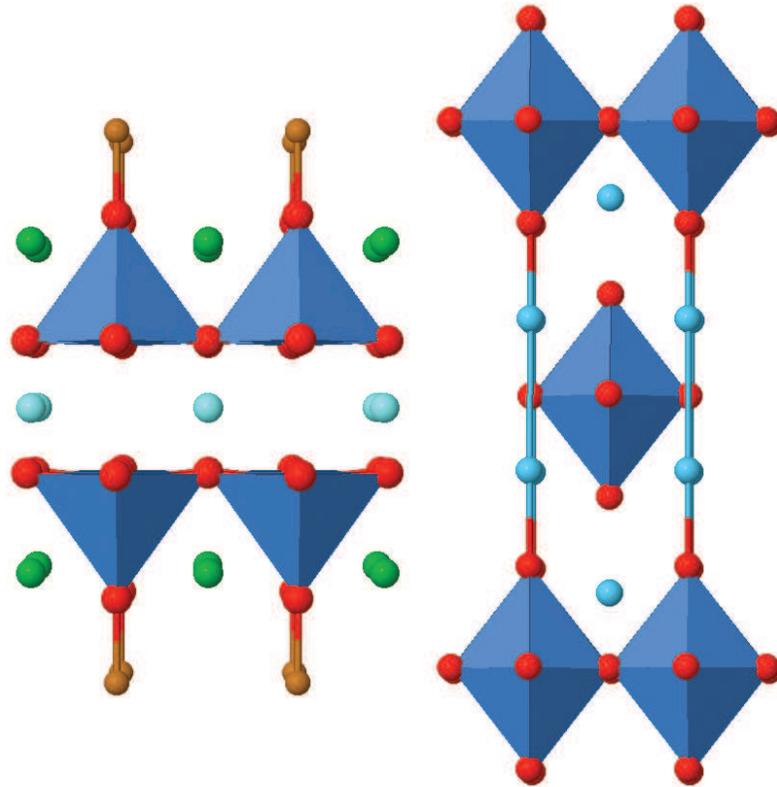


Figure 3.3 – Structure atomique du YBaCuO (gauche) et du LaCuO (droite). Les atomes de cuivre sont représentés par des sphères dorées, celles d'oxygène par des sphères rouges. Les sphères bleues représentent les atomes de lanthane et celles vertes les atomes de baryum.

En fonction du nombre d'électrons dans les plans de cuivre et d'oxygène, les propriétés électroniques peuvent changer radicalement. Le fait d'enlever ou d'ajouter des électrons dans le système modifie l'importance de la répulsion coulombienne ainsi que l'interaction entre les cuivres d'un même plan. Généralement, les plans de cuivre et d'oxygène sont dopés en trous, cependant il existe certains cuprates dans lesquelles les

plans de  $\text{CuO}_2$  sont dopés en électrons, comme la famille des  $\text{PrCuO}$  [93]. Pour les deux familles de cuprates discutées dans cette section, le type de dopage est par trou.

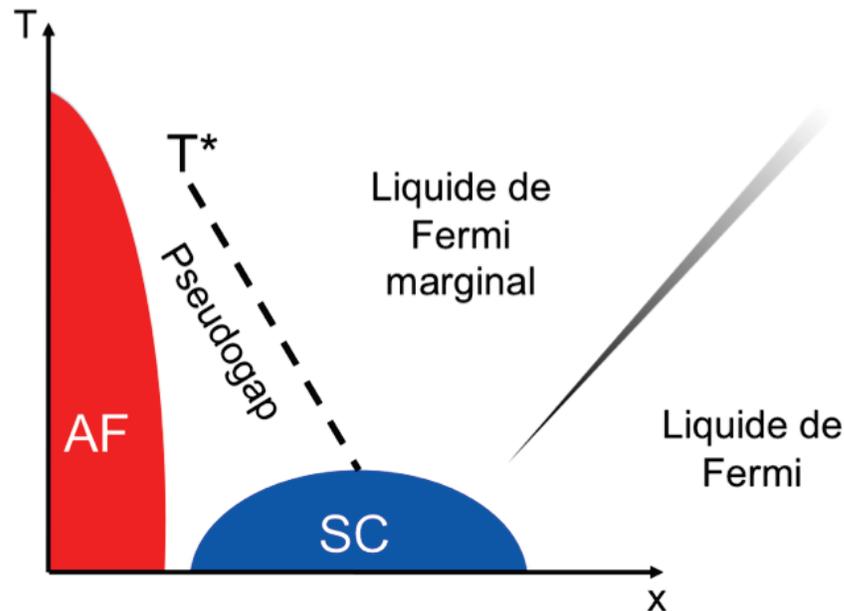


Figure 3.4 – Diagramme de phase générique pour les cuprates supraconducteurs. L'abscisse ( $x$ ) représente le dopage en trou dans une unité de  $\text{CuO}_2$  et l'ordonnée est la température ( $T$ ). Dans le régime de bas dopage, le matériau est isolant et antiferromagnétique (AF). À un certain dopage, le matériau devient métallique et supraconducteur (SC). À de plus hautes températures, on observe aussi une phase de liquide de Fermi marginal ainsi que la phase de pseudogap. La ligne pointillée représente la limite de la phase de pseudogap. Finalement, suite au dôme supraconducteur, on trouve une phase de liquide de Fermi standard.

Pour mieux comprendre la physique dans les plans de  $\text{CuO}_2$ , on peut *a priori* négliger les effets de l'hybridation des orbitales  $3d$  et  $2p$ . De ce fait, on suppose un chevauchement entre des orbitales de cuivre et d'oxygène. Dans ce cas, l'oxygène attirera 2 électrons du cuivre et on aura alors une configuration  $2p^6$  et  $3d^9$ . Autrement dit, un trou se situe dans l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$ . Étant donné que la forte interaction coulombienne dans les  $3d$  du cuivre favorisera l'occupation d'une certaine orientation de spin (supposons spin up), on obtiendra un trou polarisé down. La description d'un isolant de Mott [94, 95] décrit bien phénoménologiquement les cuprates puisque la forte localisation des électrons dans les orbitales de cuivre force l'ouverture d'une bande interdite. Cependant, la

largeur de bande interdite ne correspond pas à la valeur de répulsion coulombienne. Afin d'expliquer celle-ci, il faut considérer deux états excités de ce système. Premièrement, on peut imaginer que le trou se déplace sur un nouveau site, c.-à-d. une autre orbitales  $3d_{x^2-y^2}$ . De ce fait, la configuration des deux cuivres à l'étude n'est plus  $3d^9$ , mais plutôt  $3d^8$  et  $3d^{10}$ . Néanmoins, cet état a un coût énergétique de  $U$  puisque l'atome de cuivre qui est dans la configuration électronique  $3d^{10}$  possède deux électrons dans son orbitales  $3d_{x^2-y^2}$ . On peut aussi penser que le trou se déplace sur l'atome d'oxygène auquel cas, ce nouvel état coûte en énergie une valeur  $\Delta$ , qui représente l'énergie de transfert de charge entre les orbitales  $3d$  du cuivre et  $2p$  de l'oxygène. Lorsque la valeur  $\Delta$  est plus petite que  $U$ , le crystal est un isolant par transfert de charge [96]. Dans l'autre cas, il est un isolant de Mott. Il s'avère que pour les cuprates, la valeur de  $U$  est assez élevée et donc ceux-ci sont des isolants par transfert de charge. La Fig. 3.5 montre bien la difference entre un isolant de Mott et de transfert de charge.

Habituellement, le cristal non dopé, en plus d'être un isolant par transfert de charge, présente un ordre antiferromagnétique, comme il est montré par la Fig. 3.4. Pour la famille du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , la phase antiferromagnétique trouvée pour un dopage nul persiste jusqu'à un nombre d'oxygènes d'environ 6.40. Par la suite, un état supraconducteur avec une température de supraconductivité optimale de 94.3K [97] est observé (voir Fig. 3.6) pour un nombre d'atomes d'oxygène d'environ 6.9. Pour cette structure, la limite d'un atome d'oxygène ajouté par cellule primitive ne peut être dépassée sans changer le mode de dopage ou la structure atomique. (Voir la section 3.2).

De manière analogue, pour la famille du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , en dopant le système avec des trous, on peut passer de l'antiferromagnétisme à la supraconductivité. Les limites de la phase antiferromagnétique sont  $0 \leq x \leq 0.0175$ . Par la suite, le cristal passe par une phase de verre de spin. Dans celle-ci, les spins ne sont plus alignés de manière antiferromagnétique due à une suppression de la portée des interactions magnétiques, et un phénomène de frustration magnétique apparaît. En effet, l'alignement des spins n'est alors plus nécessairement opposé pour deux atomes de cuivre adjacents. Il en résulte une frustration magnétique entre plusieurs atomes dans le cristal qui se réorganisent en petits domaines magnétiques. Ensuite, l'état supraconducteur commence à être favorisé

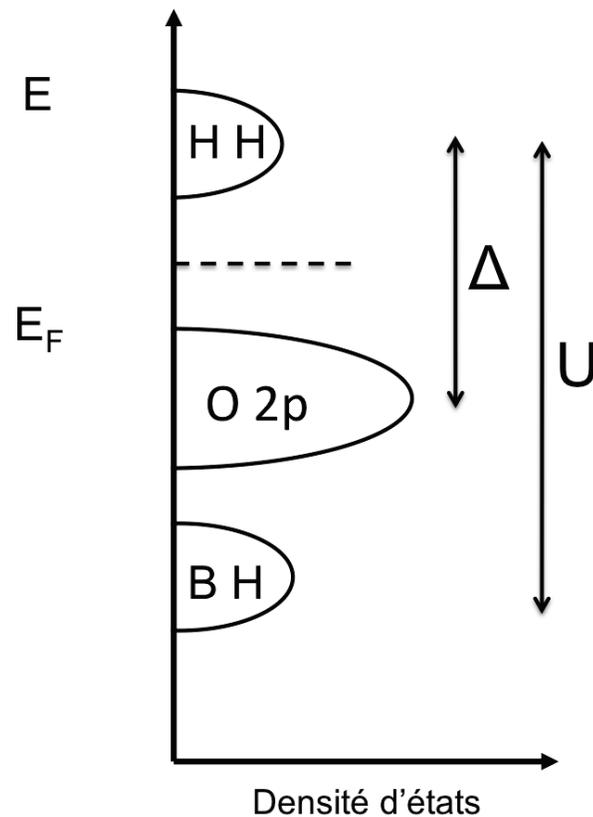


Figure 3.5 – Densité d'états en fonction de l'énergie pour un modèle simplifié de plan de cuivre et d'oxygène. La différence d'énergie entre la bande basse de Hubbard (B H) et la bande haute de Hubbard (H H) est de  $U$ . L'énergie  $\Delta$  représente l'énergie de transfert entre les orbitales  $2p$  de l'oxygène et  $3d$  du cuivre.

pour un dopage supérieur à 0.05 et jusqu'à 0.25 environ, comme le montre la Fig. 3.11. Finalement, une phase métallique est observée après le dôme supraconducteur. La température maximale de supraconductivité du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , obtenue pour un dopage de  $x = 0.15$ , est de 38K [98].

En plus des phases antiferromagnétique et supraconductrice, la forte corrélation électronique dans les cuprates permet l'émergence d'autres états, comme on peut le constater sur la Fig. 3.4. En effet, on retrouve, au dessus du dôme supraconducteur, une phase métallique non conventionnelle. Celle-ci montre des propriétés différentes d'un liquide de Fermi standard. Par exemple, la résistance de ces métaux est linéaire sur une très longue plage de températures. Une étude sur le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [99] a mesuré une résistance li-

néaire pour une gamme de températures allant de  $T_c$  à plus de 1000 K, voir Fig. 3.7. Dans cette figure, on voit la résistance de plusieurs composés de la famille du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Le cas le plus probant de résistance linéaire qui persiste sur un très large éventail de températures est observé pour  $x=0.15$ . En dessous de  $T_c$ , la résistance chute puisque le matériau devient supraconducteur. Il est intéressant de noter sur la Fig. 3.7, un autre état du diagramme de phase des cuprates. Effectivement, la phase métallique conventionnelle est observée pour des dopages au dessus de 0.25. Dans cet état, le matériau ne présente plus de chute rapide de la résistance, due à l'apparition de la supraconductivité. On observe que pour ces dopages, la résistance de ces matériaux perd sa dépendance linéaire pour de basses températures. De plus, un autre état, nommé pseudogap, est observé dans le diagramme de phase des cuprates [100]. Dans celui-ci, la densité d'états au niveau de Fermi est faible, puisque des bandes interdites s'ouvrent dans la structure de bandes pour certaines régions de la zone de Brillouin, bien que d'autres conservent un caractère métallique. On a alors une largeur de bande interdite partielle, d'où le nom de phase de pseudogap. La température nommée  $T^*$  sur la Fig. 3.4 représente la limite de la phase de pseudogap. Cette phase modifie aussi la résistance du matériau [101]. En effet, comme on le voit sur la Fig. 3.8, sous 200 K ( $T^*$ ), il y a modification de la dépendance en température de la résistance.

### 3.2 Dopage dans les plans de cuivre et d'oxygène

Le type de dopage des deux familles de cuprate étudiées dans ce chapitre est identique, soit par trou, néanmoins, le mode de dopage diffère grandement. Pour les cristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , le dopage est stoechiométrique. En revanche, les trous sont introduits de manière indirecte dans les atomes du plan de cuivre et d'oxygène car l'ajout d'oxygène se fait dans le plan basal aussi nommé les chaînes de cuivre et d'oxygène puisque les oxygènes ne sont situés que dans l'axe  $y$ . Sur la Fig. 3.3, on voit la structure non-dopée du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x = 0$ ) dont les chaînes sont complètement vides. Conséquemment, les chaînes de cuivre et d'oxygène ne contiennent aucun atome d'oxygène. Elles se trouvent aux extrémités de la représentation structurale. Lors de l'ajout d'un

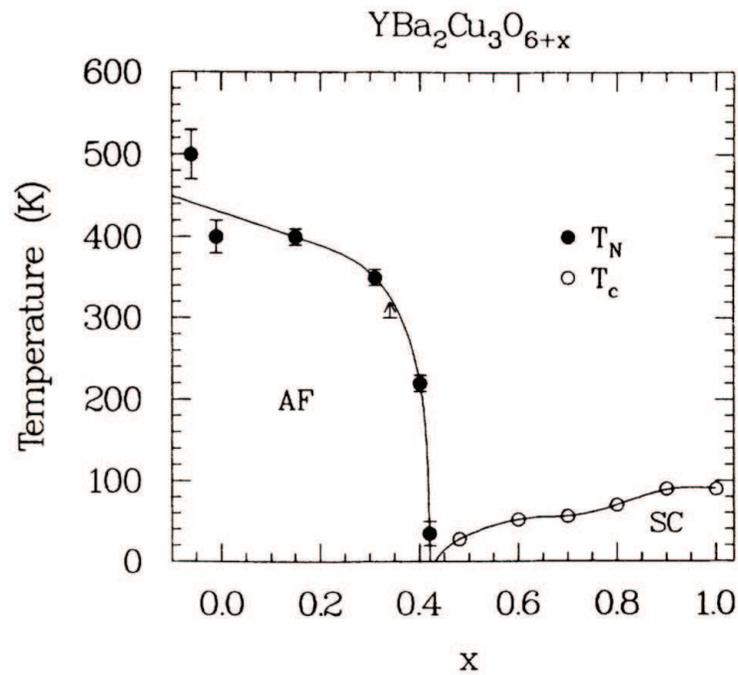


Figure 3.6 – Diagramme de phase du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Tiré de [102]

atome d'oxygène, un mécanisme de réorganisation de la charge s'opère dans le cristal, puisque l'atome ajouté tire une partie des électrons des atomes de la chaîne où elle se trouve. Cela se répercute ensuite dans les autres atomes de la structure et se traduit par une diminution du nombre d'électrons dans les deux plans de cuivre et d'oxygène du  $\text{YBaCuO}$ . Le nombre de trous injectés dans les plans de  $\text{CuO}_2$  n'est cependant pas très bien déterminé puisque le dopage se fait de manière détournée. Finalement, l'avantage de ce type de dopage stoechiométrique est que la synthèse des cristaux peut être contrôlée plus facilement, ce qui résulte en des cristaux d'une grande pureté où les défauts structuraux sont minimisés.

Pour le  $\text{LaCuO}$ , le dopage en trou se fait par substitution atomique. Une fraction des atomes de lanthane est remplacée par des atomes de strontium ou de baryum, retranchant du fait même un électron par atome substitué. L'atome de lanthane étant situé près du plan de cuivre et d'oxygène, la charge manquante est très majoritairement retranchée de ce plan. Dans ce cas-ci, le dopage n'est pas intrinsèque à la structure atomique. De ce

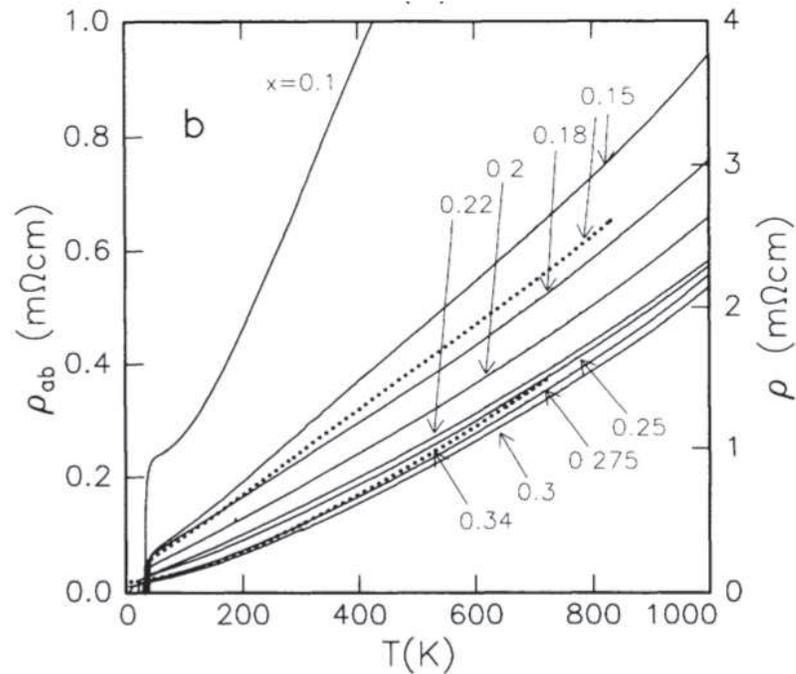


Figure 3.7 – Résistance du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  en fonction de la température pour différents dopages. Les lignes pointillées représentent la résistance dans le plan ( $\rho_{ab}$ ) d'échantillons monocristallins et les lignes pleines la résistance ( $\rho$ ) de systèmes polycristallin. Tiré de [99].

fait, il en résulte que la substitution atomique se fait de façon aléatoire et la pureté des cristaux est moindre comparée à l'autre famille de supraconducteur présenté précédemment. Cela vient expliquer pourquoi aucune oscillation quantique n'a été détectée dans ces matériaux. En effet, l'observation de l'effet de Haas-van Alphen est très sensible aux impuretés contenues dans un échantillon. Le YBaCuO pouvant être synthétisé à un très grand niveau de pureté, il est devenu possible de mesurer ces oscillations quantiques pour cette famille de composés.

De manière analogue aux deux méthodes de dopage pour les familles de cristaux à l'étude, deux approches pour doper les cristaux ont été utilisées dans les calculs discutés dans ce chapitre. Pour les cristaux de YBaCuO, puisque le nombre de trous dans les plans de  $\text{CuO}_2$  n'est pas déterminé avec précision et puisque des dopages assez petits peuvent être atteints avec un dopage stoechiométrique, du fait que le dopage est indirect, nous avons pu calculer trois différents dopages, soient le cas non dopé ( $x=0$ , chaînes

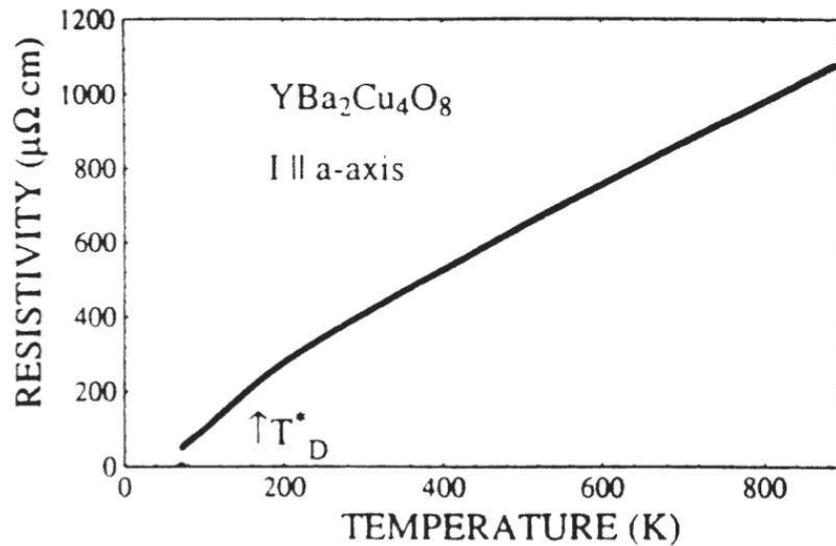


Figure 3.8 – Résistance en fonction de la température pour le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . Sous la température  $T^*$ , 200 K, on note une modification de la résistance en fonction de la température associée à la formation de la phase de pseudogap. Tiré de [101]

vides), celui où les chaînes de CuO sont à demi remplies ( $x=0.5$ ) et lorsque les chaînes de CuO sont totalement remplies ( $x=1$ ). Dans le cas du LaCuO, les trous ont été ajoutés en retirant de la densité électronique un nombre défini d'électrons et en ajoutant un nombre identique, mais de charge négative en arrière plan afin de conserver la neutralité du système. Ceci est justifié par le plus grand désordre dû à une répartition aléatoire des dopants dans les cristaux synthétisés présentement. L'effet de la substitution engendre globalement un dopage effectif donné pour un pourcentage d'atome substitué défini.

### 3.3 Antiferromagnétisme et superéchange

Le parent non-dopé des deux familles de cuprates possède toujours 1 seul électron dans la dernière bande occupée dû à son nombre impair d'électrons par cellule primitive. La théorie des bandes prévoit donc que celui-ci est un métal. Néanmoins, il a été observé que ces cristaux sont des isolants antiferromagnétiques. Dans la phase isolante, l'importance de la répulsion coulombienne favorise la concentration des électrons autour des atomes de cuivre, à raison d'un électron par site. De cette manière, l'énergie coulomb-

bienne est minimisée. Toutefois, la localisation des électrons sur les atomes de cuivre augmente l'énergie cinétique puisque le gradient des fonctions d'onde sera élevé. Plus le  $U$  sera grand et plus la localisation sera importante. La Fig. 3.9 montre bien l'effet de la répulsion coulombienne entre électrons sur l'occupation des états de spin de l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$ . Afin de déterminer l'interaction de Hubbard, le programme ABINIT projette la densité près du noyau en orbitales atomiques. Dans le cadre de la DFT+U, plus le  $U$  augmente, plus la répartition des électrons dans l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  tend à vider un des deux états énergétiques de spin au profit de l'autre. On voit que la répulsion coulombienne entraîne la saturation de l'orbitale de spin up. Cependant, le nombre d'électrons dans l'orbitale  $3d$  reste pratiquement inchangé avec l'augmentation du  $U$ . Finalement, on voit qu'avec l'accroissement de l'importance de la répulsion électronique dans les orbitales  $d$  du cuivre, le système se rapproche de l'état d'énergie minimale de l'hamiltonien de Hubbard. Il faut se rappeler que la bande hybride  $2p$  et  $3d$  est à demi remplie et non pas la projection de la densité dans les orbitales  $3d$ . Étant donné que le nombre d'électrons dans l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  est déterminé par les liens atomiques du cuivre avec son environnement atomique, la projection de la densité en orbitales  $3d$  ne donnera pas exactement un état avec un seul électron par orbitale. Cependant, l'énergie de répulsion est minimisée pour un nombre d'électrons donné dans l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  lorsque la différence entre l'occupation des spins up et down est maximale, c.-à-d. lorsque l'une des orbitales associées à un spin est remplie complètement. Bien entendu, il y a aussi un phénomène d'équilibrage entre le terme de Hubbard et les autres interactions. En outre, bien que la valeur de l'occupation de l'orbitale de spin up soit bornée à 1 par le principe d'incertitude de Pauli, on voit que la magnétisation ainsi que l'occupation de l'orbitale de spin down continue de, respectivement, monter et descendre avec l'augmentation du  $U$ . Bien que cet effet soit moins important passé le point de saturation (environ 4 eV), la magnétisation continue à croître pour des  $U$  plus grands puisque la petite partie des électrons de spin down qui est retirée de l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  est utilisée pour remplir au maximum les autres orbitales  $3d$  qui ne l'étaient pas complètement. Avec la localisation des charges, vient aussi l'augmentation de la bande interdite puisque la dispersion des bandes est diminuée. Le caractère isolant des cristaux non dopés croît avec la valeur de

répulsion coulombienne.

Jusqu'à maintenant, nous avons montré qu'en présence d'un terme de Hubbard, le système avait tendance à se polariser en spin. Par contre, l'orientation des spins n'est pas déterminée par ce terme d'interaction coulombienne. L'antiferromagnétisme dans les cuprates, doit donc provenir d'une autre interaction. Comme pour le cas d'autres cristaux à orbitales localisées, l'ordre magnétique dans les cuprates ne peut être expliqué par l'échange direct. En effet, la grande distance entre deux atomes de cuivre dans les plans de  $\text{CuO}_2$ , engendrée par la présence de l'atome d'oxygène entre les deux cuivres, combinée à la localisation des orbitales du cuivre empêchent le chevauchement de leurs fonctions d'onde. *De facto*, l'échange direct entre ces atomes ne peut pas donner lieu à une diminution considérable de l'énergie cinétique. Dans les faits, l'interaction responsable de l'alignement antiferromagnétique des spins dans le plan de cuivre et d'oxygène est le superéchange [103]. Celle-ci est une interaction de deuxième ordre de l'hamiltonien d'énergie cinétique. En effet, par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, une corrélation entre les électrons d'un cuivre et son plus proche homologue peut être établie. Supposons un seul électron non apparié dans les orbitales  $3d$  du cuivre et deux électrons dans la dernière orbitale de l'oxygène. Deux sauts électroniques, peuvent mener à une double occupation d'une orbitale  $3d$  du cuivre, un état énergiquement défavorable par une valeur  $U$  comme le montre la Fig. 3.10. Remarquons que cet état ne pourrait pas être obtenu pour un système ferromagnétique, car le principe d'exclusion de Pauli serait violé. Il est alors possible de faire une combinaison linéaire de ces états excités et de l'état antiferromagnétique afin de trouver l'état fondamental de l'hamiltonien total du système. Cet hamiltonien ayant à la fois une partie cinétique et coulombienne, l'état fondamental sera une combinaison linéaire de ces états doublement et simplement occupés. De cette façon, les électrons du cuivre diminuent leur énergie cinétique. Finalement, la forte répulsion coulombienne dans les orbitales de cuivre favorise un état de spin par rapport à l'autre dans l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  et le superéchange vient favoriser l'état antiferromagnétique pour réduire l'importance de l'énergie cinétique du système [104].

Comme discuté antérieurement, on peut décrire le superéchange par un phénomène cinétique de deuxième ordre. De manière analogue à l'hamiltonien à deux corps, il est

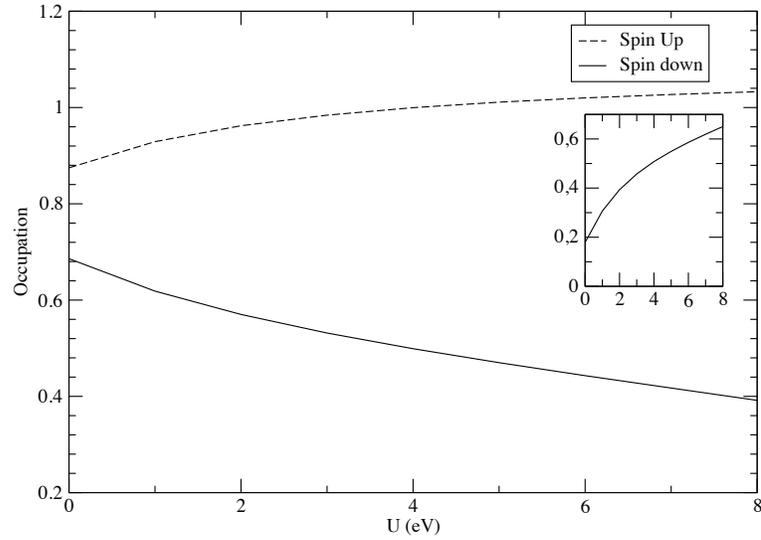


Figure 3.9 – Graphique représentant l’occupation des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre en fonction de  $U$  pour le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  non dopé. On voit la saturation de l’orbitale de spin up et la diminution de la quantité d’électrons dans l’orbitale de spin down. Dans l’encart, la magnétisation en fonction de  $U$  est représentée.

possible d’exprimer l’hamiltonien à un corps dans une base localisée

$$\begin{aligned}
 H_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \psi_{\sigma}(\vec{r}) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\sigma, i, j} \int d^3r \phi_{\sigma}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \vec{\nabla}^2 \phi_{\sigma}(\vec{r} - \vec{R}_j) c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \\
 &= \sum_{\sigma, i \neq j} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma},
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

où

$$t_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int d^3r \phi_{\sigma}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \vec{\nabla}^2 \phi_{\sigma}(\vec{r} - \vec{R}_j). \tag{3.2}$$

On néglige le terme  $i = j$  (interaction sur le site) puisqu’il contribuera pour une

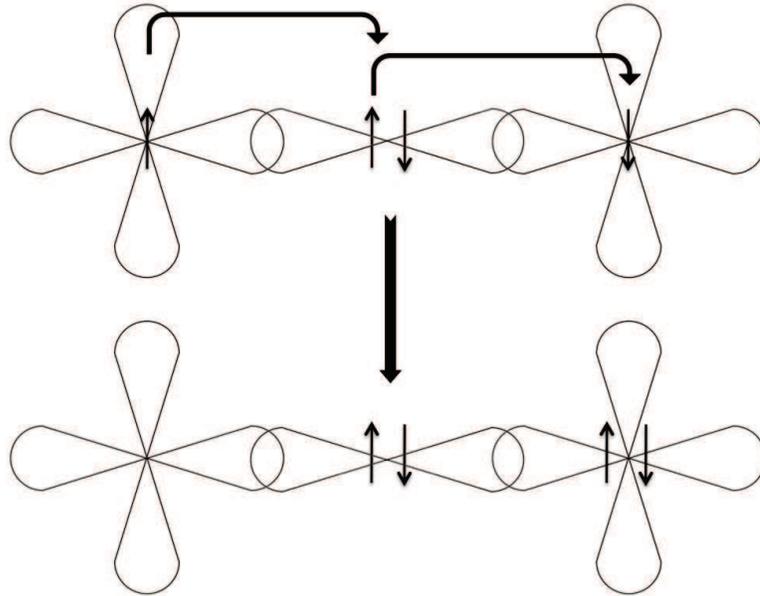


Figure 3.10 – Représentation de l’interaction de superéchange dans les plans de cuivre et d’oxygène. Un double saut d’électron permet de déplacer un électron d’une orbitale atomique de cuivre à celle d’un autre atome de cuivre.

constante à l’énergie du système. L’hamiltonien peut aussi être écrit d’une autre manière qui simplifiera les calculs ultérieurs. On peut exprimer la double somme sur  $i$  et  $j$  (où  $i \neq j$ ) comme une somme sur les différents liens entre les sites. Par exemple, le lien entre le site 1 et 2 ne sera tenu compte qu’une seule fois, donc un terme  $t_{12}$ . On dénotera cette manière de sommer les éléments de la double somme comme  $\langle ij \rangle$ . Finalement, on ne considérera que les interactions aux premiers voisins ce qui signifie que le facteur de saut  $t_{ij}$  sera constant et on le nommera  $t$

$$H_1 = \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}). \quad (3.3)$$

Le terme d’énergie cinétique décrit un saut d’un électron d’un site à un autre. Supposons que ce terme soit petit et qu’on l’introduit dans l’hamiltonien de Hubbard en tant que perturbation. Selon la théorie des perturbations, les états propres de l’hamiltonien de Hubbard que l’on nommera  $|\alpha\rangle$  deviendront (on nommera  $|\beta\rangle$  les états contenant une orbitale doublement occupée)

$$\begin{aligned}
|\bar{\alpha}\rangle &= |\alpha\rangle + \sum_{m \neq \alpha} |m\rangle \frac{\langle m|H_1|\alpha\rangle}{E_\alpha - E_m} \\
&= |\alpha\rangle + \sum_{\beta} |\beta\rangle \frac{\langle \beta|H_1|\alpha\rangle}{E_\alpha - E_\beta}.
\end{aligned} \tag{3.4}$$

La dernière expression a été obtenue grâce au fait que l'application de  $H_1$  sur un état du sous espace simplement occupé  $|\alpha\rangle$  génère un état avec une double occupation  $|\beta\rangle$ , donc les états  $|m\rangle$  autres que  $|\beta\rangle$  ne contribueront pas à la somme. Ensuite, l'énergie totale d'un état  $|\alpha\rangle$  est 0 puisque le terme d'interaction s'annule dans l'espace des états simplement occupés. Il est important de spécifier que dans la première somme de l'équation (3.4),  $E_\alpha - E_m$  ne s'annule pas. Pour les états  $|\beta\rangle$ , leur configuration contient un état doublement occupé, donc leur énergie totale sera  $U$ . Finalement, on peut revenir à une somme sur  $|m\rangle$  dans l'équation précédente puisque, tous les autres termes seront nuls. On obtient alors

$$\begin{aligned}
|\bar{\alpha}\rangle &= |\alpha\rangle - \frac{1}{U} \sum_m |m\rangle \langle m|H_1|\alpha\rangle \\
&= |\alpha\rangle - \frac{1}{U} H_1|\alpha\rangle.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

On peut noter que dans la première expression de la précédente équation le dénominateur ne dépend plus de  $m$ . On reconnaît alors la relation de complétude pour les états  $|m\rangle$ , ce qui simplifie l'équation pour l'état  $|\bar{\alpha}\rangle$ .

Connaissant maintenant la forme des états perturbés, nous pouvons exprimer l'hamiltonien avec la perturbation  $H_{\text{Hubbard}} + H_1$  dans la base des états perturbés. Pour simplifier la notation et pour conserver la notation usuelle en théorie des perturbations, nous référerons à l'hamiltonien de Hubbard par  $H_0$

$$\begin{aligned}
\langle \bar{\alpha}' | H_0 + H_1 | \bar{\alpha} \rangle &= \left( \langle \alpha' | - \frac{1}{U} H_1 | \alpha' \rangle \right) (H_0 + H_1) \left( |\alpha\rangle - \frac{1}{U} H_1 |\alpha\rangle \right) \\
&= \langle \alpha' | (H_0 + H_1) | \alpha \rangle - \frac{1}{U} \langle \alpha' | H_1 (H_0 + H_1) | \alpha \rangle - \frac{1}{U} \langle \alpha' | (H_0 + H_1) H_1 | \alpha \rangle \\
&\quad + \frac{1}{U^2} \langle \alpha' | H_1 (H_0 + H_1) H_1 | \alpha \rangle. \tag{3.6}
\end{aligned}$$

Le premier terme de l'expression (3.6) est nul puisque  $H_0 |\alpha\rangle = 0 |\alpha\rangle = 0$  et  $H_1 |\alpha\rangle \propto |\beta\rangle$ . Pour le second terme, l'application de  $H_0$  sur  $|\alpha\rangle$  annulera une partie de ce terme et il ne restera que le terme en  $H_1^2$ . Finalement, le quatrième terme peut se décomposer en deux parties, dont une que l'on va négliger puisqu'elle est de l'ordre de  $\frac{1}{U^2}$  et qui contient un facteur  $H_1^3$ . Nous obtenons alors

$$\langle \bar{\alpha}' | H_0 + H_1 | \bar{\alpha} \rangle = -\frac{1}{U} \langle \alpha' | H_1^2 | \alpha \rangle - \frac{1}{U} \langle \alpha' | H_1^2 | \alpha \rangle + \frac{1}{U^2} \langle \alpha' | H_1 H_0 H_1 | \alpha \rangle. \tag{3.7}$$

Remarquons que les deux premiers termes sont égaux et s'additionnent. Pour le dernier terme, il est possible de le simplifier en utilisant le fait que  $H_0 H_1 |\alpha\rangle = H_0 (H_1 |\alpha\rangle) \propto H_0 |\beta\rangle$ . Conséquemment l'action de l'hamiltonien de Hubbard sur l'état doublement occupé  $H_1 |\alpha\rangle$  est

$$H_0 (H_1 |\alpha\rangle) = U (H_1 |\alpha\rangle). \tag{3.8}$$

En définitive, les trois termes de (3.7) s'additionnent et il en résulte que

$$\langle \bar{\alpha}' | H_0 + H_1 | \bar{\alpha} \rangle = -\frac{1}{U} \langle \alpha' | H_1^2 | \alpha \rangle. \tag{3.9}$$

De la dernière équation, on peut conclure que l'hamiltonien  $H_0 + H_1 = -\frac{H_1^2}{U}$  pour l'espace des états perturbé  $|\bar{\alpha}\rangle$ . Il faut alors calculer  $H_1^2$

$$H_1^2 = t^2 \sum_{\substack{\langle ij \rangle \langle kl \rangle \\ \sigma \sigma'}} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) (c_{k\sigma'}^\dagger c_{l\sigma'} + c_{k\sigma'}^\dagger c_{l\sigma'}). \tag{3.10}$$

Pour réduire la quantité de termes dans l'expression précédente, on peut noter que les seuls termes non nuls sont ceux où les deux sauts électroniques ramènent l'état  $|\alpha\rangle$  vers l'état avec sites à demi remplis  $|\alpha'\rangle$ . Pour ce faire, il faut que  $\langle ij \rangle$  équivaille à  $\langle kl \rangle$ .  
Donc

$$H_1^2 = t^2 \sum_{\langle ij \rangle \sigma \sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} c_{i\sigma'}^\dagger c_{j\sigma'} + c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} c_{j\sigma'}^\dagger c_{i\sigma'} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{i\sigma'}^\dagger c_{j\sigma'} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{j\sigma'}^\dagger c_{i\sigma'}. \quad (3.11)$$

Ayant obtenu l'hamiltonien  $H_1^2$  et sachant que l'état sur lequel cet hamiltonien sera appliqué est l'état  $|\alpha\rangle$ , qui contient un électron par site, on peut retrancher certains termes de  $H_1^2$ . Les premiers et derniers termes dans (3.11) détruisent deux électrons d'un même site. Cela donnera invariablement zéro lorsque appliqué sur notre état  $|\alpha\rangle$  qui est à demi rempli. Il reste donc deux termes à considérer. On peut noter que ces deux termes sont identiques si l'on fait la substitution de  $i$  et  $j$ . Donc

$$H_1^2 = 2t^2 \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \sigma \sigma'}} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} c_{j\sigma'}^\dagger c_{i\sigma'}. \quad (3.12)$$

Afin de réexprimer l'hamiltonien  $H_1^2$  de manière plus simple, on fait appel aux matrices de Pauli. En effet, on peut exprimer une multiplication d'opérateurs d'échelle en notation matricielle. Les deux lignes de la matrice représentent respectivement la création d'un électron  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  au site  $i$  (on suppose le site  $i$ ). De manière analogue, les deux colonnes de la matrice sont pour la destruction d'un électron  $\uparrow$  ou  $\downarrow$

$$\begin{aligned}
c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(1 + \sigma_{z,i}), \\
c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(1 - \sigma_{z,i}), \\
c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_{x,i} + i\sigma_{y,i}), \\
c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_{x,i} - i\sigma_{y,i}).
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Les matrices de Pauli sont définies par

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{3.14}$$

Avec ces nouvelles définitions, on peut simplifier le terme de  $H_1^2$  en appariant les opérateurs de création et de destruction selon leur site. Pour ce faire, on doit faire une anticommutation entre des opérateurs de même site ce qui apportera un facteur -1, ainsi que deux anticommutations d'opérateurs de sites différents. Il nous faut, par conséquent, introduire les relations de commutation des opérateurs d'échelles. Précisément, pour des électrons (fermions), nous utiliserons des relations d'anticommutation

$$\begin{aligned}
\{c_{i\sigma'}^\dagger, c_{j\sigma}\} &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{ij}, \\
\{c_{i\sigma'}^\dagger, c_{j\sigma}\}^\dagger &= 0.
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Avec toutes ces relations, on exprime alors l'hamiltonien selon

$$\begin{aligned}
H_1^2 &= 2t^2 \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \sigma\sigma'}} -c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} c_{j\sigma'}^\dagger c_{j\sigma} + \delta_{\sigma\sigma'} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} \\
&= -2t^2 \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \sigma\sigma'}} \frac{1}{2} (1 + \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j) \\
&= -t^2 \sum_{\langle ij \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j + Cte.
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Le dernier terme de la première ligne de (3.16) peut être négligé puisqu'il contient l'opérateur nombre qui donnera une constante pour les états  $|\alpha\rangle$ , ceux-ci contenant seulement un électron par site. Par le même argument on peut négliger la constante dans la dernière ligne de (3.16). Aussi, la relation suivante a été utilisée pour arriver au résultat final de (3.16)

$$\begin{aligned}
\sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} c_{j\sigma'}^\dagger c_{j\sigma} &= c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} + c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \\
&= \frac{1}{4} \left[ (1 + \sigma_{z,i})(1 + \sigma_{z,j}) + (\sigma_{x,i} + i\sigma_{y,i})(\sigma_{x,j} - i\sigma_{y,j}) + (\sigma_{x,i} - i\sigma_{y,i})(\sigma_{x,j} + i\sigma_{y,j}) \right. \\
&\quad \left. + (1 - \sigma_{z,i})(1 - \sigma_{z,j}) \right] \\
&= \frac{1}{2} (1 + \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j).
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Finalement, en remplaçant les matrices de Pauli par l'opérateur spin  $\vec{S}_i = \frac{1}{2} \vec{\sigma}_i$  on obtient l'expression de l'hamiltonien total ( $H_{\text{Hubbard}} + H_1$ ) dans la base des états perturbés par  $H_1$

$$H_{\text{sxc}} \approx \frac{4t^2}{U} \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \tag{3.18}$$

On constate alors que l'hamiltonien effectif du système perturbé est l'hamiltonien d'Heisenberg, avec une constante  $J$  qui est nécessairement positive puisque  $U$  et  $t^2$  sont

absolument positifs. Cet hamiltonien favorisera alors les états antiferromagnétiques.

### 3.4 Phase métallique et supraconductrice

Pour les autres phases de ces systèmes, lorsque le dopage en trous est assez important dans les plans de cuivre et d'oxygène, l'interaction de superéchange diminuera en importance. Lors du dopage des plans de cuivre et d'oxygène en trous, ces derniers se localisent majoritairement sur les oxygènes. De ce fait, le chevauchement entre les orbitales des atomes de cuivre et d'oxygène se réduit au fur et à mesure que des trous seront introduits dans les plans de  $\text{CuO}_2$ . À une valeur de dopage donnée (voir les deux diagrammes de phase 3.6 et 3.11), l'état antiferromagnétique n'est plus favorisé au profit d'un état supraconducteur. Par ailleurs, des mesures de de Haas-van Alphen ont mesuré la forme de la surface de Fermi pour les cuprates dans le domaine de dopage supraconducteur (après la suppression de la supraconductivité par un champ magnétique intense) et démontré hors de tout doute le caractère métallique de l'état normal des cuprates dopés [105]. Dès lors, les électrons ne seront plus localisés sur une seule orbitale d'un certain spin. Bien qu'une forte répulsion coulombienne soit encore présente sur les orbitales du cuivre, le gain en énergie cinétique sera plus important et la délocalisation des électrons donnera lieu à un état métallique. Rappelons que l'antiferromagnétisme n'est plus possible ici et donc pour diminuer l'énergie cinétique le système doit fortement délocaliser ces électrons, ce qui résulte en un métal.

Comme on peut le constater sur la Fig. 3.11, l'accroissement de la  $T_c$  pour le régime en deçà de la  $T_c^{max}$  ou la diminution de  $T_c$  pour le régime de dopage passé  $T_c^{max}$  n'est pas monotonique. En effet, le dôme supraconducteur présente plusieurs fluctuations de la température critique de supraconductivité dues à divers phénomènes liés à des brisures de symétries. Une telle anomalie a été observée dans le  $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$ . Son impact est par contre drastique sur la  $T_c$ . En effet pour le dopage  $x = \frac{1}{8}$ , la température critique de supraconductivité chute radicalement comme on peut le constater dans la Fig. 3.11.

Des mesures de diffusion de neutron ont montré, pour un dopage près de 0.125, une structure de commensurabilité de 8 cellules primitives. Les pics sur la Fig. 3.12 sont si-

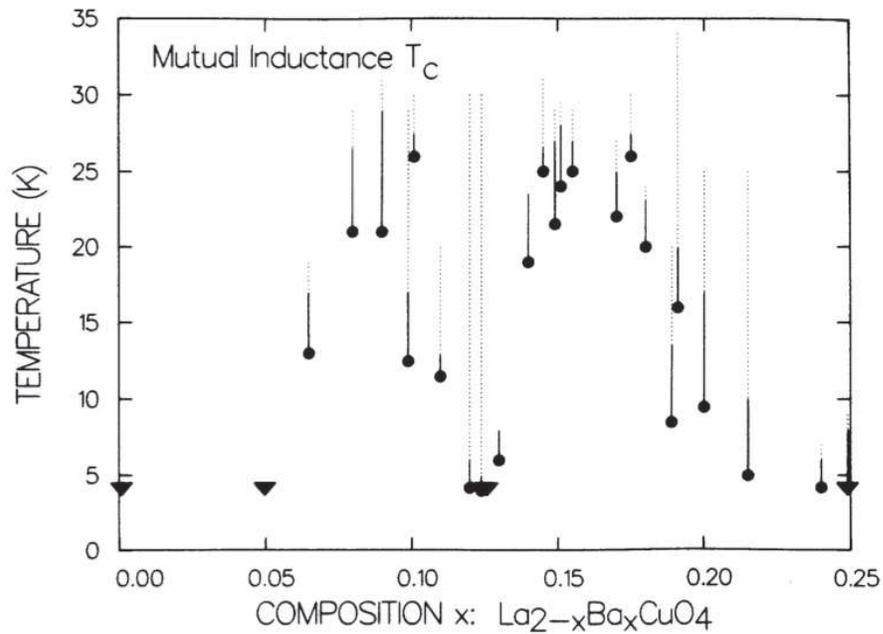


Figure 3.11 – Diagramme de phase du dôme supraconducteur pour le  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . On voit clairement la réduction majeure de la température critique de supraconductivité. Tiré de [106]

tués très près de la valeur 0.125. Cela suggère que, pour ce dopage, une réorganisation de la structure atomique et de la densité électronique brise la symétrie de translation dans la direction de cette nouvelle structure. Afin d'expliquer ce phénomène, des états magnétiques s'étendant sur 8 cellules du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ont été étudiés [107]. Ces phases magnétiques ainsi que d'autres phases magnétiques fluctuantes observées pour des dopages différents de 0.125 sont nommées rayures(stripes) [108, 109]. Ceux-ci représentent une bonne hypothèse pour l'état observé à  $x = 0.125$ . Les rayures sont caractérisées par une distribution inhomogène des trous dans les plans de  $\text{CuO}_2$ . En effet, des régions riches en trous et métalliques cotoient des régions pauvres en trous et isolantes. Les régions métalliques proposées, étant pratiquement unidimensionnelles, pourraient représenter un exemple de liquide de Luttinger [110]. En outre, un modèle décrivant l'état de rayure comme étant un liquide de Luttinger hybridé par les parties pauvres en trous a été postulé [111]. Les mesures de diffraction de neutrons révèlent également un ordre de charge, sous-jacent à l'ordre magnétique, de commensurabilité de 4. Conséquemment, les états

de rayures doivent avoir une distribution de charge qui a une périodicité de 4 unités, mais un ordre magnétique de 8 unités.

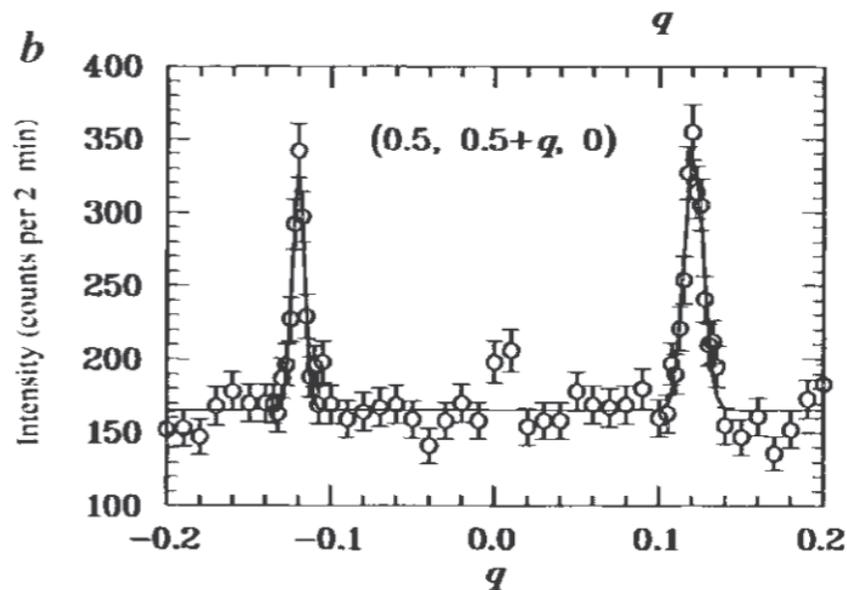


Figure 3.12 – Pics de diffusion de neutrons dans la direction  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  pour un échantillon de  $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ . On y voit deux pics indiquant une structure de périodicité 8. Tiré de [112]

### 3.5 L'impact de la LDA+U sur les systèmes à électrons fortement corrélés

La LDA+U corrige pour la faible répulsion coulombienne dans les orbitales localisées  $d$  ou  $f$ . Dans les études effectuées dans le cadre de mon doctorat, seules les orbitales  $3d$  du cuivre nécessitaient une correction pour la répulsion coulombienne. La Fig. 3.14 montre bien que l'orbitale  $3d$  est plus localisée comparée aux orbitales  $s$  ou  $p$  de ce même atome. Effectivement, celle-ci est localisée à l'intérieure d'un rayon d'environ 4 bohrs. Pour le cas du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , la PBE seule ne réussit pas à simuler l'état antiferromagnétique. La raison étant que malgré une interaction coulombienne non négligeable dans les orbitales localisées du cuivre prises en compte par cette fonctionnelle, celle-ci n'est pas assez grande pour que la double occupation de l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  soit minimisée. Par conséquent, l'effet de superéchange entre les atomes de cuivre, via un atome d'oxygène, n'est pas nécessaire afin de diminuer l'énergie totale du système et le système reste un

métal pour toutes les valeurs de dopage. Il en résulte que la phase antiferromagnétique est complètement éludée. Il faut donc appliquer un terme de Hubbard pour bien décrire cette phase (voir Fig. 3.13).

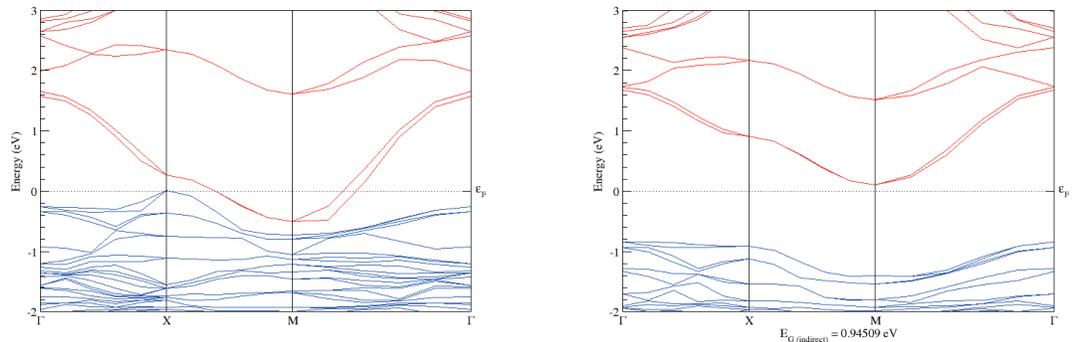


Figure 3.13 – Structures de bandes du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ . Le graphique de gauche a été obtenu avec la fonctionnelle LDA tandis que celui de droite résulte d'un calcul LDA+U avec une répulsion coulombienne de 8 eV pour les orbitales localisées du cuivre.

Dans ce cas-ci, avec un  $U$  de 8 eV, on obtient une magnétisation de  $0.6 \mu_B$  sur les atomes de cuivre ce qui est en accord avec la valeur expérimentale de  $0.66 \mu_B$  [113]. On remarque que la structure de bandes est grandement modifiée par l'ajout du terme de Hubbard. Sans  $U$ , la DFT prédit un état métallique puisque les bandes ne sont pas complètement remplies. Une largeur de bande interdite de l'ordre de 1 eV s'ouvre toutefois dans la structure de bandes due à la localisation des charges qui s'opère grâce à la forte répulsion coulombienne.

Lorsque l'on dope ce système, les trous se répartissent sur les atomes du cristal. Plus particulièrement, dans le plan, ceux-ci sont majoritairement localisés sur les oxygènes. En outre, les trous ont tendance à se délocaliser sur les 4 atomes d'oxygène entourant un atome de cuivre. De plus, pour minimiser l'énergie totale du système, les trous ont tendance à adopter une configuration de spin inverse par rapport au moment magnétique sur l'atome de cuivre. Aussi, un lien avec le trou situé sur le cuivre s'établit, réduisant le coût énergétique des trous dans les plans de cuivre et d'oxygène. On appelle cette configuration des trous, un singulet de Zhang et Rice [114].

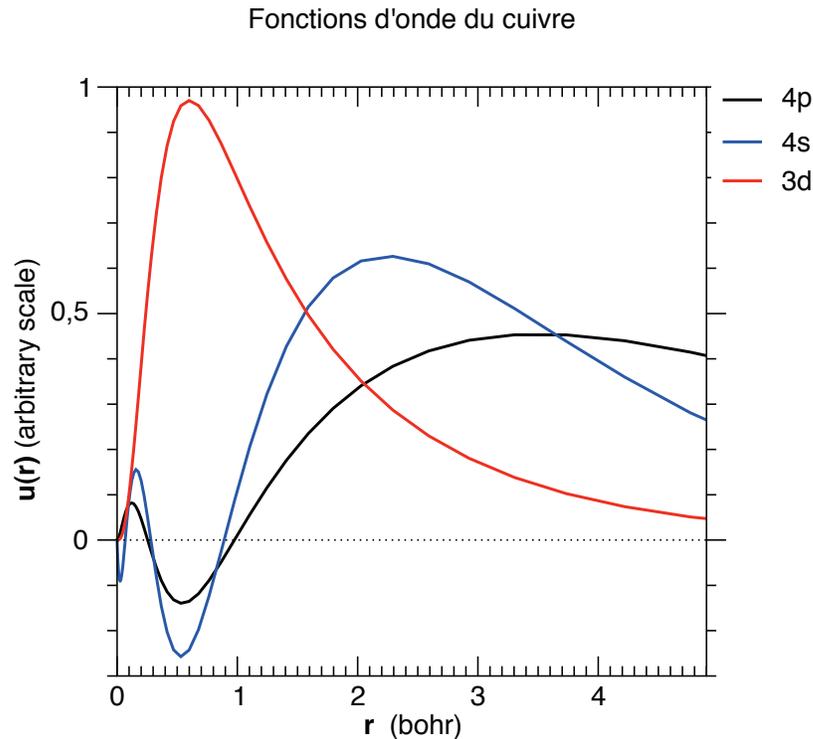


Figure 3.14 – Diagramme présentant l’amplitude des fonctions d’onde tous électrons  $s$ ,  $p$   $d$  du cuivre en fonction de sa distance par rapport au noyau atomique ( $r=0$ ). Contrairement aux orbitales  $s$  ou  $p$ , l’orbitales  $d$  est majoritairement comprise dans un rayon 4 bohrs.

Cependant, il peut arriver que la LDA+U favorise trop le superéchange dans les cuprates. En effet, pour une valeur de  $U$  donnée, on peut voir que la magnétisation dans le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  dopé persiste au delà des limites imposées par l’expérience. Pour une petite valeur de  $U$ , ici 1 eV, l’état antiferromagnétique est retrouvé jusqu’à un dopage de 0.15. La Fig. 3.15 montrent la magnétisation pour des  $U$  de 1 eV et 4 eV à différentes valeurs de dopage. Comme on peut le constater la magnétisation chute avec l’augmentation du dopage, le superéchange étant moins important pour des dopages plus élevés. Cependant, plus la répulsion coulombienne est forte, plus celle-ci persiste longtemps. De plus, on remarque que pour le  $U$  de 4 eV, la magnétisation diminue plus lentement. Ceci s’explique par le fait que pour le cas du  $U$  élevé, l’occupation de l’orbitale atomique  $3d_{x^2-y^2}$  de spin up est complètement occupé tandis que pour celui avec un faible  $U$  l’occupation

de la même orbitale est déjà 10% plus bas. Cela implique que pour obtenir un moment magnétique nul, c.-à.-d. une différence négligeable entre l'occupation des spins up et down, plus le  $U$  est grand (jusqu'à une valeur de saturation qui est d'environ 4 eV), plus lente sera l'égalisation de l'occupation des deux états de spin.

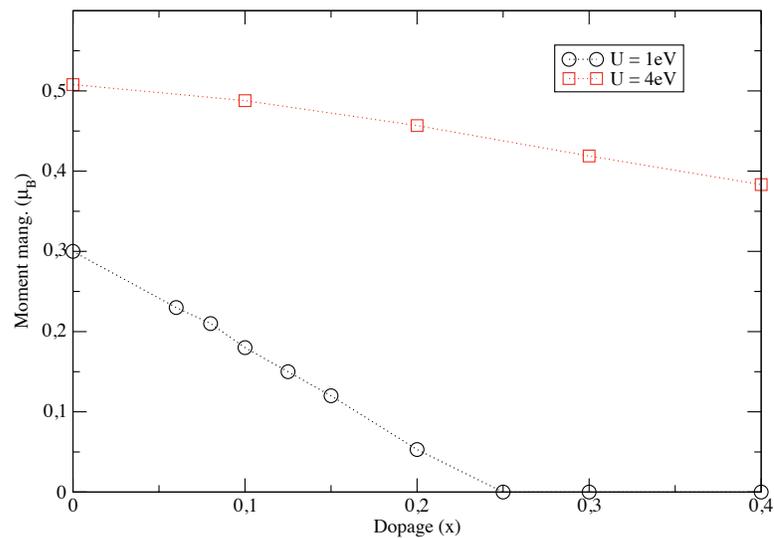


Figure 3.15 – Moment magnétique sur le cuivre pour  $U=1$  eV et  $U=4$  eV en fonction du dopage dans le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ .

En conclusion, la LDA+U (ou la PBE+U) s'avère nécessaire pour décrire certaines phases, notamment les phases magnétiques des cuprates. Grâce à celle-ci, on peut étudier les propriétés de matériaux ayant des électrons fortement corrélés. Il faut toutefois prendre en compte que l'impact de la répulsion coulombienne peut favoriser certains états au détriment d'autres. Aussi, la différence d'énergie entre différentes phases magnétiques (avec un  $U$  constant) est valable et nous informe sur la stabilité de ces configurations de spin avec cette approche.

### 3.6 Calcul du dopage dans le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Le dopage dans les plans de cuivre et d'oxygène du composé  $\text{YBaCuO}$  n'étant pas direct, il est calculé grâce à une relation empirique [115]. Celle-ci se base sur le rapport entre la température critique de supraconductivité maximale d'une famille de cuprate et la température critique d'un composé de cette famille

$$1 - \frac{T_c}{T_{max}} = 82.6(p - 0.16)^2, \quad (3.19)$$

où  $p$  est le dopage en trou du système (on utilisera  $p$  pour marquer la différence entre le dopage effectif et le nombre d'atomes d'oxygène ajoutés dans le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ). Cette équation a été développée à partir de résultats sur le  $\text{LaCuO}$  dans lequel le mode de dopage permet l'évaluation de cette valeur simplement en connaissant la structure (la fraction de strontium substituée au lanthane). Par contre, l'équation (3.19) ne tient pas compte de la suppression de la  $T_c$  pour le cas  $x = \frac{1}{8}$ . Hormis cette faille, il a été prouvé expérimentalement que cette relation décrit bien les autres régions de dopage dans le dôme supraconducteur [97]. Les valeurs de dopage obtenues pour le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  et le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$  sont respectivement de 0.09 et 0.19. Il est à noter que la valeur de 0.09 est sujette à varier légèrement dépendamment de l'arrangement des chaînes de  $\text{CuO}$  (les chaînes sont à demi remplies) dans le cristal.

Par des calculs de PBE+U, avec un facteur de répulsion coulombienne de 8 eV, j'ai calculé les dopages effectifs dans chaque plan de  $\text{CuO}_2$  pour les composés avec 6.5 et

atome	$p$
Cu	0.04
$\text{O}_{apical}^1$	0.11
$\text{O}_{apical}^2$	0.03
$\text{O}_{plan}$	0.04

Tableau 3.I – Nombre de trous pour les atomes du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ . L'oxygène apical numéro 1 se situe dans la partie où la chaîne de  $\text{CuO}$  est remplie. L'oxygène apical numéro deux se situe sur la partie où la chaîne n'est pas remplie par un atome d'oxygène. Les atomes d'oxygène dans le plan ayant la même charge atomique, une seule valeur est présentée.

7.0 atomes d'oxygène par cellule primitive. Pour ce faire, j'ai obtenu les charges de Bader (discutées dans le chapitre précédent) pour le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  pour  $x = 0$ ,  $x = 0.5$  et  $x = 7.0$ . Afin de pouvoir comparer les charges pour  $x = 0$  avec les deux autres systèmes, j'ai obtenu les charges atomiques du cristal de dopage nul à partir de la densité électronique de la phase non magnétique. La phase antiferromagnétique modifie la répartition des charges dans les plans de  $\text{CuO}_2$ . Les résultats montrent un accroissement de la charge électronique sur les atomes d'oxygène du plan, au détriment de l'atome de cuivre. Cependant, les deux phases possèdent le même nombre d'électrons au total dans leurs plans. Aussi, la valeur de la charge sur les oxygènes apicaux du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  demeure stable pour les deux phases étudiées. J'ai alors obtenu la position des trous dans les plans de cuivre et d'oxygène en soustrayant aux charges atomiques obtenues pour  $x = 0.5$  et  $x = 1$ , leur homologue pour le cristal non dopé. Ensuite, j'ai sommé le nombre de trous des deux oxygènes d'un plan de  $\text{CuO}_2$ , ainsi que celles du cuivre et de l'oxygène apical. La raison pour laquelle on doit additionner la charge de l'oxygène apical vient de la manière d'évaluer le dopage dans le  $\text{LaCuO}$ . En effet, pour obtenir l'équation (3.19), on a supposé que chaque atome de strontium (ou baryum) substitué à un atome de lanthane donne un trou dans le plan de cuivre et d'oxygène. De ce fait, les deux atomes apicaux autour du cuivre dans le  $\text{LaCuO}$ , qui absorberont une partie du trou inséré dans la structure, doivent être comptabilisés afin d'avoir une description correcte de la répartition des trous dans la cellule primitive de cuprates dopés. Pour le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ , l'analyse de Bader a donné un dopage de 0.18 trou par cellule primitive, une valeur très près du résultat empirique.

L'analyse du  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  n'est pas aussi simple, puisque le nombre d'atomes d'oxygène dans les chaînes n'est pas entier. En effet, pour la phase ordonnée, une chaîne sur deux est remplie par un atome d'oxygène. Le nombre de trous pour les atomes de ce composé est résumé dans le Tableau 3.I. Pour prendre en compte la différence de charge des deux types d'atomes d'oxygène apicaux, une moyenne a été prise entre ces valeurs. Le dopage effectif obtenu est alors de 0.10 trou par cellule primitive. Cette valeur est aussi très près de la valeur empirique de 0.09. Comme il a été discuté auparavant, l'agencement des chaînes remplies et vides dans le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  donne lieu à de petites variations de

dopage et donc aussi de  $T_c$ . Notre calcul étant périodique, un arrangement aléatoire n'est pas possible. Malgré cela, la valeur obtenue avec la DFT+U est assez proche de la valeur acceptée. En définitive, on peut utiliser la DFT+U, combinée à une analyse de Bader, afin de calculer adéquatement le dopage dans les plans de cuivre et d'oxygène des cuprates.

Ci-dessous se trouve l'article sur les ordres magnétiques dans les cuprates. En premier lieu, afin de pouvoir utiliser la fonctionnelle PBE+U (ou la LDA+U), j'ai dû créer les pseudopotentiels dans le standard PAW. En effet, comme discuté dans l'introduction, la méthode PAW facilite l'utilisation de la fonctionnelle contenant un terme de Hubbard. Le site web officiel d'ABINIT ne contenant pas les fichiers de pseudopotentiels dont j'avais besoin pour simuler les atomes dans mes cristaux, j'ai construit chacun des pseudopotentiels et vérifié la validité de ceux-ci sur différentes structures. De plus, j'ai rédigé le premier tutoriel sur l'utilisation de la LDA+U dans le code ABINIT, qui se trouve maintenant sur le site web officiel. Voici en résumé les contributions que j'ai apportées à cet article :

- Initiation du projet sur les cuprates
- L'ensemble des calculs *ab initio*
- L'analyse de Bader et l'analyse de la localisation des trous
- La création des pseudopotentiels PAW décrivant le YBaCuO et le LaCuO
- La rédaction de l'article
- Une partie de la revue de la littérature

Michel Côté a supervisé le projet, contribué à l'analyse des données et pris part à la rédaction de l'article.

### 3.7 DFT+U study of magnetic order in doped $\text{La}_2\text{CuO}_4$ crystals

Simon Pesant and Michel Côté

*Département de Physique and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP)  
Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C  
3J7 Canada*

This article presents the results of several magnetic phases of doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  using density-functional theory with an added Hubbard term (DFT+U). Doping factors from  $x = 0$  to 0.25 were examined. We found that a bond centered stripe is the magnetic ground state for  $x = \frac{1}{8}$  and  $x = \frac{1}{4}$ . No stable stripe order was found for  $x = \frac{1}{6}$ . Analysis of the electron density revealed that apical oxygen atoms, those located above and below the copper atoms in the  $\text{CuO}_2$  planes, hold a non negligible part of the holes at large doping and present a small spin polarization. Finally, the charge reorganization caused by the magnetic stripe modulation was studied for bond centered and atom centered stripes.

#### 1. Introduction

Over the last few years, studies on high- $T_c$  cuprates have reported that the superconducting state competes with magnetic stripe phases [116, 117]. For low doping, the superexchange [103] is strong enough to favor an antiferromagnetic order. With increased doping, this interaction is weakened and a superconducting phase can arise. In the  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  system, a sharp decrease in the superconducting temperature is observed for a doping factor of  $x = \frac{1}{8}$ . At that fraction of strontium substitution, static stripe ordered phases have been detected [112]. Magnetic phases were also identified for other dopings, up to 0.18 [108, 109, 118].

In order to understand the phenomena that yields spin stripes in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , two commensurate magnetic arrangements were proposed in previous works [112, 119]. They are depicted in Fig. 3.17 and 3.18. Their types of magnetic structure break the translation symmetry of the unit cell. The main difference between these stripes is the location of holes in the structure. In the first one, the holes are located on copper atoms

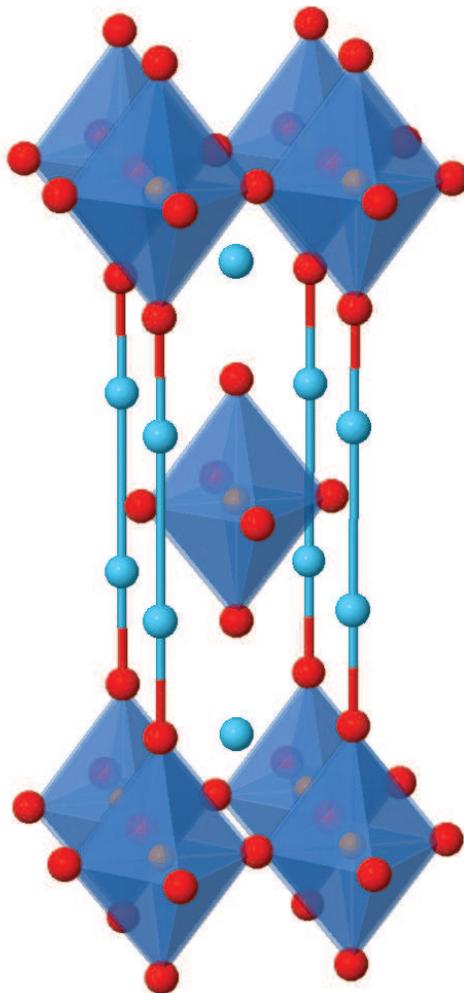


Figure 3.16 – Atomic structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Lanthanum atoms are represented by blue spheres, copper atoms by gold spheres and oxygen atoms by red spheres. Apical oxygens are located above and below the copper. In plane oxygens  $\text{O}_1$  and  $\text{O}_2$  are in  $x$  and  $y$  directions in the  $\text{CuO}_2$  plane.

and it is generally referred as an atom-centered stripe (AC). The other configuration is known as a bond-centered stripe (BC) because holes are localized on oxygen atoms between copper atoms in the  $\text{CuO}_2$  planes.

It is relatively difficult experimentally to measure the spin configuration in the stripe configurations. To help characterize these phases, we conducted an *ab initio* study on different magnetic structures to determine their relative stability. To this end, we used an ex-

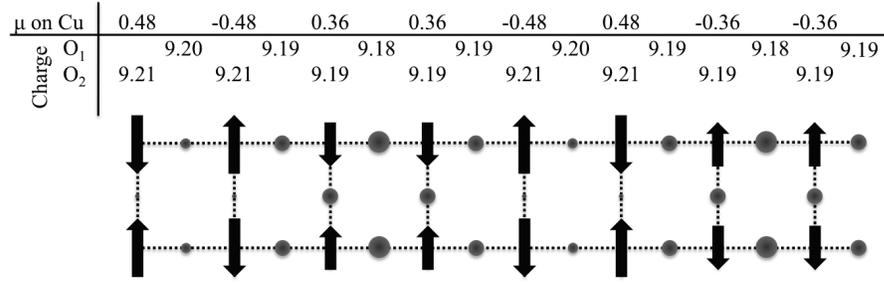


Figure 3.17 – Representation of the bond-centered stripe. The oxygen atoms are represented by circles and the size of each circle is proportional to the hole content on this oxygen atom. For every copper atom, an arrow indicates the orientation of the magnetization of its  $3d_{x^2-y^2}$  orbital. On top of the picture are presented respectively the copper magnetizations and the charge on O<sub>1</sub> and O<sub>2</sub>. The position of the charge values indicate the position of the atom in the stripe. The values were obtained using  $U=4$  eV

tension of density-functional theory that include a Hubbard term within the hamiltonian[120] which we found is necessary to stabilize the stripe configurations. We also looked at these magnetic phases for different doping factors. Precisely, we report the study of the stability of magnetic orders for doping ranging from  $x = 0$  to 0.25. Bond-centered and atom-centered stripes were considered as well as the antiferromagnetic state. The next section describes the method used and it is followed by a section where we analyze the stability of the different magnetic stripes, the amplitude of the magnetic moments on copper atoms and the atomic charge density for each stripe. Finally, holes distribution is calculated in different stripes and compared to the antiferromagnetic phase with the same doping. It is found that for  $x=0.125$  and 0.25, the ground state is the BC stripe and for large doping values, a non negligible part of holes are localized on apical oxygen atoms.

## 2. Method

This work has been realized within the Kohn-Sham approach[9] of the density-functional theory[3] (DFT) using the Projected Augmented Waves (PAW) [121] formalism as implemented in the ABINIT code [122, 123]. For the exchange-correlation functional, we used the general gradient approximation of Perdew-Burkes-Ernzerhof [19]. To

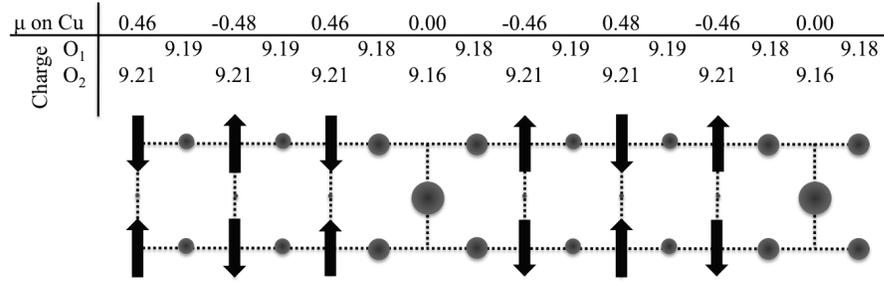


Figure 3.18 – Representation of the atom-centered stripe. The oxygen atoms are represented by circles and the size of each circle is proportional to the hole content on this oxygen atom. For every copper atom, an arrow indicates the orientation of the magnetization of its  $3d_{x^2-y^2}$  orbital. On top of the picture are presented respectively the copper magnetizations and the charge on O<sub>1</sub> and O<sub>2</sub>. The position of the charge values indicate the position of the atom in the stripe. The values were obtained using  $U=4$  eV

account for the correlation energy of the strongly localized copper  $3d$  orbitals, we employed a Hubbard term within the functional (DFT+U)[120]. The Hubbard parameters  $U$  and  $J$  within this method need to be determined and there exist approaches[25, 124] to calculate these values within the DFT formalism. We have considered two values for the  $U$  term, 4 and 8 eV, with a  $J$  term of respectively 0.4 and 0.8 eV. The value of 8 eV for  $U$  was chosen because it was determined using a density-functional approach[25] in a previous study of this system[119] using a local density functional for the exchange-correlation energy. Since the present study uses a general gradient approximation for the exchange-correlation functional which is thought to account better for the correlation energy of localized orbitals, we also used the lesser value of 4 eV for the  $U$  term. A plane-wave basis set with a maximal kinetic energy of 35 Ha was employed. The Monkhorst-Pack [125] k-point grids for the 8 units supercell, 6 units supercell and 4 units supercell were respectively  $4 \times 4 \times 2$ ,  $6 \times 6 \times 4$  and  $8 \times 8 \times 6$ . Full relaxation of the structures was done in order to obtain their lowest energy configuration.

The doping of the antiferromagnet  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  was done by subtracting a number of electrons from the system and adding a neutralizing background. The atomic structures studied were based on the tetragonal cell with space group  $I4/mmm$ . This structure gave good results for doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  crystals in a previous work [126]. It was also observed that for static stripe ordered phases with neodymium added to pin down the magnetic

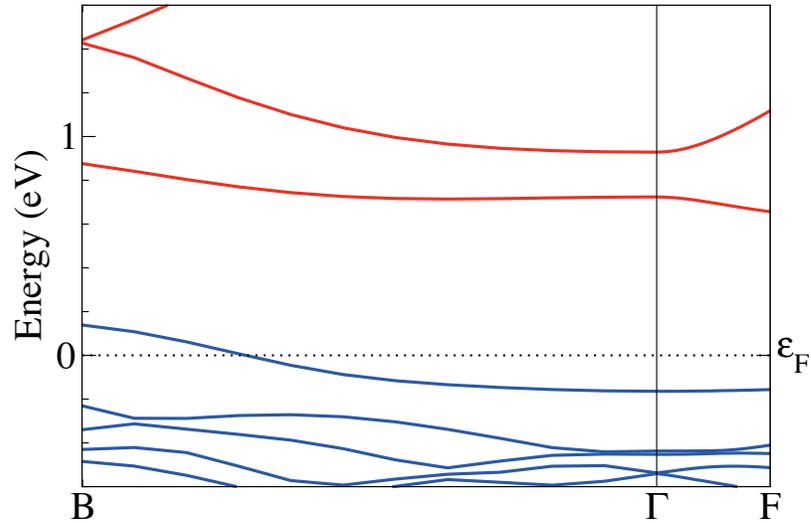


Figure 3.19 – DFT+U band structure of the BC stripe with  $U=4$  eV. The band crossing the Fermi level corresponds to the direction perpendicular to the stripe. The other path is oriented along to the stripe.

order, the crystal shows  $I4/mmm$  symmetries [127, 128] which validate the use of this atomic structure for the study of stripes in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Recently, it was observed that stripes can occur in crystals doped only with barium [129] indicating that magnetic rare-earth atoms are not required for the appearance of stripes in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  crystals further validating our doping procedure.

	$x = 1/8$		$x = 1/4$		$x = 1/6$	
	$U=4\text{eV}$	$U=8\text{eV}$	$U=4\text{eV}$	$U=8\text{eV}$	$U=4\text{eV}$	$U=8\text{eV}$
BC	0.065	0.282	0.020	0.197	0.009	0.091
AC	0.058	0.245	0.014	0.129		
AF	0.007	0.242	0.002	0.184	0.054	0.272

Tableau 3.II – Energy differences per copper atom (in eV) between the magnetic phases considered and the normal metallic phase for three doping values. Results are given for two  $U$  values. The antiferromagnetic phase is named AF. Note that for  $x = \frac{1}{6}$ , only one type of stripe was calculated. See text for details.

### 3. Results and Discussion

First, we will presents the study of the stability of magnetic phases and the copper magnetization. It will be followed by the charge analysis of the stripe phases. Finally, the hole distribution is computed for the different stripes considered.

#### 3.1 Total energy stability analysis

For  $x = 0.125$ , we constructed a 8 units supercell in which we removed one electron. We first calculated the normal state given by the DFT+U approach without spin polarization. This state is clearly metallic due to the odd number of electrons per primitive cell. We then computed the three magnetic states, the AC and BC stripes and the antiferromagnetic phase, and we calculated the total energy differences between these states and the normal metallic state. These results are reported in Table 3.II. We find that the BC stripe has the lowest energy for both values of  $U$  used. This indicates that the bond-centered stripe should be the ground state of  $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$  which is in agreement with previous results reported in the literature [119]. The band structure of this stripe for  $U = 4$  eV, shown in Fig. 3.19, shows a metallic behavior. The band crossing the Fermi level is in the direction perpendicular to the stripe. Increasing  $U$  to 8 eV does not change the metallic property of the crystal but it reduces the bandwidth of the highest occupied band from 0.3 to 0.2 eV. It also increases the band gap between the half filled band and the first completely unoccupied band to 1.9 eV. This is similar to the non-doped antiferromagnetic insulator phase where an increase of  $U$  pushes the unoccupied band to higher energy. Furthermore, we note that the atom-centered stripe is the second lowest energy state. Only a small energy difference separates the BC stripe from the AC stripe for both values of  $U$  used. We also see that the antiferromagnetic state is barely stable as compare to the normal state for a  $U$  value of 4 eV but that the stability of this state is greatly increased for a  $U = 8$  eV and it is comparable to the AC stripe total energy for this value of  $U$ . The reason is that an increase of  $U$  favors the magnetization of the electrons in the  $3d_{x^2-y^2}$  orbital. Finally, we notice that the difference in energy between

of the BC stripe and the other two phases increased when the  $U$  term changes from 4 to 8 eV.

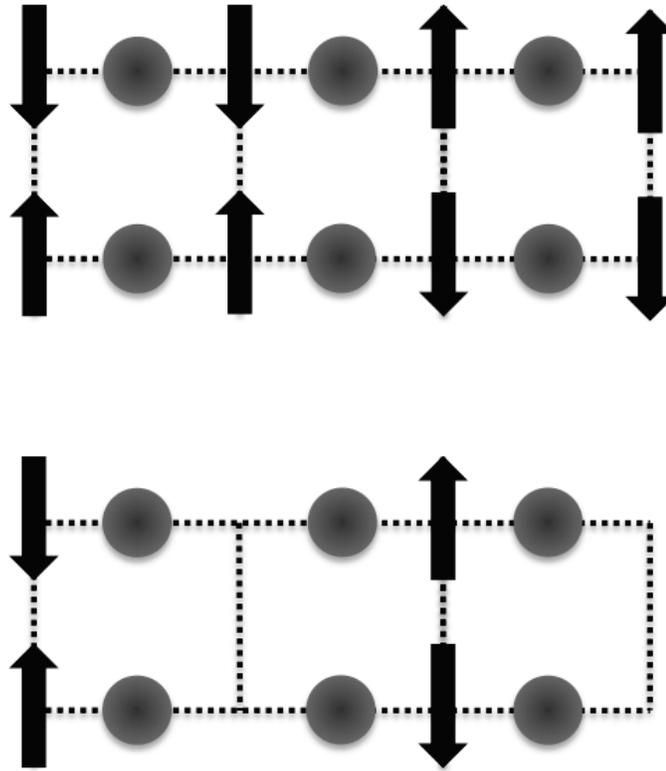


Figure 3.20 – Representation of the two magnetic stripe orders. The upper panel represents the bond-centered stripe (BC) and the lower panel the atom-centered stripe (AC). The circles represent the oxygen atoms. Arrows, located on the copper sites, indicate the orientation of the magnetization of the  $3d_{x^2-y^2}$  orbitals.

Using the same approach, we studied other magnetic configurations with different doping levels. First, we constructed a supercell containing 4 primitive cells. Removing an electron from the total density, we obtained a doping fraction per cell of  $\frac{1}{4}$ . We then computed three commensurate magnetic structures, one being the antiferromagnetic state. The other magnetic structures are shown in Fig. 3.20. These magnetic orders are based on the 8 units supercell spin configurations. They represent possible states for  $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_4$ . The difference in total energies for these different structures are also reported in Table 3.II. Again, the BC arrangement is the lowest energy state. Nonetheless, the energy differences are smaller compared to the case of  $x = \frac{1}{8}$ . This is due to hole

formation in oxygen and copper orbitals that limits the effective spin coupling on copper atoms. Nevertheless the DFT+U method predicts that a magnetic order, similar to the BC structure, can be found in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  for a doping of  $x = 0.25$ . Interestingly, the AC stripe is not favored compared to the antiferromagnetic state for this doping and  $U=8$  eV. For the smaller value of  $U$ , the AC phase is more stable than the antiferromagnetic order. This is explained by the important increase in stability of the antiferromagnetic phase for  $U=8$  eV compared to  $U = 4$  eV. For this doping factor, the superconducting temperature is almost zero. Consequently, a stripe phase would not generate an important drop in superconducting critical temperature ( $T_c$ ). Besides, the results obtained by the DFT+U show that for a  $U = 4$  eV in copper orbitals, the disparity between the normal metallic and the antiferromagnetic states is 2 meV per unit cell. Because no static antiferromagnetic state is observed for  $x = 0.25$ , the small difference in energy obtained with this value of  $U$  seems to describe correctly this system. The BC stripe being an order of magnitude more stable than the antiferromagnetic state, it means that BC stripe could be detected in  $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_4$ . It is possible though that this state is fluctuating, like in the case of stripe order in 0.125 doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . The results with  $U=8$  eV show that for a greater Coulomb repulsion, the stripe ordered phase is even more favored. However, for this value of doping, it is reasonable to think that the effective  $U$  term would be even smaller than 4 eV which would explain why the metallic state is the most energetically favorable state at that doping.

In order to investigate the stability of magnetic order near the optimal doping ( $x \approx 0.19$ ), we studied a 6 units long supercell with a doping factor of  $\frac{1}{6}$ . This time, magnetic orders based on the stripes for  $x = 0.125$  were not possible without breaking the commensurability of the magnetic unit cell. As a result, we considered a magnetic stripe consisting of three up spins followed by three down spins. We found that this phase was not stable compared to the antiferromagnetic state for the two values of  $U$ . The AC and BC stripes being incompatible with the commensurability of the supercell, DFT+U predicts that no commensurate stripe order should be detected for  $x = \frac{1}{6}$ . In this case, the energy difference between the antiferromagnetic state and the normal metallic state is a little higher than for the case  $x = 0.125$ . The difference in doping value being close to

0.125, the antiferromagnetic phase of  $x = \frac{1}{6}$  should be similar to 0.125 phase. This will be shown in the next section.

### 3.2 Magnetic moments

For each doping value, the main difference between the stripe configurations is the region where holes are located. Depending on where the holes are based in the  $\text{CuO}_2$  plane, it modifies the interactions between copper and oxygen atoms. As mentioned before, it affects the superexchange interaction resulting in a modulation of the magnetic moments throughout the supercell. To analyze the magnitude of the moments, we can split the stripes in antiferromagnetic and ferromagnetic parts. The BC stripe can be described by alternating antiferromagnetic and ferromagnetic regions. On the other hand, the AC stripe contains two antiferromagnetic domains separated by non-polarized walls. We found that, for  $x = 0.125$ , see Fig. 3.17 and 3.18, the antiferromagnetic parts for the BC as well as for the AC stripes have magnetic moments very close to the antiferromagnetic phase with the same doping factor. In fact, the copper magnetization in the antiferromagnetic phase are  $0.45$  and  $0.63 \mu_B$  for  $U = 4$  eV and  $8$  eV respectively. At zero doping, the experimental value is  $0.6 \mu_B$  which is well reproduced with a  $U$  of  $8$  eV, however, for this value of the Coulomb repulsion, the antiferromagnetic doping region is too large. The variation in magnetic moments for the BC stripe is  $0.12 \mu_B$  for  $U = 4$  eV ( $0.05 \mu_B$  for  $U = 8$  eV). Nonetheless, each copper atom has a non-zero magnetization. For the AC stripe, this variation is greater because of the two non-polarized atoms. But, the difference of absolute values for magnetic moments between polarized atoms in the AC stripe is very low. Finally, we see that the DFT+U approach can give rise to different modulations of spins in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  doped crystal. For  $x = 0.25$ , the antiferromagnetic phase has a magnitude of spin polarization on the copper atom of  $0.31 \mu_B$  for a Coulomb repulsion of  $4$  eV. This value is lower than those for  $x = 0.125$ . For  $x = \frac{1}{6}$ , we found a magnetization on the copper atom of  $0.47 \mu_B$  which is as high as for  $x = 0.125$ . This is consistent with the high stability of the antiferromagnetic phase of the 6 units supercell.

### 3.3 Charge analysis and hole distribution

The spin configurations in the supercells can be understood by the hole distribution, *i.e.* the localization of holes in the  $\text{CuO}_2$  planes. In order to analyze this distribution through the crystal, we calculated the Bader charges[130] in these systems with a  $U$  of 4 eV. This method splits up the electronic density associated to a specific atom. Bader volumes, containing atomic domains, are defined by zero flux surfaces of the electronic density. First, we computed the antiferromagnetic phases for  $0 \leq x \leq 0.25$ . As mentioned before, with a value of  $U=4$  eV, the DFT+ $U$  can find an antiferromagnetic phase even for high doping ( $x = 0.25$ ). For lower  $U$ , the predicted antiferromagnetic doping region can be reduced, however, the resulting moments for the non-doped system will be much lower than the experimentally observed value. It seems that within the DFT+ $U$  approach, the  $U$  value should be lowered as doping increases to account for the experimental phases observed. In the present study, we considered a  $U$  term of 4 eV for all doping which seems a reasonable value. To obtain the location of holes in the crystal, we take the difference between the non-doped system and the doped one. Fig. 3.21 shows the increase of hole content on copper, apical oxygen, in-plane oxygen and lanthanum atoms with respect to the doping factor  $x$ . These results indicate that an important part of the charge, about 50%, is localized on the apical oxygen and lanthanum atoms. Consequently, atoms outside the  $\text{CuO}_2$  are also affected by doping. It was found in a previous work [97] on  $\text{YBaCuO}$  crystals that the  $c$ -axis length is related to  $T_c$  and hence to the doping level. The major cause of  $c$ -axis variation with respect to hole doping being the apical oxygen positions, our results confirm the importance of atoms outside the plane in holes distribution and, indirectly, to superconductivity. The charge on lanthanum is justified by the fact that even for real substitution of lanthanum by strontium, a little portion of the hole introduced into the structure should stay on the dopant. Moreover, we can see that the fraction of holes centered around the copper atoms is of the same magnitude or lower than the others atoms. In fact, the Bader analysis reveals that the majority of the holes will be injected in oxygen orbitals. This is consistent with experiment [131] and the electronic properties of charge transfer insulators where the oxygen orbitals lie just

below the Fermi level. Finally, we note that hole formation increases more rapidly on in-plane oxygen than on other atoms. This means that for large values of doping, hole content should increase faster in the copper oxide planes than in the rest of the system. The hole formation in  $\text{CuO}_2$  planes also explains the decrease of magnetic moments on the copper atoms with increased doping.

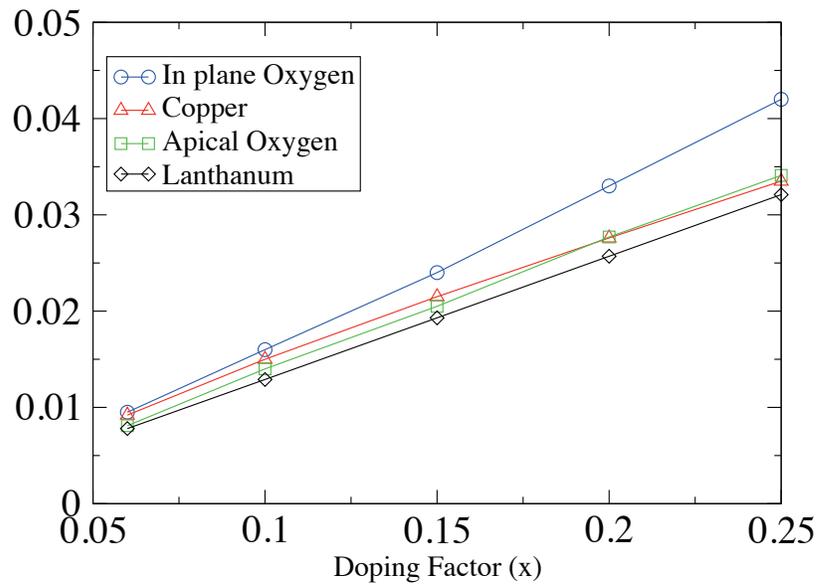


Figure 3.21 – Location of holes in the antiferromagnetic phase of doped  $\text{LaCuO}$  for  $U=4$  eV. Lines are guides to the eyes.

We also conducted a Bader analysis on spin densities for the same doping as the previous charge analysis. From this, we found that apical oxygen atoms are slightly spin polarized. In fact, the non-doped crystal shows a magnetic moment of  $0.01 \mu_B$  on the apical oxygen atoms. This small spin polarization is also found in the  $3d_{z^2}$  orbitals of the copper atoms. This value doubles for  $x = 0.25$  system. The increase follows the hole content in these orbitals. This phenomenon, in opposition to the antiferromagnetism in the  $\text{CuO}_2$  plane, is due to the direct exchange between  $2p_z$  orbitals of apical oxygen atoms and copper  $3d_{z^2}$  orbitals. A Wannier functions decomposition of the band structure for these systems reveals that  $2p_z$  and  $3d_{z^2}$  orbitals present the second largest overlap.

The first one being the overlap of the  $3d_{x^2+y^2}$  and  $2p_x$  of the in-plane oxygen atoms. In addition, we found that this polarization is noticeable only for values of  $U$  higher than 2 eV.

For the stripe magnetic orders, the Bader analysis shows the break of translation symmetry. For the BC and the AC stripes, the charge modulation shows a commensurability of 4 unit cells as observed in experiments[112]. For both types of stripes, we found that the charge modulation is practically all on the oxygen atoms. The values for the charges obtained for the in-plane oxygen atoms are reported in Fig. 3.17 and Fig. 3.18. Considering the BC stripe first, we found that it does not show a noticeable modulation of copper charges. The atoms in the antiferromagnetic parts have a charge of 27.94 electrons and copper atoms in the ferromagnetic domains have a smaller value by only 0.01 electron. Contrary to the antiferromagnetic phase, stripes present different atomic charges for both in-plane oxygen atoms. The  $\text{CuO}_2$  planes now have two different types of oxygen atoms. One is located between the copper atoms along the 8 units supercell stripe ( $\text{O}_1$ ) and the other is parallel to the magnetic configuration ( $\text{O}_2$ ) (see Fig. 3.16). This is another evidence of the symmetry breaking induced by stripe ordered phases.  $\text{O}_1$  atoms have their maximum charges between copper atoms in the middle of the antiferromagnetic regions. On the contrary, their minimal charge, which is at the same time their maximum in hole content, is centered on the oxygen atoms between copper atoms in the ferromagnetic wall. Consequently, holes are favored in the ferromagnetic domains. For  $\text{O}_2$  atoms, the charge maximum and minimum follow the trend of the magnetization of the copper atoms, meaning that the larger charge values are found in antiferromagnetic chains with largest value of magnetization, which is essentially the same values as for the non-doped system, and the lowest charge values are found in the lower magnetization chains. Also, the total charge of  $\text{O}_2$ , compared to  $\text{O}_1$ , is greater by 0.08 electron over the 8 units cell. It indicates that BC stripes favor hole formation on oxygen atoms along the magnetic modulation. With these results, we see that the antiferromagnetic region is less doped compared to the ferromagnetic part. A charge modulation on apical oxygen atoms is also obtained. It is due to modulation of magnetization on copper atoms and also to a small tilt of the octahedra of the  $\text{CuO}_2$  planes.

The same analysis can be done for the AC stripe. First, the copper charges are almost the same for every atoms in the antiferromagnetic regions. For this stripe, all copper atoms have the same charge value of 27.94 electrons. This time, the modulation of copper magnetization is not followed by a charge variation. Nonetheless, the magnetic ordering still splits the charge symmetry for  $O_1$  and  $O_2$ . For  $O_1$  and  $O_2$ , the modulation of charges is only substantial for oxygens near the non magnetic walls. Particularly, the minimum of  $O_2$  charge is on the atom bonded to the non magnetic copper and the minimal charges of  $O_1$  are found on each side of the non magnetic walls. The maximal charge variations are 0.01 and 0.05 electron for the first and second type of in-plane oxygen. In addition, the difference of the total charge between  $O_1$  and  $O_2$  is 0.1 electrons over the whole stripe which is slightly larger than for the BC stripe. For the AC stripe, the Bader analysis shows that oxygen atoms around non magnetic copper can be compared to those of highly doped systems, especially for  $O_2$ . Finally, the difference between BC and AC stripes, in the  $CuO_2$  plane, is the range where holes are located. In fact, for AC stripes, an appreciable part is localized on oxygen atoms in the non magnetic chains whereas for BC stripes, the charge is more evenly distributed.

The Bader analysis on the BC structure can be compared to the antiferromagnetic state of the non-doped system to give a more precise location of holes in this stripe. The study of Bader charges in antiferromagnetic phases showed that copper atoms only hold a fraction of the total holes injected in the structure. This is still the case for BC stripes. In fact, copper atoms possess a slightly larger hole fraction, 0.18 hole, compared to the antiferromagnetic phase with the same doping. It can be accounted by the variation of the copper moments, which tend to result in a increased hole concentration on low magnetization atoms. In the case of in-plane oxygen atoms, they hold a major part of the total hole content, 0.37 hole, and it is distributed almost evenly with a larger hole content on  $O_1$  oxygen atoms between the two copper atoms in the ferromagnetic region. In this type of stripe, holes are more localized on  $O_1$  oxygen atoms as compared to  $O_2$  oxygen atoms by about 33%. As mentioned before, the modulation of magnetization induces a reorganization of holes in the system. The charge analysis revealed that the BC stripe creates a charge modulation for both types of in-plane oxygen. Moreover, this charge

modulation creates hole rich and hole poor regions in the  $\text{CuO}_2$  plane.

The AC stripe has a smaller amount of hole in their copper atoms, compared to BC configuration, but a larger portion of hole is located in oxygen atoms in the  $\text{CuO}_2$  planes. The portion of hole doping on copper atoms is reduced to 0.14, comparable to the antiferromagnetic phase. On the contrary, the in-plane oxygen atoms share 0.43 hole, which is higher than in the BC and antiferromagnetic phases. The high value of hole content in the non magnetic wall and oxygen atoms nearby creates a large concentration of hole in this region. In fact, an amount of 0.15 hole is found on these oxygen atoms. This represents a quarter of the total hole contained in the  $\text{CuO}_2$  plane. The localization of hole is more important in this stripe, where non magnetic walls hold a large fraction of hole.

Finally, for  $x=0.125$ , the BC stripe order is found to be the ground state of the system. From this and the charge analysis, we can conclude that this doped phase of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  is more stable than for configurations inducing hole localization in small regions of the  $\text{CuO}_2$  plane.

#### 4. Conclusion

To conclude, several configurations of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  were studied, for hole doping ranging from 0 to 0.25, using DFT+U. In the case where supercells allow a charge order half the length of the magnetic order, a bond centered stripe is found to be the ground state of the system. The case  $x = \frac{1}{4}$  and  $x = \frac{1}{8}$  satisfy this condition. For a doping of  $\frac{1}{6}$ , no stripes are energetically favored and the lowest energy system is the antiferromagnetic state. This configuration does not allow the same pattern as  $x = \frac{1}{4}$  or  $x = \frac{1}{8}$ . Moreover, a charge investigation on doped phases of antiferromagnetic  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  indicates that holes are created mainly on oxygen atoms. Also, study of the spin density found that apical oxygen atoms have a small magnetization, caused by the overlap of  $2p_z$  and  $3d_{z^2}$ . Furthermore, hole formation is found to be greater for in-plane oxygens, compared to copper atoms. For stripes, the modulation of magnetic moments on the copper atoms can be understood by the charge reorganization of the oxygen atoms of the  $\text{CuO}_2$  planes. This

means that stripe ordered phases deform lightly the crystal to favor a different magnetic order than the usual antiferromagnetic conformation. Also, it was shown that stripe orders favor the vicinity of hole poor and hole rich regions. This reorganization of the electronic density should induce modification to the phonon spectra for doping factor allowing stripe phases.

### **Acknowledgments**

This work was supported by grants from the FQRNT and the CRSNG. The calculation were done using computational resources provided by the Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP).

## CHAPITRE 4

### CONCLUSION

Pour conclure, les résultats présentés dans les chapitres précédents ont démontré que la théorie de la fonctionnelle de densité représente un outil puissant et versatile pour prédire les propriétés électroniques de divers matériaux. En effet, tant pour les systèmes semi-conducteurs, tels des polymères organiques, que pour des composés à forte corrélation électronique, par exemple les cuprates, il est possible avec la DFT de décrire une foule de phénomènes issus de ceux-ci. Cependant, certains cas nécessitent d'aller au-delà des fonctionnelles LDA, ou même PBE. Dans ces cas, il s'avère que le terme d'échange-corrélation basé sur le système d'électrons homogène est insuffisant pour décrire adéquatement les systèmes à l'étude. Il est alors nécessaire de modifier la fonctionnelle à utiliser afin qu'elle soit en mesure de représenter les interactions électroniques plus complexes et qu'elle minimise l'importance de l'autointeraction. Le couplage spin-orbite, qui n'est pas directement intégré aux fonctionnelles standards en est un bon exemple. Un terme additionnel permet de calculer efficacement l'effet de cette interaction électron-ion sur les niveaux électroniques. Pour les systèmes considérés dans ce document, deux modifications à la LDA (PBE) ont été étudiées.

Premièrement, pour les systèmes organiques, la différence entre la LDA et la PBE, ainsi que l'impact de l'ajout d'un terme d'échange exact dans une fonctionnelle GGA ont été examinés. Il a été montré dans l'article sur la variation des largeurs de bande interdite pour les polymères pontés et non pontés, que tant la LDA que la PBE décrivaient correctement la variation de la largeur de bande interdite. En effet, bien que les valeurs obtenues avec ces deux fonctionnelles diffèrent légèrement, la même tendance est représentée par celles-ci. De ce fait, pour des composés semi-conducteurs, avec une bande interdite assez large (environ 2 eV), ces deux fonctionnelles simulent adéquatement les propriétés de ces derniers. Notons, toutefois, que la valeur de la bande interdite est généralement sous-estimée, comme il a été discuté en introduction. Le fait d'utiliser une fonctionnelle hybride, la B3LYP en l'occurrence, ne modifie pas les conclusions quant

aux propriétés électroniques de ces matériaux. La sous-estimation de la largeur de bande interdite est, cependant, moindre pour la B3LYP, comparée aux fonctionnelles standards, grâce à l'effet de l'échange exact.

Par contre, le deuxième article sur les polymères, avec les matériaux à faible largeur de bande interdite, démontre bien que la corrélation électronique peut influencer grandement les propriétés du système. Effectivement, les fonctionnelles LDA et PBE ne réussissaient pas à décrire correctement toutes les interactions entre électrons. Ces systèmes montrant une importante différence d'électronégativité entre leurs hétéroatomes, cela induisait une polarisation notable entre ceux-ci et menait à une localisation des charges autour de ces atomes. Les analyses de Bader sur ces systèmes unidimensionnels présentaient une différence dans les charges des hétéroatomes. Malgré tout, le système était métallique dû à la tendance de la LDA à délocaliser les électrons sur l'ensemble du système. Les résultats B3LYP, par contre, ont montré que ces matériaux avaient une petite bande interdite. Le changement drastique dans la structure de bande s'explique par le fait que l'échange exact, contenu dans la fonctionnelle B3LYP, permet de localiser les électrons. De ce fait, en concentrant les électrons autour de certains atomes, ceux-ci ne pouvaient plus conduire et, en analogie avec les isolants de Mott, cela a engendré une transformation d'un système métallique à isolant, avec une petite largeur de bande interdite.

Dans le cas des cuprates, il a été démontré que la LDA ne traite pas la forte corrélation des électrons  $3d$  des plans de cuivre et d'oxygène et résulte invariablement en un métal pour toutes valeurs de dopage. Bien que la PBE réussisse à trouver une petite magnétisation, environ  $0.14 \mu_B$ , sur les cuivres du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , celle-ci n'ouvre pas la largeur de bande interdite. Il devient donc nécessaire pour prédire les ordres magnétiques d'ajouter un autre terme pour tenir compte de la grande répulsion coulombienne dans les orbitales localisées du cuivre. Comme mentionné en introduction, il est possible d'obtenir des électrons localisés sur l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  dans les cuprates en utilisant une fonctionnelle hybride. Cependant, l'approche choisie fut l'ajout d'un terme de Hubbard dans l'équation de l'énergie totale. Cela a permis de décrire adéquatement la phase antiferromagnétique. En effet, la localisation des électrons dans une orbitale, couplée à

la réduction de son énergie cinétique causée par l'interaction de superéchange, a permis d'obtenir la phase magnétique recherchée. De plus, pour des dopages non nuls, la DFT+U a réussi à prédire différents états magnétiques. Notamment, des phases caractérisées par une modulation importante des moments magnétiques sur les atomes de cuivre ont été obtenues.

Les différents systèmes issus de l'isolant par transfert de charge  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  sont dopés de manière indirecte, le remplissage des chaînes de CuO permettant de modifier leurs propriétés électroniques. La PBE+U, sur les systèmes non dopé, mi dopé et totalement dopé a permis le calcul des trous dans le plan de cuivre et d'oxygène. Ces résultats, étant très près des modèles empiriques, viennent donc valider l'approche prise pour le calcul des trous dans les plans de cuivre et d'oxygène et cela même pour des cas où le dopage n'est pas direct.

De ce fait, une analyse de Bader sur les états de rayure a permis de mettre en lumière la réorganisation de la densité électronique. Il a donc été possible, en se basant sur le système de dopage nul, de calculer la fraction de trous associée à chaque atome du système. Cela a démontré que la modulation des moments magnétiques dans les états de rayure était liée à une organisation non homogène des trous. De plus, bien qu'il ne soit pas directement dans le plan, les oxygènes apicaux ont montré une densité de trous notable. Finalement, pour toutes les valeurs de dopage permettant de satisfaire une commensurabilité magnétique doublement plus grande que l'ordre de charge sous-jacent, un état de rayure ayant des parties ferromagnétiques et antiferromagnétiques s'est révélé être l'état fondamental du composé. La rayure contenant des lignes non polarisées en spin, bien que calculée pour certains systèmes, n'a été trouvée que comme état métastable. Néanmoins, la différence d'énergie entre les deux types de rayure n'est pas grande pour les dopages  $x = \frac{1}{8}$  et  $x = \frac{1}{4}$ . Le dopage  $x = \frac{1}{6}$  ne présente pas d'état de rayure commensurable.

En définitive, l'addition d'un terme permettant un traitement de la corrélation électronique plus approprié aux systèmes considérés s'est révélée judicieuse. Effectivement, ces nouveaux termes ont rendu réalisable la prédiction de phases impossibles à obtenir par les fonctionnelles uniquement basées sur le système d'électrons homogène. Le coût à payer pour ceci était, par contre, l'introduction d'une variable, *a priori*, non *ab initio*.

Cependant, il y a maintenant certaines méthodes par principes premiers qui prédisent les valeurs à utiliser pour un calcul donné. Par exemple, pour les fonctionnelles hybrides, la PBE0 [132] possède un pourcentage d'échange exact qui a été entièrement calculé. Cette fonctionnelle, à l'instar de la B3LYP, donne de très bons résultats [133]. Pour la forte répulsion coulombienne des orbitales localisées, il y a des méthodes pour calculer le  $U$  correspondant [134]. En utilisant une décomposition des fonctions de Bloch en fonctions de Wannier [135], j'ai obtenu une répulsion coulombienne d'une valeur de 4 eV dans le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  pour l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$ . Les résultats avec cette valeur de  $U$  étant assez près de l'expérience, notamment pour les moments magnétiques, cela indique que l'approche utilisée pour calculer  $U$  semble correcte. De plus, un précédent travaux a démontré pour plusieurs cuprates qu'une valeur de  $U$  de 6 eV représentait bien les gradients de champ électrique (EFG) [136]. Basée sur des mesures de photoémission, il a aussi été démontré que la répulsion coulombienne dans les orbitales 3d du cuivre est de l'ordre de 10 eV [137].

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik.*, 61 :126, 1930.
- [2] A Szabo et N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. MacMillan, 1982.
- [3] P. Hohenberg et W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864–B871, Nov 1964.
- [4] K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, 36(4A) :1318, 2006.
- [5] C. Fiolhais, F. Nogueira, et M. Marques. *A primer in Density Functional Theory*. Springer, 2003.
- [6] E. Runge et E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12) :997, Mar 1984.
- [7] W. Kohn. Density functional theory : Fundamentals and applications. In F Basani, F. Fumi, et M.P. Tosi, editors, *Highlights of Condensed Matter Theory (Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi")*. Elsevier Science Ltd, 1985.
- [8] R.M. Dreizler et E.K.U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer-Verlag, 1990.
- [9] W. Kohn et L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, Nov 1965.
- [10] R. Martin. *Electronic structure*. Cambridge University Press, 2004.
- [11] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, 1976.
- [12] P. Nozières et D. Pines. Correlation energy of a free electron gas. *Physical Review*, 111(2) :442–454, Jul 1958.

- [13] H. W. Lewis. Fermi-Thomas model with correlations. *Physical Review*, 111(6) :1554–1557, Sep 1958.
- [14] J. P. Perdew et Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10) :5048–5079, May 1981.
- [15] D. M. Ceperley et B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7) :566–569, Aug 1980.
- [16] O. Gunnarsson, M. Jonson, et B. I. Lundqvist. Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems. *Physical Review B*, 20(8) :3136–3164, Oct 1979.
- [17] F. Herman, J. P. Van Dyke, et I. B. Ortenburger. Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems. *Physical Review Letters*, 22(16) :807–811, Apr 1969.
- [18] Y. Zhang et W. Yang. Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Physical Review Letters*, 80(4) :890, Jan 1998.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865–3868, Oct 1996.
- [20] A. Svane et O. Gunnarsson. Transition-metal oxides in the self-interaction–corrected density-functional formalism. *Physical Review Letters*, 65(9) :1148–1151, Aug 1990.
- [21] V.I. Anisimov. *Strong coulomb correlations in electronic structure calculations*. Gordon and Breach, 2000.
- [22] V. I. Anisimov, J. Zaanen, et O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44(3) :943–954, Jul 1991.

- [23] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, et J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B*, 52(8) :R5467–R5470, Aug 1995.
- [24] B.R. Judd. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. McGraw-Hill, 1963.
- [25] V.I. Anisimov et O Gunnarsson. Density-functional calculation of effective coulomb interactions in metals. *Physical Review B*, 43(10) :7570–7574, 1991.
- [26] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, et G. A. Sawatzky. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physical Review B*, 48(23) :16929–16934, 1993.
- [27] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, et G. A. Sawatzky. 2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds : An atomic multiplet description including the crystal field. *Physical Review B*, 42(9) :5459–5468, 1990.
- [28] S. Pesant, P. Boulanger, M. Côté, et M. Ernzerhof. Ab initio study of ladder-type polymers : Polythiophene and polypyrrole. *Chemical Physics Letters*, 450(4-6) :329 – 334, 2008.
- [29] S. Pesant, G. Dumont, S. Langevin, et M. Côté. First principles elaboration of low band gap ladder-type polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 130(11) :114906, 2009.
- [30] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, et C. J. Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, 18 :789–794, 2007.
- [31] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, et A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pages 578–580, 1977.

- [32] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, et Alan G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17) :1098–1101, 1977.
- [33] M. Reyes-Reyes, K. Kim, et D.L. Carroll. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C<sub>61</sub> blends. *Applied Physics Letters*, 87(8) :083506, 2005.
- [34] T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger, et F. Wudl. Charge storage in doped poly(thiophene) : optical and electrochemical studies. *Physical Review B*, 30(2) :702–710, 1984.
- [35] P. Novak, J. Kunes, L. Chaput, et W. E. Pickett. Exact exchange for correlated electrons. *Physica Status Solidi B*, 243(3) :563–572, Jan 2006.
- [36] K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee, et S.-H. Lee. Metallic transport in polyaniline. *Nature*, 441(7089) :65–68, 2006.
- [37] F. Zhang, P. A. Halverson, B. Lunt, et M. R. Linford. Wet spinning of pre-doped polyaniline into an aqueous solution of a polyelectrolyte. *Synthetic Metals*, 156(14-15) :932–937, 2006.
- [38] H.-K. Song et G. T. R. Palmore. Redox-active polypyrrole : Toward polymer-based batteries. *Advanced Materials*, 18(13) :1764–1768, 2006.
- [39] W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, et M. Forsyth. Use of ionic liquids for  $\pi$ -conjugated polymer electrochemical devices. *Science*, 297(5583) :983–987, 2002.
- [40] Y. Kaminorz, E. Smela, T. Johansson, L. Brehmer, M. R. Andersson, et O. Inganäs. Characteristics of polythiophene surface light emitting diodes. *Synthetic Metals*, 113(1-2) :103–114, 2000.

- [41] Y. Kaminorz, E. Smela, O. Inganäs, et L. Brehmer. Sensitivity of polythiophene planar light-emitting diodes to oxygen. *Advanced Materials*, 10(10) :765–769, 1998.
- [42] U. Scherf et K. Mullen. Polyarylenes and poly(arylenevinylenes), 7. a soluble ladder polymer via bridging of functionalized poly(p-phenylene)-precursors. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 12(8) :489–497, 1991.
- [43] P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, S. Patil, U. Scherf, et L. D. A. Siebbeles. High intrachain hole mobility on molecular wires of ladder-type poly(p-phenylenes). *Physical Review Letters*, 96(14) :146601, 2006.
- [44] K. Oyaizu, T. Iwasaki, Y. Tsukahara, et E. Tsuchida. Linear ladder-type  $\pi$ -conjugated polymers composed of fused thiophene ring systems. *Macromolecules*, 37(4) :1257–1270, 2004.
- [45] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, et *et al.* First-principles computation of material properties : the abinit software project. *Computational Materials Science*, 25(3) :478–492, 2002.
- [46] S. Goedecker, M. Teter, et J. Huetter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 54(3) :1703–1710, 1996.
- [47] N. Trouiller et J.L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3) :1993, 1991.
- [48] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi,

- C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, et J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [49] G. R. Hutchison, M. A. Ratner, et T. J. Marks. Accurate prediction of band gaps in neutral heterocyclic conjugated polymers. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(44) :10596–10605, 2002.
- [50] A. Karpfen, C. H. Choi, et M. Kertesz. Single-bond torsional potentials in conjugated systems : a comparison of ab initio and density functional results. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(40) :7426–7433, 1997.
- [51] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J.-L. Fave, et F. Garnier. Growth and characterization of sexithiophene single crystals. *Chemistry of Materials*, 7(7) :1337–1341, 1995.
- [52] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98(7) :5648–5652, 1993.
- [53] J. J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods i. method. *Journal of Computational Chemistry*, 10(2) :209–220, 1989.
- [54] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, et W. P. Su. Solitons in conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 60(3) :781–850, 1988.
- [55] A. Imamura et Y. Aoki. Molecular design of a  $\pi$ -conjugated single-chain electronically conductive polymer. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106(8) :1924–1933, 2006.

- [56] S. Suhai. Electron correlation and dimerization in trans-polyacetylene : many-body perturbation theory versus density-functional methods. *Physical Review B*, 51(23) :16553–16567, 1995.
- [57] J.-F. Briere et M. Côté. Electronic, structural, and optical properties of conjugated polymers based on carbazole, fluorene, and borafluorene. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(10) :3123–3129, 2004.
- [58] E. R. Margine et V. H. Crespi. Universal behavior of nearly free electron states in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 96(19) :196803, 2006.
- [59] R. F. W. Bader. Atoms in molecules - a quantum theory. *Oxford University Press*, 1990.
- [60] Z.G. Soos et D.S. Galvão. One- and two-photon excitations of polythiophene : role of nonconjugated heteroatoms. *Journal of Physical Chemistry*, 98(3) :1029–1033, 1994.
- [61] J.L. Bredas et R.H. Baughman. Theoretical study of the electronic properties of biphenylene polymers : prediction of new highly conducting polymer complexes. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition*, 21(6) :475–479, 1983.
- [62] K. Oyaizu, T. Iwasaki, Y. Tsukahara, et E. Tsuchida. Linear ladder-type  $\pi$ -conjugated polymers composed of fused thiophene ring systems. *Macromolecules*, 37(4) :1257–1270, 2004.
- [63] X. Zhang, A.P. Côté, et A.J. Matzger. Synthesis and structure of fused  $\alpha$ -oligothiophenes with up to seven rings. *Journal of the American Chemical Society*, 127(30) :10502–10503, 2005.
- [64] H. Kawabata, K. Tokunaga, S. Ohmori, K. Matsushige, et H. achikawa. Molecular design of high performance poly-fused thiophene radical cations : A density functional theory study. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(1) :420–424, 2008.

- [65] K. Xiao, Y. Liu, T. Qi, W. Zhang, F. Wang, J. Gao, W. Qui, Y. Ma, G. Cui, S. Chen, X. Zhan, G. Yu, J. Qin, W. Hu, et D. Zhu. A highly  $\pi$ -stacked organic semiconductor for field-effect transistors based on linearly condensed pentathienoacene. *Journal of the American Chemical Society*, 127 :13281–13286, 2005.
- [66] T. J Baumgartner.  $\pi$ -conjugated heterocyclic fused bithiophene materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 15(4) :389–409, 2006.
- [67] J. Gao, R. Li, L. Li, Q. Meng, H. Jiang, H. Li, et W. Hu. High-performance field-effect transistor based on dibenzo[d,d] thieno[3,2-b ;4,5-6]dithiophene, an easily synthesized semiconductor with high ionization potential. *Advanced Materials*, 19(19) :3008–3011, 2007.
- [68] Y. Zhang, X. Cai, Y. Bian, X. Li, et J. Jiang. Heteroatom substitution of oligothienoacenes : From good p-type semiconductors to good ambipolar semiconductors for organic field-effect transistors. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(13) :5148–5159, 2008.
- [69] E.E. Moore et D.J. Yaron. Theoretical studies concerning the optimization of conjugated molecules for third-order nonlinear optics. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(21) :5339–5347, 2002.
- [70] S.R. Gunatunga, G.W. Jones, M. Kalaji, P.J. Murphy, D.M. Taylor, et G.O. Williams. Synthesis and characterization of low band gap polymers. *Synthetic Metals*, 84(1-3) :973–974, 1997.
- [71] D.R. Baigent, P.J. Hamer, R.H. Friend, S.C. Moratti, et A.B. Holmes. Polymer electroluminescence in the near infra-red. *Synthetic Metals*, 71(1-3) :2175–2176, 1995.
- [72] See supplementary material (Annexe 1).
- [73] We used the Teter-Pade parametrization of the LDA functional which reproduces the Ceperley-Alder data. The pseudopotentials were generated with the Trouiller-

Martins scheme[47]. Numerical convergence tests on the total energy with a requirement of a precision of 1 mHa/atom was reached for a number of plane-waves in the basis-set corresponding to an energy cutoff of 35 Ha and a sampling of the Brillouin zone using 8  $k$ -points in the case of semiconducting polymers and up to 20  $k$ -points in the case of metallic polymers.

- [74] We used the 6-311G\*\* basis set for all calculations if not otherwise stated. A difference of 0.1 eV on the singlet and triplet states of tetrathiophene (n=2 on Fig. 4) is calculated using the 6-311+G\*\* compared to 6-311G\*\*. Polymers Brillouin zones were sampled with over 100  $k$ -points.
- [75] L. Hedin et S. Lundqvist. Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids. *Solid State Physics*, 23 :1, 1969.
- [76] F. Aryasetiawan et O. Gunnarsson. The GW method. *Reports on Progress in Physics*, 61(3) :237–312, 1998.
- [77] M. J. *et al.* Frisch. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [78] The distance of the periodic images which are inherent of the implementation used has also been optimized to ensure that the interactions between these images do not affect the properties studied.
- [79] S. Pesant, P. Boulanger, M. Côté, et M. Ernzerhof. Ab initio study of ladder-type polymers : Polythiophene and polypyrrole. *Chemical Physics Letters*, 450(4-6) :329–334, 2008.
- [80] S. S. Zade et M. Bendikov. From oligomers to polymer : convergence in the homo-lumo gaps of conjugated oligomers. *Organic Letters*, 8(23) :5243, 2006.
- [81] J. Muscat, A. Wander, et N. M. Harrison. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. *Chemical Physics Letters*, 342(3-4) :397–401, 2001.

- [82] For the **LLPyB**-based oligomers the we used the 6-311G basis set, since no significant change of the excitation energies was observed with the 6-311G\*\* for  $n = 1, 2, 3$  and 5.
- [83] The number of rings is  $2n$ .
- [84] J. Gierschner, H.-G. Mack, H.-J. Egelhaaf, S. Schweizer, B. Doser, et D. Oelkrug. Optical spectra of oligothiophenes : Vibronic states, torsional motions, and solvent shifts. *Synthetic Metals*, 138(2) :311–315, 2003.
- [85] D. Delaere, M.T. Nguyen, et L. G. Vanquickenborne. Influence of building block aromaticity in the determination of electronic properties of five-membered heterocyclic oligomers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 :1522–1530, 2002.
- [86] J.R. Reimers, Z.L. Cai, A. Bilic, et N.S. Hush. The appropriateness of density-functional theory for the calculation of molecular electronics properties. *Annals of the New York Academy of Science*, 1006(0) :235–251, 2003.
- [87] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, et F. Wudl. Erratum : Oligoacenes : Theoretical prediction of open-shell singlet diradical ground states. *Journal of the American Chemical Society*, 126(33) :10493–10493, 2004.
- [88] D. Jiang et S. Dai. Electronic ground state of higher acenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(2) :332–335, 2008.
- [89] J. Gierschner, J. Cornil, et H.-J. Egelhaaf. Optical bandgaps of  $\pi$ -conjugated organic materials at the polymer limit : Experiment and theory. *Advanced Materials*, 19 :173–191, 2007.
- [90] E. S. Kadantsev, M. J. Stott, et A. Rubio. Electronic structure and excitations in oligoacenes from ab initio calculations. *Journal of Chemical Physics*, 124(13) :134901, 2006.
- [91] J. Bardeen, L. N. Cooper, et J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5) :1175–1204, Dec 1957.

- [92] J. G. Bednorz et K. A. Müller. Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64 :189–193, 1986.
- [93] A. Varela, M. Vallet-Regí, et J. M. González-Calbet. Electron and/or hole doping in  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ . *Physica C : Superconductivity*, 235 :811–812, dec 1994.
- [94] N. F. Mott et R. Peierls. Discussion of the paper by de boer and verwey. *Proceeding of the Physical Society of London*, 49 :72, 1937.
- [95] J.H. de Boer et E.J.W. Verwey. Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands. *Proceeding of the Physical Society of London*, 49 :59, 1937.
- [96] S. Maekawa, T. Tohyama, S.E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshibae, et G. Khaliumlin. *Physics of Transition Metal Oxides*. Springer, 2004.
- [97] R. Liang, D.A. Bonn, et W. N. Hardy. Evaluation of  $\text{CuO}_2$  plane hole doping in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  single crystals. *Physical Review B*, 73(18) :180505, 2006.
- [98] B. O. Wells, Y. S. Lee, M. A. Kastner, R. J. Christianson, R. J. Birgeneau, K. Yamada, Y. Endoh, et G. Shirane. Incommensurate Spin Fluctuations in High-Transition Temperature Superconductors. *Science*, 277(5329) :1067–1071, 1997.
- [99] H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski, et W. F. Peck. Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Physical Review Letters*, 69(20) :2975–2978, 1992.
- [100] T. Timusk et B. Statt. The pseudogap in high-temperature superconductors : an experimental survey. *Reports on Progress in Physics*, 62(1) :61–122, 1999.
- [101] B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis, et P. Wachter. Influence of the spin gap on the normal state transport in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . *Physical Review Letters*, 70(13) :2012–2015, 1993.

- [102] J. M. Tranquada, A. H. Moudden, A. I. Goldman, P. Zolliker, D. E. Cox, G. Shirane, S. K. Sinha, D. Vaknin, D. C. Johnston, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, et J. M. Newsam. Antiferromagnetism in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Physical Review B*, 38(4) :2477–2485, 1988.
- [103] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. *Physical Review*, 79(2) :350–356, Jul 1950.
- [104] La dérivation du terme de superéchange a été basée sur le manuel rédigé par David Sénéchal en l’an 2000 nommé Mécanique Quantique.
- [105] N. Doiron-Leyraud, C. Proust, D. LeBoeuf, J. Levallois, J.-B. Bonnemaïson, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, et L. Taillefer. Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high-Tc superconductor. *Nature*, 447 :565–568, 2007.
- [106] A.R. Moodenbauch, Y.W. Xu, M. Suenaga, T.J. Folkerts, et R.N. Shelton. Superconducting properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . *Physical Review B*, 38(7) :4596–4600, 1988.
- [107] E. Arrigoni, M. G. Zacher, R. Eder, W. Hanke, A. P. Harju, et S. A. Kivelson. Where do holes go in doped antiferromagnets and what is their relationship to superconductivity? *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(12) :2207–2212, 2002.
- [108] S. A. Kivelson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik, et C. Howald. How to detect fluctuating stripes in the high-temperature superconductors. *Review of Modern Physics*, 75(4) :1201–1241, 2003.
- [109] N. Kumar et N. R. Rao. Stripes and superconductivity in cuprates - Is there a connection? *Chemphyschem*, 4(5) :439–444, 2003.
- [110] J. Voit. One-dimensional fermi liquids. *Reports on Progress in Physics*, 58(9) :977–1116, 1995.

- [111] A. H. Castro Neto. Luttinger stripes in antiferromagnets. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 103(2) :185–192, 1997.
- [112] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, et S. Uchida. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature*, 361 :1067–1071, 1995.
- [113] J. M. Tranquada, A. H. Moudden, A. I. Goldman, P. Zolliker, D. E. Cox, G. Shirane, S. K. Sinha, D. Vaknin, D. C. Johnston, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, et J. M. Newsam. Antiferromagnetism in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Physical Review B*, 38(4) :2477–2485, Aug 1988.
- [114] F.C. Zhang et T.M. Rice. Effective hamiltonian for the superconducting Cu oxides. *Physical Review B*, 37(7) :3759–3761, 1988.
- [115] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, et N. E. Flower. General trends in oxygen stoichiometry effects on  $T_c$  in Bi and Tl superconductors. *Physica C : Superconductivity*, 176(1-3) :95 – 105, 1991.
- [116] D. Sénéchal, P.-L. Lavertu, M.-A. Marois, et A.-M. S. Tremblay. Competition between antiferromagnetism and superconductivity in high- $T_c$  cuprates. *Physical Review Letters*, 94(15) :156404, Apr 2005.
- [117] K. Kobayashi, T. Watanabe, et H. Yokoyama. Competition and coexistence of antiferromagnetism and superconductivity in the Hubbard model. *Physica C : Superconductivity*, In Press, Corrected Proof :-, 2009.
- [118] C. H. Lee, K. Yamada, H. Hiraka, C. R. Venkateswara Rao, et Y. Endoh. Spin pseudogap in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  studied by neutron scattering. *Physical Review B*, 67(13) :134521, Apr 2003.
- [119] V. I Anisimov, M. A Korotin, A. S Mylnikova, A. V Kozhevnikov, Dm. M Korotin, et J Lorenzana. Computation of stripes in cuprates within the LDA + U method. *Physical Review B*, 70(17), 2004.

- [120] VI Anisimov, F Aryasetiawan, et AI Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : The LDA+U method. *J Phys-Condens Mat*, 9(4) :767–808, 1997.
- [121] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24) :17953–17979, Dec 1994.
- [122] 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, et J.W. Zwanziger. ABINIT : First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12) :2582 – 2615, 2009.
- [123] B. Amadon, F. Jollet, et M. Torrent. Gamma and Beta cerium : LDA + U calculations of ground-state parameters. *Physical Review B*, 77(15) :155104, 2008.
- [124] Heather Kulik, Matteo Cococcioni, Damian Scherlis, et Nicola Marzari. Density functional theory in transition-metal chemistry : A self-consistent Hubbard U approach. *Phys. Rev. Lett.*, 97(10) :103001, 2006.
- [125] H. J. Monkhorst et J. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12) :5188–5192, 1976.
- [126] F. Giustino, M. Cohen, et S. Louie. Small phonon contribution to the photoemission kink in the copper oxide superconductors. *Nature*, 452 :975–978, 2008.
- [127] G. Luke, K. Kojima, M. Larkin, J. Merrin, et B. Nachumi. Magnetic order in  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  for  $x = 0.125$ . *Hyperfine Interactions*, 105 :113–117, 1997.

- [128] J. Kim, H. Zhang, G. D. Gu, et Y.-J. Kim. Charge stripes and superconductivity in  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Journal Superconductivity and Novel Magnetism*, 22(3) :251–254, 2009.
- [129] M. Huecker, M. v. Zimmermann, M. DeBessai, J. S. Schilling, J. M. Tranquada, et G. D. Gu. *arXiv*, (0909.5387v2), 2009.
- [130] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*. Oxford University Press, 1990. In order to get converged results, the charge density was calculated with an energy cut-off of 50 Ha in order to obtain a density with high resolution in real space for the 2 units supercells.
- [131] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. Moodenbaugh, et M. Suenaga. X-ray absorption studies of  $\text{La}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{CuO}_4$  superconductors. *Physical Review B*, 35(13) :7187–7190, 1987.
- [132] C. Adamo et J. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model. *Journal of chemical physics*, 110 :6158–6170, 1999.
- [133] V. Vetere, C. Adamo, et P. Maldivi. Performance of the ‘parameter free’ PBE0 functional for the modeling of molecular properties of heavy metals. *Chemical physics letters*, 325(1-3) :99–105, 2000.
- [134] M. Cococcioni et S. de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Physical Review B*, 71(3) :035105, 2005.
- [135] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, et N. Marzari. Wannier90 : A tool for obtaining maximally-localised wannier functions. *Computer Physics Communications*, 178(9) :685 – 699, 2008.
- [136] P. Blaha, K. Schwarz, et P. Novák. Electric field gradients in cuprates : Does LDA+U give the correct charge distribution. *International Journal of Quantum Chemistry*, 101(5) :550–556, 2005.

- [137] F. Mila. Parameters of a Hubbard Hamiltonian to describe superconducting Cu oxides. *Physical Review B*, 38(16) :11358–11367, 1988.
- [138] The total energy difference was of 0.7 meV which is much lower than the convergence criterion of 27.2 meV per atom in the unit cell.
- [139] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*. Oxford University Press, 1990. In order to get satisfying results, the charge density was calculated with an energy cut-off of 50 Ha in order to obtain a density with high resolution in real space.

## Annexe I

### First principles based elaboration of intrinsically metallic ladder-type polymers (Supplementary Material)

Simon Pesant, Guillaume Dumont, Sébastien Langevin and Michel Côté\*

*Département de Physique and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP)*

*Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C*

*3J7 Canada*

#### Polymers and oligomers optimized geometries

We report the optimized geometries of all the polymers for both exchange-correlation B3LYP and LDA functionals (see Fig. I.1). It is worth noting that the atomic structure optimization procedure with the B3LYP functional led to two different ground state geometries for the **LPPyB** with the same total energies[138]. Each of them corresponding to indirect band gaps of 0.66 eV (A) and 0.29 eV (B), the latter being closer to the LDA structure than the former. Both structures are shown in Fig. I.1, where structure B is indicated by distances between parentheses.

Since the optimized structures of the **LPPyB**-based oligomers were closer to structure A, we conclude that this is the correct one and that structure B is artificial and comes from the fact that the polymer is constrained to remain straight.

#### Bader Charge Analysis

In order to have a better understanding of the electronic properties of the LPPyB polymer, the static charge of each atom in the unit cell has been calculated and the results are summarized in the Table I.I. These values were obtained using Bader charge density analysis [139]. The Bader charges show that the N-H group contains more electrons compared to the B-H group which is expected considering the electronegativity of the atoms involved. Despite this fact, the numbers indicate that the boron atom shares more

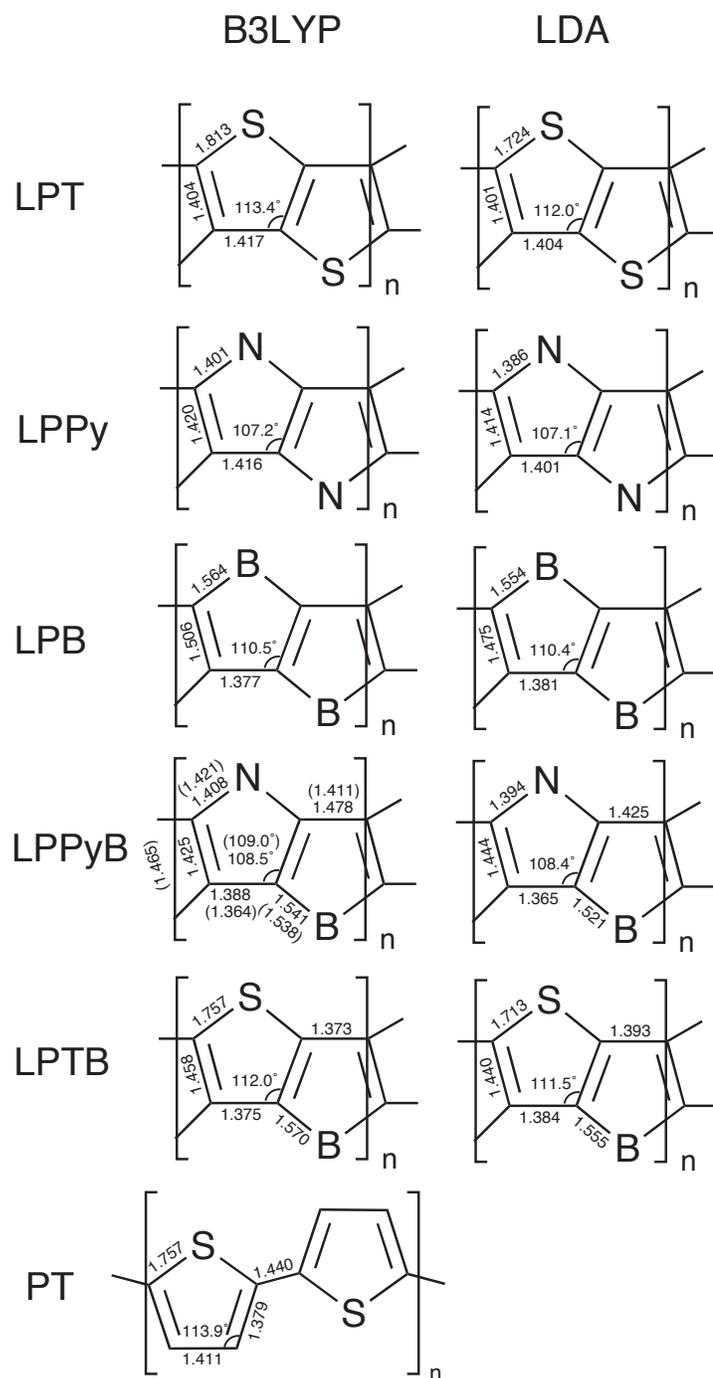


Figure I.1 – Optimized unit cells of all polymers for the B3LYP and LDA functionals. For **LPPyB**, the bond lengths between parentheses correspond to structure B ( $E_g = 0.29$  eV) and the others to structure A ( $E_g = 0.66$  eV).

of its charge with its surrounding carbon atoms than the nitrogen atom gains from its neighbor carbon atoms. This results in a net negative charge on the carbon backbone of the structure of approximately 0.6 electron, spread over the four carbon atoms in the unit cell.

The symmetry breaking in the charge density between the boron and nitrogen groups has a direct effect on the band structure. A closer look at the LDA band structure of the LPPyB reveals that at the frontier of the Brillouin zone, the degeneracy found between the LUMO and LUMO+1 for the LPB and HOMO and HOMO-1 for the LPPy has been lifted for the 13<sup>th</sup> and the 14<sup>th</sup> bands of the mixed polymer LPPyB. This splitting between these bands at the X-point can be explained in terms of the electronegativities of the unit cell's atoms. The nitrogen atom has an electronegativity of 3.0 while it is 2.0 for the boron atom. That creates an asymmetry in the charge density of the polymer. To further minimize the splitting, the variation of electronegativity between the two groups (N-H and B-H) could be reduced by functionalizing the nitrogen or the boron atoms. These added groups could also help with the solubility of this polymer.

Atom Type	Bader Charge (e)
B	3.40
N	7.60
C(linked to the B atom)	6.57
C(linked to the N atom)	5.73
H(linked to the B atom)	1.50
H(linked to the N atom)	0.90

Tableau I.I – Bader charges for the LPPyB unit cell atoms.

## Work Functions

To further investigate the stability of these new polymers, their ionization energies (i.e. their work functions) were calculated with different basis sets and functional. These values, shown in the Table I.II, are estimated by considering the binding energy of the last occupied state. This method is known to underestimate the real value but the trend bet-

ween different systems should be respected. The low value of **LPPy** explains that NFE states are observed for this system. This value can be further compared to computed values for known polymers. For poly(p-phenylene) (**PPP**) and poly(p-phenylenevinylene) (**PPV**), two polymers widely used in electronic devices, the calculated ionization potentials are 5.0 eV and 4.63 eV respectively, using the plane-wave basis set. With the gaussian basis, the value for PPP is calculated at 4.83 eV. Finally, these results indicate that the **LPPy** is most likely unstable and will react readily whereas the **LPPyB** and **LPTB** should be more reactive than **PPP** and **PPV** but it are still stable. The discrepancy between the value obtained with the different basis-sets can be explained by the fact that the gaussian is a localized basis set whereas plane-wave basis set completely fills the space. Also, the code used to calculate the band structure with the plane-wave basis set constructs a 3 dimensional matrix of polymeric chain instead of the 1 dimensional chain in the other program. Consequently, the description of the vacuum is different between the two approach and can account for the difference in the results of the ionization energy.

### Details of the GW calculations

The GW results shown in the article were obtained using the following parameters. The LDA part of the calculation was done using an energy cut-off of 25 Ha for the plane-

	B3LYP	LDA
<b>LPTB</b>	4.63	4.35 (—)
<b>LPPyB</b>	3.25	3.16 (3.74)
<b>LPPy</b>	—	— (1.80)
<b>PPP</b>	5.32	4.83 (5.00)
<b>PPV</b>	—	— (4.63)
<b>LPT</b>	5.02	4.52 (3.4)
<b>PT</b>	4.84	4.34 (—)

Tableau I.II – Calculated Ionization Potentials with B3LYP and LDA calculated with gaussian basis set. Values within parentheses were calculated with a plane-wave basis set.

wave basis set. A cut-off energy of 8 Ha was then used for the planewave set which represents the wavefunctions that generate the independent-particle susceptibility  $\chi_{KS}^{(0)}$ , the dielectric matrix  $\epsilon$ , and its inverse. In addition, a cut-off energy of 8 Ha was used for the plane-wave set that generates the exchange part of the self-energy operator and for the independent-particle susceptibility  $\chi_{KS}^{(0)}$ , and the self-energy  $\Sigma$ . Also, 120 LDA bands were used towards constructing a complete basis set from the LDA wavefunctions as well as a k-point grid of 10x4x4.

We also did calculations in which we applied a scissor operator to the LDA band structure, to force an insulating behaviour in the calculation of the dielectric matrix. In this case too, the GW corrections were observed to increase the HOMO-LUMO overlap.

izf

## Annexe II

### Théorie BCS de la supraconductivité

#### Paire de Cooper

La base de la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer repose sur la formation de paires d'électrons. Ces paires peuvent alors être vues comme des particules bosoniques, ce qui permet la condensation de plusieurs de ces particules dans un même état. Par conséquent, la phase supraconductrice est plus ordonnée comparée à la phase normale.

Cooper est le premier à avoir démontré la stabilité des paires d'électrons. Sans *a priori* connaître la cause de l'attraction des deux particules, qui d'un point de vue classique se repoussent par l'interaction de Coulomb, nous pouvons néanmoins prouver la possibilité que cette paire puisse exister.

Supposons une faible attraction entre deux électrons au niveau de Fermi ayant la même impulsion (mais de signe opposé) que l'on représente par le potentiel  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , où  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  sont les positions des deux particules. Aussi, supposons que les deux électrons sont dans une mer de Fermi, mais que la seule interaction entre ces deux électrons et les autres est par le principe d'exclusion de Pauli. Cela signifie que les autres électrons sont considérés seulement afin de peupler des niveaux d'énergie et restreindre les états inoccupés possibles.

Lorsqu'il y a appariement entre deux électrons, à l'instar d'une liaison chimique, leur énergie totale est diminuée de sorte qu'il est énergétiquement favorable de se coupler. De ce fait, il faut arriver à prouver qu'il peut y avoir un état d'énergie minimale plus petite que  $2 \varepsilon_F$  avec un potentiel faiblement attractif.

On cherche alors la valeur de l'énergie de l'Hamiltonien décrivant ce système :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V(r_1, r_2)\right]\psi = E_{tot}\psi. \quad (\text{II.1})$$

La fonction d'onde à deux électrons décrivant le système est de la forme :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{k' > k_F} g_{k'} e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}. \quad (\text{II.2})$$

Si l'on applique l'Hamiltonien de l'équation (II.1), on obtient :

$$\sum_{k' > k_F} g_{k'} [(2\varepsilon_{\mathbf{k}'} - E_{tot}) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} = 0. \quad (\text{II.3})$$

La valeur  $2\varepsilon_{\mathbf{k}}$  représente l'énergie sans le potentiel attractif. Pour une onde plane elle est de  $\hbar^2 k^2 / m$ . En multipliant par  $e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}$  et ensuite en intégrant sur  $r_1$  et  $r_2$ , on obtiendra un terme avec un delta de Dirac qui fixera la valeur de  $\mathbf{k}$  et un autre terme contenant les éléments de matrice de la transformé de Fourier du potentiel  $V$  :

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{II.4})$$

On voit ici que le potentiel  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  est un potentiel qui modifie l'impulsion des deux électrons de module  $\mathbf{k}'$  vers  $\mathbf{k}$ . Finalement, après ces étapes mathématiques, on obtient :

$$(E_{tot} - 2\varepsilon_{\mathbf{k}})g_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}' > k_F} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'}. \quad (\text{II.5})$$

Maintenant, pour résoudre cette équation, il est nécessaire de connaître la forme du potentiel d'interaction. Comme mentionné au départ, l'interaction attractive est très faible et agit entre les deux électrons à l'étude. Pour simplifier le système, supposons, comme Cooper lui-même l'avait fait, que :

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & \text{pour } \varepsilon_{\mathbf{k}} > \varepsilon_F \text{ et } \varepsilon_{\mathbf{k}'} < \varepsilon_F + \hbar\omega_c \\ 0 & \text{pour tout autre état} \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Ici  $\hbar\omega_c$  est l'énergie de coupure du potentiel (*cutoff*). On peut alors substituer la valeur du potentiel attractif dans l'équation (II.5) et ensuite le sortir de la somme du terme de droite. Étant donné la définition du potentiel attractif, la somme sur  $\mathbf{k}'$  est restreinte à l'intervalle dans lequel  $V$  est définie ( $\varepsilon_{\mathbf{k}'} < \varepsilon_F + \hbar\omega_c$ ). De cette façon on obtient que :

$$g_{\mathbf{k}} = V \frac{\sum_{\varepsilon_{\mathbf{k}'} < \varepsilon_F + \hbar\omega_c} g_{\mathbf{k}'}}{(2\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_{tot})}. \quad (\text{II.7})$$

Aussi, si l'on somme de chaque côté sur l'indice  $\mathbf{k}$ , on voit que le terme  $\sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}$  peut être simplifié puisque lorsque l'on somme les coefficients  $g$  sur toutes les valeurs permises de  $\mathbf{k}$  ou  $\mathbf{k}'$ , cela donne le même résultat. Ainsi, on obtient une équation où il n'est pas nécessaire de connaître les coefficients  $g_k$  :

$$1 = V \sum_{\mathbf{k} > k_F} \frac{1}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_{tot}}. \quad (\text{II.8})$$

On peut ensuite résoudre cette équation en effectuant une résolution par graphique. La Fig. II.1 est une représentation des deux cotés de l'équation précédente. On voit que la courbe  $1/V$  rencontre plusieurs fois l'autre courbe qui représente  $\sum_{\mathbf{k} > k_F} \frac{1}{2\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_{tot}}$ . Cela signifie qu'il y a plusieurs possibilités envisageables. Cependant, une seule solution de cette équation se trouve sous l'énergie de Fermi et donc est une solution énergétiquement favorable pour la paire d'électrons. Dans ce cas, il devient préférable de lier les électrons par paire. Nous avons donc prouvé qu'il existe un état favorable où deux électrons peuvent s'unir pour former une paire en présence d'un potentiel attractif faible entre ces deux particules. Il est intéressant de noter que cette paire d'électrons s'est formée à partir d'états d'énergie cinétique supérieure à celle de Fermi et donc que la contribution du potentiel attractif  $V$  est de contrebalancer cet excès d'énergie cinétique de manière à avoir un état de plus basse énergie. La grandeur de  $V$  n'étant pas définie, cette preuve vaut pour n'importe quel potentiel attractif, aussi faible soit-il. On peut maintenant continuer et expliciter l'énergie de cette paire en utilisant quelques approximations. En utilisant la limite lorsque  $k$  est continu (comme dans un cristal), on transforme la somme en intégrale. Pour ce faire, on doit introduire une densité d'état  $N(\varepsilon)$  qui compte le nombre d'états dans une certaine plage d'énergie.

$$\frac{1}{V} = \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + \hbar\omega_c} \frac{N(\varepsilon)d\varepsilon}{2\varepsilon - E_{tot}} = N(\varepsilon_F) \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + \hbar\omega_c} \frac{d\varepsilon}{2\varepsilon - E_{tot}} \quad (\text{II.9})$$

Dans la dernière équation, nous avons utilisé le fait que la valeur de la densité d'état

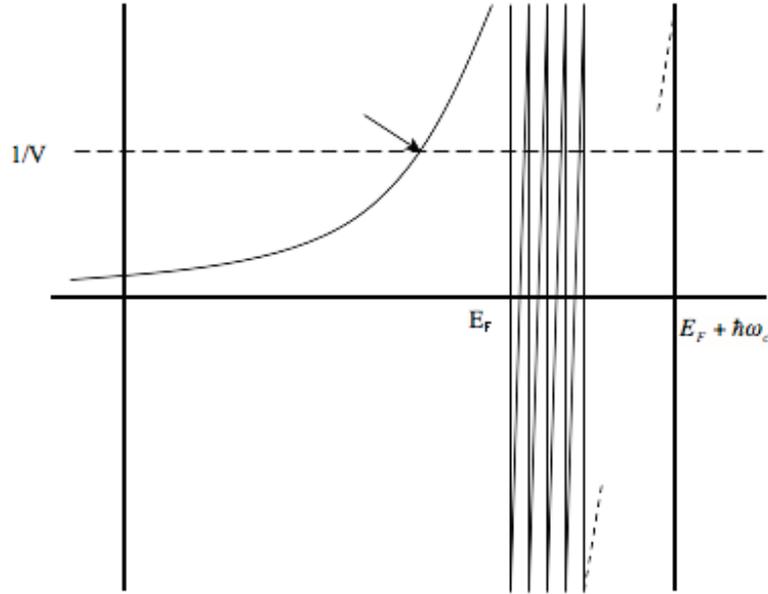


Figure II.1 – Graphique illustrant la possibilité d’avoir une paire de Cooper liée. La droite  $1/V$  rencontre l’autre courbe à plusieurs endroits et notamment une en dessous de l’énergie de Fermi.

dans le petit intervalle  $\varepsilon_F < \varepsilon < \varepsilon_F + \hbar\omega$  ne varie pas beaucoup par rapport à celle à l’énergie de Fermi et donc on prend comme constant sur cet intervalle la valeur de la densité d’état. Il est alors aisé de résoudre cette équation en intégrant directement la partie de droite. Cela nous donne alors :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2}N(\varepsilon_F)\ln(2\varepsilon - E_{tot}) \Big|_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + \hbar\omega_c} = \frac{1}{2}N(\varepsilon_F)\ln\left(\frac{2\varepsilon_F - E_{tot} + 2\hbar\omega_c}{2\varepsilon_F - E_{tot}}\right). \quad (\text{II.10})$$

Maintenant, sachant que la constante  $N(\varepsilon_F)V$  est définie comme étant la constante de couplage électron-phonon  $\lambda$ , on peut prendre en première approximation que  $\lambda$  est petit, ce qui est le cas de plusieurs supraconducteurs conventionnels. En prenant l’exponentielle de chaque côté de la dernière équation, on obtient :

$$E_{tot}(1 - e^{\frac{2}{N(\varepsilon_F)V}}) = 2\varepsilon_F - 2\varepsilon_F e^{\frac{2}{N(\varepsilon_F)V}} + 2\hbar\omega_c. \quad (\text{II.11})$$

En admettant que la constante de couplage électron-phonon est faible, on peut éliminer les termes sans exponentielle et on obtient finalement une expression pour l'énergie de la paire d'électron.

$$E_{tot} = 2\varepsilon_F - 2\hbar\omega_c e^{\frac{-2}{N(\varepsilon_F)V}} \quad (\text{II.12})$$

En conclusion, il est possible de former une paire d'électrons à partir d'un potentiel attractif entre eux, aussi faible soit-il. Les états en dessous de l'énergie de Fermi étant occupés par la mer d'électrons qui n'interagit pas avec notre paire, il faut qu'il y ait un réarrangement des états électroniques pour permettre l'état où il y a appariement.

### **Le Potentiel Attractif**

Maintenant, il serait intéressant d'expliquer l'interaction capable d'apparier deux électrons. Qualitativement, celle-ci s'explique par le fait que lorsqu'un électron se déplace, celui-ci déforme localement le réseau atomique autour de lui puisque sa charge négative attire les ions positifs. Cette déformation entraînera une plus grande densité de charges positives localement, ce qui pourra attirer un autre électron. Grâce à l'effet de retard, qui provient simplement du fait que les électrons voyagent à une vitesse de beaucoup supérieure à celle des noyaux, le second électron par l'intermédiaire du réseau déformé sentira une attraction due au premier électron et une paire de Cooper pourra se former. En résumé, le potentiel attractif entre les deux électrons vient de l'interaction entre les électrons et les phonons du réseau atomique.

Plus spécifiquement, on peut décrire l'interaction entre les électrons et les phonons par l'hamiltonien suivant :

$$H_{el-ph} = i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} - b_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}), \quad (\text{II.13})$$

où les opérateurs  $a$  et  $b$  sont respectivement des opérateurs de création ou annihilation pour les états électroniques ou phononiques. Le premier terme représente l'absorption d'un phonon par un électron et le second terme est l'émission d'un phonon par un élec-

tron.

Directement, cela n'est pas clair qu'une attraction entre deux électrons est possible. Toutefois, si l'on effectue une transformation canonique de la forme  $\tilde{H} = e^{-S} H e^S$ , on trouve qu'un terme de second ordre en fonction du coefficient  $D$  symbolise l'interaction corrélée entre deux électrons.

$$H_{el-el} = \sum V_{\mathbf{k}\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}}, \quad (\text{II.14})$$

où

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = \frac{D_{\mathbf{q}}^2 \omega_{\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \hbar^2 \omega_{\mathbf{q}}^2}. \quad (\text{II.15})$$

On voit alors que le potentiel  $V_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$  sera négatif, donc attractif, si  $|\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}| < \hbar \omega_{\mathbf{q}}$  où les  $\varepsilon$  représentent les énergies des niveaux électroniques de différentes impulsions.

Maintenant, ayant décrit l'interaction qui mène à l'appariement des électrons et donc à l'état de supraconductivité, on peut alors tenter de décrire l'état lui-même. Pour ce faire, il faut construire une fonction d'onde représentant à la fois les électrons qui ne sont pas en paire et ceux qui se sont regroupés. En effet, l'état supraconducteur est généralement un mélange de deux phases, avec des électrons appariés ou seuls. Plus la température est abaissée et plus le nombre de paires augmente. Comme prouvé précédemment, la formation d'une paire de Cooper rend instable la mer de Fermi et de nouveaux états d'énergie plus basse pour deux particules sont créés. Malgré tout, un équilibre sera atteint lorsque la mer de Fermi aura été assez modifiée pour que l'énergie de formation d'une nouvelle paire de Cooper soit nulle. Dans ce cas les autres électrons non-appariés resteront dans l'état normal. Pour décrire ce genre de système, il faut donc construire une fonction d'onde complexe tenant en compte tous ces facteurs.

## État Supraconducteur

Dans un supraconducteur ayant  $N$  électrons, une manière de représenter la fonction d'onde de ce système est la suivante :

$$|\psi_N\rangle = \sum g(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_t) a_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger \dots a_{\mathbf{k}_t\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}_t\downarrow}^\dagger |\phi_0\rangle. \quad (\text{II.16})$$

Ici, nous avons tenu en compte le fait que les électrons sont tous appariés et de manière à avoir un moment cinétique nulle ( $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$ ). Aussi,  $|\phi_0\rangle$  représente l'état du vide, c'est-à-dire sans particule. En résumé, cette fonction d'onde représente la création de  $N/2$  paires d'électrons où  $k_i$  est la première valeur de  $k$  qui est occupée par une paire et  $k_t$  est la dernière. On considère un système avec  $M$  valeurs possibles de  $k$  ( $M$  étant plus grand que  $N/2$ ). Le facteur  $g$  est le poids de chacune des configurations envisageables.

Un calcul simple de statistique révèle qu'il y a un nombre de terme colossal dans la somme pour un système standard, puisque le nombre d'électrons  $N$  (et donc aussi le nombre de paires) est très grand. On doit donc chercher à exprimer de manière plus simple cette fonction d'onde pour pouvoir espérer décrire correctement le phénomène de supraconductivité. Dans ce sens, l'approche de Bardeen, Cooper et Schrieffer a été de simplifier la description de l'état supraconducteur par une fonction d'onde approximée :

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_M} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |\phi_0\rangle. \quad (\text{II.17})$$

De cette manière, on voit que la fonction d'onde contient un terme de création de paire (deuxième) et un autre qui décrit les états inoccupés par des paires de Cooper (premier). En effet, en élevant au carré la fonction d'onde de BCS, on constate que les coefficients  $u_{\mathbf{k}}^2$  et  $v_{\mathbf{k}}^2$  sont respectivement la probabilité d'avoir une paire, d'impulsion totale nulle, qui soit inoccupée ou occupée pour un certain état  $\mathbf{k}$ . Il est à noter que la fonction d'onde ne tient pas en compte les électrons du système qui ne sont pas appariés, mais seulement la non-existence d'une paire de Cooper. De ce fait, on a que :

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1. \quad (\text{II.18})$$

Aussi, l'analyse de la fonction d'onde révèle qu'aucun nombre d'électrons appariés n'est défini. Pour remédier à cela, on utilise l'approche des multiplicateurs de Lagrange pour minimiser notre énergie en imposant une contrainte sur le nombre de particules.

De cette manière, on obtient l'énergie de l'état fondamental de notre hamiltonien. On se retrouve alors à minimiser :

$$H - \mu \hat{N}. \quad (\text{II.19})$$

Ici  $\hat{N}$  est l'opérateur de nombre de particules (qui compte le nombre de particules dans un état) et  $\mu$  est le potentiel chimique. On peut alors écrire l'hamiltonien total du système, que l'on nomme hamiltonien réduit. Celui-ci contient la partie cinétique de l'énergie des électrons ainsi que le terme d'interaction électron-phonon (on symbolise le spin par  $\sigma$ ) :

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow}, \quad (\text{II.20})$$

où on a défini  $\xi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$  et  $n_{\mathbf{k}\sigma} = a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}$ .

Après avoir décrit l'hamiltonien de notre système et en utilisant la fonction d'onde postulée dans la théorie BCS, on est en mesure de calculer l'énergie totale du système dans l'état fondamental (minimum d'énergie).

$$\langle \psi_{BCS} | H | \psi_{BCS} \rangle = E_{tot} \quad (\text{II.21})$$

Premièrement, commençons par le terme d'énergie cinétique, qui contient aussi la partie nécessaire pour fixer le nombre de particules du système. La fonction d'onde de BCS est un produit de termes pour différents points  $k$ . Lorsque l'on applique l'opérateur  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  sur la fonction d'onde BCS, celui-ci mesure la population de cet état  $k$  donné, ce qui signifie que le restant de la fonction d'onde pour  $q \neq k$  reste inchangé.

$$\begin{aligned} \langle \psi_{BCS} | \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} | \psi_{BCS} \rangle &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} \langle \phi_0 | (u_{\mathbf{k}}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) | \phi_0 \rangle \\ &\times \prod_{q \neq k} (u_{\mathbf{q}}^\dagger + v_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger) (u_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger) | \phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

Pour la partie  $q \neq k$  si l'on multiplie les termes on obtient :

$$\langle \phi_0 | (|v_{\mathbf{q}}|^2 + u_{\mathbf{q}}^\dagger v_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger + v_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}\uparrow} a_{-\mathbf{q}\downarrow} u_{\mathbf{q}} + |u_{\mathbf{q}}|^2 a_{\mathbf{q}\uparrow} a_{-\mathbf{q}\downarrow} a_{\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger) | \phi_0 \rangle. \quad (\text{II.23})$$

En appliquant les opérateurs de création et annihilation sur les fonctions vides  $|\phi_0\rangle$ , on voit que les deuxième et troisième termes de la dernière équation s'annuleront puisque ceux-ci modifient l'état vide, ce qui donne zéro par orthogonalité des états propres. Le dernier terme de l'expression peut se réduire à  $|u_{\mathbf{q}}|^2$  puisque les opérateurs créent et ensuite annihilent les particules, ce qui résulte en l'état vide. En résumé, le facteur contenant les parties de la fonction d'onde avec  $q \neq k$  se réduit à  $|u_{\mathbf{q}}|^2 + |v_{\mathbf{q}}|^2 = 1$ . On peut maintenant considérer la partie où  $q = k$  dans l'équation (II.23).

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | (|v_{\mathbf{k}}|^2 a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + u_{\mathbf{k}}^\dagger v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} u_{\mathbf{k}} \\ + |u_{\mathbf{k}}|^2 a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) | \phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

Avec une approche analogue à celle utilisée précédemment pour  $q \neq k$ , on trouve que les trois premiers termes s'annuleront. Le premier ainsi que le troisième terme s'annuleront puisque l'on fait agir l'opérateur de destruction sur l'état vide. Pour le deuxième terme, celui-ci donnera une contribution nulle puisque les états sont orthogonaux et que la série d'opérateurs modifie l'état vide. Il ne reste donc que le dernier terme qui globalement ne modifie pas l'état du vide. On a alors, pour la contribution du terme d'énergie cinétique à l'énergie totale :

$$\langle \Psi_{BCS} | \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} | \Psi_{BCS} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 \xi_{\mathbf{k}}, \quad (\text{II.25})$$

où le facteur deux vient des deux possibilités de spin des électrons (on remarque que la somme ne contient plus les spins  $\sigma$  dû au facteur deux).

Maintenant, pour le terme d'interaction électron-phonon (potentiel attractif entre les électrons de spin et d'impulsion opposés) on peut refaire le même type de calcul. Ceux-ci seront pratiquement pareils à ceux que nous venons de faire pour le terme d'énergie

cinétique. Par ailleurs, il est possible de déduire directement, sans calcul, la valeur de l'énergie potentielle (attractif). En effet, on peut voir le terme attractif comme étant une diffusion de deux électrons de l'état  $[k' \uparrow, -k' \downarrow]$  vers  $[k \uparrow, -k \downarrow]$ . Pour que cette diffusion soit possible, il faut au départ que l'état d'impulsion  $k'$  soit occupé et que celui d'impulsion  $k$  soit libre et l'inverse pour l'état final. L'amplitude de probabilité (c'est-à-dire la racine carrée de la probabilité) est donc  $u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}'}$  avant la diffusion et  $u_{\mathbf{k}'}v_{\mathbf{k}}$  après celle-ci (Nous avons supposé que ces coefficients sont réels, donc on n'écrit pas le complexe conjugué). Alors, le terme attractif donnera :

$$\langle \psi_{BCS} | \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow} a_{-\mathbf{k}'\downarrow} | \psi_{BCS} \rangle = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}. \quad (\text{II.26})$$

Après avoir exprimé l'énergie totale du système, il devient alors possible de trouver l'énergie fondamentale du système en optimisant l'équation d'énergie totale en fonction des coefficients :

$$\langle \psi_{BCS} | H | \psi_{BCS} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 \xi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}. \quad (\text{II.27})$$

Pour simplifier les calculs, nous allons paramétrer les coefficients  $u_{\mathbf{k}}$  et  $v_{\mathbf{k}}$  en respectant la relation (qui provient du fait que la probabilité totale de tous les états est 1)  $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$  :

$$u_{\mathbf{k}} = \sin \theta_{\mathbf{k}} \quad \text{et} \quad v_{\mathbf{k}} = \cos \theta_{\mathbf{k}}. \quad (\text{II.28})$$

Ce qui fait :

$$\langle \psi_{BCS} | H | \psi_{BCS} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sin \theta_{\mathbf{k}} \cos \theta_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{k}'} \cos \theta_{\mathbf{k}'}. \quad (\text{II.29})$$

En utilisant les identités trigonométriques  $\cos^2 \theta = 1 + \cos 2\theta$  et  $2 \sin \theta \cos \theta = \sin 2\theta$ , on obtient :

$$\langle \psi_{BCS} | H | \psi_{BCS} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} (1 + \cos 2\theta_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'}. \quad (\text{II.30})$$

On peut alors optimiser la fonction d'onde selon le paramètre  $\theta_{\mathbf{k}}$  :

$$-2\xi_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} = 0. \quad (\text{II.31})$$

Pour obtenir l'autre facteur d'une demie dans le second terme, on a considéré le fait que l'indice muet  $\mathbf{k}'$  peut aussi prendre la valeur de  $\mathbf{k}$ , ce qui fait ressortir un autre facteur 2.

Si l'on isole les termes contenant  $\theta_{\mathbf{k}}$ , on a :

$$\tan 2\theta_{\mathbf{k}} = \frac{\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'}}{2\xi_{\mathbf{k}}}, \quad (\text{II.32})$$

ce qui décrit nos coefficients  $u_{\mathbf{k}}$  et  $v_{\mathbf{k}}$ . Maintenant, cette équation ne nous donnera pas une valeur du paramètre  $\theta_{\mathbf{k}}$  facilement utilisable et de même pour les valeurs de  $u_{\mathbf{k}}$  et  $v_{\mathbf{k}}$ . Pour simplifier les équations on peut définir de nouvelles variables :

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} \quad (\text{II.33})$$

et

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\Delta_{\mathbf{k}}^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2}. \quad (\text{II.34})$$

Nous verrons plus loin que ces variables pourront être reliées à des valeurs réelles. En utilisant ces nouvelles définitions, on peut réécrire l'équation (II.32) :

$$\tan 2\theta_{\mathbf{k}} = -\frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\xi_{\mathbf{k}}}. \quad (\text{II.35})$$

Aussi, en utilisant la définition de  $E_{\mathbf{k}}$ , on peut isoler un nouveau rapport de variables nous permettant de solutionner les coefficients de la fonction d'onde BCS : En effet, en factorisant  $\Delta_{\mathbf{k}}$  dans (II.34), on obtient :

$$E_{\mathbf{k}} = \Delta_{\mathbf{k}} \sqrt{1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{\Delta_{\mathbf{k}}^2}}. \quad (\text{II.36})$$

On remarque que le second terme dans la racine carré est l'inverse du carré de l'équation (II.35), ce qui fait :

$$\frac{E_{\mathbf{k}}}{\Delta_{\mathbf{k}}} = \sqrt{1 + \frac{1}{\tan^2 2\theta_{\mathbf{k}}}}. \quad (\text{II.37})$$

En utilisant l'identité trigonométrique :  $\cot^2(\theta) + 1 = \csc^2(\theta)$ , on obtient :

$$\frac{E_{\mathbf{k}}}{\Delta_{\mathbf{k}}} = \sqrt{\csc^2 2\theta_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{\sin 2\theta_{\mathbf{k}}}. \quad (\text{II.38})$$

Ce qui nous permet aussi d'écrire :

$$\sin 2\theta_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}. \quad (\text{II.39})$$

En utilisant les équations (II.35) et (II.39), on trouve que :

$$\cos 2\theta_{\mathbf{k}} = -\frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}. \quad (\text{II.40})$$

De cette équation il est maintenant possible d'exprimer les coefficients de la fonction d'onde BCS. En effet, l'identité trigonométrique  $\cos 2\theta_{\mathbf{k}} = \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} - \sin^2 \theta_{\mathbf{k}}$  nous permet d'écrire :

$$\cos 2\theta_{\mathbf{k}} = v_{\mathbf{k}}^2 - u_{\mathbf{k}}^2 = -\frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}. \quad (\text{II.41})$$

En utilisant la relation  $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$  et l'équation qui précède, on trouve que :

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{II.42})$$

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{II.43})$$

Il ne reste plus qu'à trouver  $\Delta_{\mathbf{k}}$  pour connaître la valeur des deux coefficients  $u_{\mathbf{k}}$  et  $v_{\mathbf{k}}$ . Donc, en remplaçant l'équation (II.39) dans (II.33), on obtient :

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}'}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (\text{II.44})$$

Pour poursuivre la description de notre système, il est nécessaire d'avoir une description du potentiel  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ , puisque l'équation (II.44) est récurrente et donc il faudrait effectuer une méthode auto-cohérente pour la résoudre itérativement. En prenant la même approche que lors de la description des paires de Cooper, cela simplifie les résultats et il devient possible de résoudre l'équation cohérente directement.

En effet, on admettra que le potentiel d'interaction attractif entre les électrons est de la forme (comme postulé par Cooper) :

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & \text{pour } |\xi_{\mathbf{k}}| \text{ et } |\xi_{\mathbf{k}'}| \leq \hbar\omega_c \\ 0 & \text{pour tout autre état.} \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

Avec ce potentiel, on obtient (la somme sur les  $\mathbf{k}'$  est restreinte à l'intervalle dans lequel  $V$  est non-nul) :

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}'}} V. \quad (\text{II.46})$$

On remarque que cette dernière définition de  $\Delta_{\mathbf{k}}$  ne dépend pas de  $\mathbf{k}$  puisque toute la dépendance en cette variable était contenue dans le potentiel  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ . On peut donc écrire que :

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta & \text{pour } |\xi_{\mathbf{k}}| \text{ et } |\xi_{\mathbf{k}'}| \leq \hbar\omega_c \\ 0 & \text{pour tout autre état.} \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

Dans ce cas, le  $\Delta_{\mathbf{k}'}$  contenu dans l'équation (II.46) est lui aussi une constante devant  $\mathbf{k}'$  et donc l'équation récurrente que l'on avait au départ (équation (II.44)) se simplifie grandement puisque l'on peut enlever un  $\Delta$  de chaque côté de l'équation et on obtient en isolant  $V$  (étant donné que l'équation ne dépend plus ni de  $k$ , ni de  $k'$ , nous prendrons la somme sur  $k$  au lieu de  $k'$  pour simplifier la notation) :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E_{\mathbf{k}}}. \quad (\text{II.48})$$

Comme dans le traitement des paires de Cooper, on prendra maintenant la limite lorsque les points  $k$  sont continus pour transformer la somme en intégrale sur l'énergie  $\xi$  (qui dépend de  $\mathbf{k}$  (en utilisant la densité d'état au niveau de Fermi comme densité d'état sur notre espace). Il est à noter que la précédente équation n'était valide que dans le domaine d'énergie où le potentiel  $V$  est défini comme non nulle, ce qui se traduira par les bornes de l'intégrale,

$$\frac{2}{N(\varepsilon_F)V} = \int_{-\hbar\omega_c}^{\hbar\omega_c} d\xi \frac{1}{E}. \quad (\text{II.49})$$

Pour résoudre cette équation, on peut utiliser la symétrie sur l'énergie et réduire les bornes de 0 à  $\hbar\omega_c$  et simplifier le facteur 2 que l'on trouve dans le côté gauche de l'équation (II.49). On peut trouver dans les tables la solution de cette équation :

$$\frac{1}{N(\varepsilon_F)V} = \sinh^{-1} \frac{\hbar\omega_c}{\Delta}. \quad (\text{II.50})$$

Finalement, en prenant le sinus hyperbolique de chaque coté de la dernière équation, on peut isoler la valeur de  $\Delta$  :

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_c}{\sinh \frac{1}{N(\varepsilon_F)V}}. \quad (\text{II.51})$$

En prenant la limite de faible couplage, ce qui signifie que  $\lambda = N(\varepsilon_F)V$  est petit nous donne un résultat similaire à celui trouvé lors du traitement des paires de Cooper :

$$\Delta = 2\hbar\omega_c e^{-\frac{1}{N(\varepsilon_F)V}}. \quad (\text{II.52})$$

Finalement, avec cette valeur de  $\Delta$ , on peut exprimer directement les deux coefficients de la fonction d'onde BCS et donc on peut connaître l'énergie de notre système supraconducteur.

En effet, en se basant sur l'équation (II.27), on peut obtenir l'énergie de l'état su-

praconducteur. Pour le terme d'énergie cinétique, on doit remplacer le coefficient  $v_{\mathbf{k}}$  par sa valeur trouvée en (II.43). Pour le second terme la manière la plus simple de réécrire ce terme en fonction de variable connues est de constater que lorsque  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = V$ , ce qui signifie que celui-ci est indépendant de  $k$  et  $k'$ , on peut voir la somme sur  $k$  et  $k'$  dans le terme d'interaction électron-phonon comme un produit de deux sommes séparées de sorte que :

$$\langle \psi_{BCS} | H | \psi_{BCS} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \left( 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \xi_{\mathbf{k}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{k}} V u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}}_{\Delta} \underbrace{\sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}}_{\frac{\Delta}{V}}. \quad (\text{II.53})$$

$$\Delta \quad \frac{\Delta}{V} \quad (\text{II.54})$$

$$(\text{II.55})$$

On obtient donc :

$$E_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \left( \xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V}. \quad (\text{II.56})$$

Maintenant, il serait important de vérifier que l'état supraconducteur est bien l'état de moindre énergie comparé à l'état normal non-apparié. Effectivement, pour voir une transition de phase entre l'état normal et supraconducteur à une certaine température critique, il faut que ce dernier état soit énergétiquement favorable. Il faut donc obtenir l'énergie du système normal. Dans ce cas, on considère les électrons seuls et non en paire. L'énergie de cet état est donc simplement la partie cinétique (on a négligé jusqu'à présent les autres termes d'interaction, par conséquent pour fin de comparaison, il est nécessaire de ne tenir en compte que la partie cinétique) :

$$E_n = \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} 2\xi_{\mathbf{k}}. \quad (\text{II.57})$$

En analysant les deux dernières équations où sont exprimées respectivement l'énergie du système supraconducteur et normal, on note que la première peut se ramener à l'autre si l'on pose  $\Delta = 0$ . En effet le second terme de l'équation (II.56) disparaît et on a

que  $E_{\mathbf{k}} = |\xi_{\mathbf{k}}|$ , ce qui résulte bien (en prenant l'énergie  $\xi_{\mathbf{k}} < 0$ ) en l'équation (II.57).

En soustrayant ces deux valeurs d'énergie, on obtient la différence d'énergie entre les deux phases de la matière :

$$E_{BCS} - E_n = \sum_{|\mathbf{k}| \geq k_F} \left( \xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) + \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} \left( -\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V}. \quad (\text{II.58})$$

On peut réduire cette dernière expression en notant que cette valeur d'énergie est définie sur l'intervalle pour lequel  $\Delta$  est non-nul. Puisque cet intervalle est symétrique par rapport au niveau de Fermi, on peut écrire (en prenant en compte le signe négatif de l'énergie en dessous de l'énergie de Fermi comparé à celle au-dessus de ce même niveau).

$$E_{BCS} - E_n = 2 \sum_{|\mathbf{k}| \geq k_F} \left( \xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V} \quad (\text{II.59})$$

On peut maintenant passer d'une somme discrète à une intégrale comme on l'a fait auparavant. Puisque nous avons déjà utilisé l'argument de symétrie, l'intégrale sera entre  $0 \leq \xi_{\mathbf{k}} \leq \hbar\omega_c$ .

$$\int_0^{\hbar\omega_c} 2N(\varepsilon_F) \left( \xi - \frac{\xi^2}{(\Delta^2 + \xi^2)^{\frac{1}{2}}} \right) d\xi = 2N(\varepsilon_F) \left[ \frac{1}{2}x\sqrt{a+x^2} - \frac{1}{2}a \ln(x + \sqrt{a+x^2}) \right] \Big|_0^{\hbar\omega_c} \quad (\text{II.60})$$

$$\text{Où on a utilisé : } \int \frac{x^2}{(a+x^2)^{\frac{1}{2}}} dx = \frac{1}{2}x\sqrt{a+x^2} - \frac{1}{2}a \ln(x + \sqrt{a+x^2}).$$

$$= 2N(\varepsilon_F) \left[ \frac{1}{2}(\hbar\omega_c)^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega_c \sqrt{\Delta^2 + (\hbar\omega_c)^2} - \frac{1}{2}\Delta^2 \ln(\hbar\omega_c + \sqrt{\Delta^2 + (\hbar\omega_c)^2}) - \frac{1}{2}\Delta^2 \ln \Delta \right] \quad (\text{II.61})$$

En prenant l'approximation de faible couplage, on obtient un  $\Delta \ll 1$ , ce qui nous permet de simplifier l'équation obtenu précédemment. En effet, on peut utiliser le binôme de Newton sur le second terme de l'équation ( $(1+x)^p \approx 1+px$  si  $x \ll 1$ ) Dans notre cas on aura que  $x = \Delta^2/(\hbar\omega_c)^2$  et  $p = \frac{1}{2}$ . Aussi, on laisse tomber le  $\Delta^2$  dans le troisième terme puisque ce dernier est déjà multiplié par un facteur  $\Delta^2$  et donc un terme en  $\Delta^4$  est négli-

geable. Avec toutes ces approximations valables pour un supraconducteur à couplage électron-phonon faible, on obtient :

$$= 2N(\varepsilon_F) \left[ \frac{1}{2}(\hbar\omega_c)^2 - \frac{1}{2}(\hbar\omega_c)^2 \left( 1 + \frac{\Delta^2}{2(\hbar\omega_c)^2} \right) - \frac{1}{2}\Delta^2 \ln(\hbar\omega_c + \hbar\omega_c) - \frac{1}{2}\Delta^2 \ln\Delta \right] \quad (\text{II.62})$$

Maintenant, en utilisant la forme trouvée en (II.52) pour  $\Delta$ , on peut venir remplacer celui-ci dans le terme logarithmique.

$$= 2N(\varepsilon_F) \left[ \frac{1}{2}(\hbar\omega_c)^2 - \frac{1}{2}(\hbar\omega_c)^2 \left( 1 + \frac{\Delta^2}{2(\hbar\omega_c)^2} \right) - \frac{1}{2}\Delta^2 \ln(\hbar\omega_c + \hbar\omega_c) - \frac{1}{2}\Delta^2 [\ln(2\hbar\omega_c) + \ln(e^{\frac{-1}{N(\varepsilon_F)V}})] \right] \quad (\text{II.63})$$

En simplifiant les termes qui se soustraient, on a :

$$= 2N(\varepsilon_F) \left[ -\frac{\Delta^2}{4} + \Delta^2 \frac{1}{N(\varepsilon_F)V} \right] = -\frac{N(\varepsilon_F)\Delta^2}{2} + \frac{\Delta^2}{V}. \quad (\text{II.64})$$

Finalement, on a pour la différence d'énergie entre les deux phases prises en considération :

$$E_{BCS} - E_n = -\frac{N(\varepsilon_F)\Delta^2}{2}. \quad (\text{II.65})$$

Puisque  $N(\varepsilon_F)$  et  $\Delta^2$  sont positifs, il s'en suit que la différence d'énergie entre l'état supraconducteur et l'état normal est négative, ce qui signifie que l'état supraconducteur a une énergie plus basse que l'état normal passé une certaine température.

La théorie BCS nous permet donc d'établir un lien entre la variable  $\Delta$  (qui sera discutée un peu plus loin) et le champ critique à température nulle  $H_{c0}$ . En effet, l'énergie donnée par le champ magnétique ( $\frac{H_{c0}^2}{8\pi}$  en CGS) doit être égale à la quantité d'énergie nécessaire pour que la phase supraconductrice ne soit plus favorisée, c'est à dire celle donnée par l'équation (II.65). En supposant que  $\Delta$  ait une dépendance en température, on a (T=0 car on a supposé toutes les électrons appariés) :

$$\frac{H_{c0}^2}{8\pi} = \frac{N(\varepsilon_F)\Delta(0)^2}{2}. \quad (\text{II.66})$$

### Signification de $\Delta$ et $E$

Considérons l'ajout d'un électron avec une impulsion  $\mathbf{p}$  et un spin  $\sigma$  dans l'état supraconducteur. Par sa seule présence, ce nouvel électron élimine la possibilité de formation d'une paire  $[\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow]$  puisque par le principe de Pauli deux électrons ne peuvent se trouver dans le même état en même temps et que les paires de Cooper sont formées, selon notre hamiltonien, par la diffusion de deux électrons dans un état global de quantité de mouvement nulle  $[\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow]$ . De plus, puisque notre hamiltonien ne peut modifier l'état d'un seul électron, celui-ci devrait rester dans son état et donc bloquer complètement la formation d'une paire de Cooper (En réalité, il existe des processus de diffusion qui pourraient libérer l'état  $|\mathbf{p}\sigma\rangle$ , mais ils ne sont pas considérés dans notre hamiltonien). On peut donc calculer la variation d'énergie par rapport à un système où il y aurait une paire de Cooper dans l'état  $\mathbf{p}$ , selon notre hamiltonien. En enlevant une paire de Cooper et en ajoutant un électron on modifie l'énergie de :

$$\delta E = -2\xi_{\mathbf{p}}v_{\mathbf{p}}^2 - 2\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{p}\mathbf{k}'}u_{\mathbf{k}'}v_{\mathbf{k}'}u_{\mathbf{p}}v_{\mathbf{p}} + \xi_{\mathbf{p}} = (1 - 2v_{\mathbf{p}})\xi_{\mathbf{p}} + 2\Delta u_{\mathbf{p}}v_{\mathbf{p}}. \quad (\text{II.67})$$

Les deux premiers termes de l'avant dernière équation représentent l'énergie enlevée au système par la perte de la paire de Cooper et le dernier terme est l'énergie de l'électron ajouté au système. On peut aussi voir cela comme si l'on enlevait un électron du système supraconducteur, détruisant la paire de Cooper et laissant un électron dans un des deux états électroniques d'impulsion  $\mathbf{p}$ .

On peut considérer ce système comme un état excité du supraconducteur. En effet, si l'on arrache un électron lorsque le système est supraconducteur (électrons appariés), on doit premièrement briser le lien qu'il y a entre les deux électrons, à l'instar d'une liaison chimique où l'on doit briser le lien avant d'enlever un atome. On définira donc

$\delta E$  comme l'énergie d'excitation d'une quasi-particule, cette quasi-particule représentant l'effet de l'ajout d'un électron dans le système supraconducteur. En utilisant les définitions des coefficients  $u_{\mathbf{p}}$  et  $v_{\mathbf{p}}$  trouvées précédemment (équation (II.42) et (II.43)) ainsi que l'équation (II.39) :

$$\delta E = \frac{\xi_{\mathbf{p}}^2}{E_{\mathbf{p}}} + \frac{\Delta^2}{E_{\mathbf{p}}} = \frac{E_{\mathbf{p}}^2}{E_{\mathbf{p}}} = E_{\mathbf{p}}. \quad (\text{II.68})$$

On trouve alors que  $E_{\mathbf{k}}$  correspond à une l'énergie d'excitation de la quasi-particule dans l'état  $\mathbf{k}$  avec un spin donné  $\sigma$ . Aussi, on constate que  $\Delta$  est l'énergie d'excitation minimale pour une quasi-particule. Il est à noter que l'on nomme parfois ces quasi-particules des *Bogoliubons* et que ceux-ci se comportent comme des fermions.

Comme il a été montré, l'énergie minimale pour arracher ou ajouter un électron (ce qui revient au même pour un système apparié) est de  $\Delta$ . Lorsque l'on effectue des mesures optiques de supraconducteurs, on excite un électron vers un autre état. Par conséquent, la bande interdite pour ce genre de processus est de  $\Delta$  pour arracher l'électron à son état apparié et  $\Delta$  pour le mettre dans un autre état et bloquer la formation de pair de Cooper dans cet état. Ce qui explique que la bande interdite optique mesurée expérimentalement est de  $2\Delta$

### Effet de la température et température critique

Étant donné que les quasi-particules considérées précédemment sont des fermions, ils obéissent à la statistique de Fermi-Dirac. Afin de tenir compte de l'effet de la température, on doit donc modifier la définition de  $\Delta_{\mathbf{k}}$ . Jusqu'à présent, nous avons toujours travaillé à température nulle ( $T=0$  K), donc nous n'avons pas besoin de nous soucier de l'occupation des particules puisqu'à cette température la distribution de Fermi-Dirac est l'unité avant le niveau de Fermi et nulle ensuite (fonction en forme de marche). La seule implication qu'amène la température est dans la définition de la bande interdite  $\Delta$ . En effet, il est maintenant nécessaire de prendre explicitement le nombre d'occupation des excitations que l'on dénotera par  $f_{\mathbf{k}\sigma} = f(E_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1}$ . Ce qui fait :

$$\Delta = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}'}} [1 - f_{\mathbf{k}'\uparrow} - f_{\mathbf{k}'\downarrow}] = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}'}} [1 - 2f(E_{\mathbf{k}'})]. \quad (\text{II.69})$$

Si l'on remplace la fonction de Fermi-Dirac par sa valeur et que l'on factorise des  $e^{\frac{\beta E_{\mathbf{k}'}}{2}}$  et que l'on simplifie les  $\Delta$  de chaque côté on obtient :

$$\frac{1}{V} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}'}}{2}}{E_{\mathbf{k}'}} \quad (\text{II.70})$$

Puisqu'il reste un facteur  $\Delta$  dans la dernière équation, contenu dans  $E_{\mathbf{k}}$ , celle-ci détermine la dépendance en température de la bande interdite BCS. Maintenant, on peut aussi obtenir une équation reliant la température critique à la bande interdite. Premièrement, on sait que la température critique  $T_c$  représente le point où les paires de Cooper commenceront à se former. Directement à  $T_c$ ,  $\Delta = 0$ , puisqu'il y a coexistence des phases supraconductrice et normale (dans la phase normale il n'y a pas de paire donc pas de bande interdite pour la séparation des électrons). Dans ce cas, on aura que  $E_{\mathbf{k}} = |\xi_{\mathbf{k}}|$ . Si l'on remplace cette valeur dans (II.70) et que l'on prend  $T = T_c$ , on obtient une nouvelle équation récurrente. Afin d'évaluer la somme, on fera, comme pour les autres fois, une transformation de somme à intégrale en prenant la densité d'états constante sur le petit intervalle d'énergie où s'effectue l'intégrale. On s'est aussi servi de la symétrie de  $\xi$  afin d'enlever le facteur  $\frac{1}{2}$  et réduire les bornes de l'intégrale à la demie de l'intervalle de départ qui était  $[-\hbar\omega_c, \hbar\omega_c]$ . Avec une table d'intégrale, on obtient :

$$\frac{1}{N(\varepsilon_F)V} = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\tanh\left(\frac{\beta_c}{2}\xi^2\right)}{\xi} d\xi = \ln\left(\frac{2}{\pi}e^\gamma\beta_c\xi\right)\Bigg|_0^{\hbar\omega_c}, \quad (\text{II.71})$$

où  $\beta_c = k_b T_c$  et  $\gamma$  est la constante d'Euler :

$$\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \ln n \right) \approx 0.577216. \quad (\text{II.72})$$

On peut alors isoler  $k_b T_c$  en prenant l'exponentielle de chaque côté :

$$k_b T_c = 1.134 \hbar\omega_c e^{-\frac{1}{N(\varepsilon_F)V}}. \quad (\text{II.73})$$

En utilisant l'équation (II.52) (qui définit  $\Delta$  à  $T=0$  K), on peut relier la température critique au minimum d'excitation  $\Delta$  :

$$\Delta(0) = 1.764k_b T_c. \quad (\text{II.74})$$

Il est à noter que cette équation est valable seulement lorsque le couplage électron-phonon est faible puisque nous avons utilisé la définition de  $\Delta$  pour un tel couplage.

Cette dernière relation est particulièrement utile pour vérifier le comportement supraconducteur des matériaux. En effet, avec la valeur de la température critique et celle de la bande interdite (généralement on la mesurera optiquement et donc on aura  $2\Delta$ ) à une très basse température, on peut vérifier si le supraconducteur confirme la relation entre ces deux valeurs, prédite par la théorie BCS, et donc si ce supraconducteur est conventionnel avec un couplage électron-phonon faible.

Maintenant, certains supraconducteurs nécessitent que l'on resserre nos approximations. Effectivement, dans le cas où la constante de couplage électron-phonon est plus importante, les approximations prises précédemment ne sont plus valables et il faut utiliser une approche différente pour obtenir une bonne description de l'état supraconducteur pour ces matériaux. Notamment, l'approche développée par Eliashberg, où l'on considère un effet de retard dans l'attraction des deux électrons permet la description de tels supraconducteurs. Fondée sur la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer, cette théorie prend des approximations beaucoup moins radicales que celles illustrées durant ce rapport, puisque le couplage électron-phonon est fort et donc non négligeable.

Pour conclure, bien que la théorie BCS explique la majorité des supraconducteurs actuellement connus, une partie de ces derniers échappe à cette théorie. Dans les faits, les supraconducteurs à haute température ne montrent pas d'évidence d'un pairage induit par des effets phononiques et donc il faut utiliser d'autres méthodes pour tenter de les comprendre. Une de celle-ci passe par le modèle de Hubbard, servant à décrire la forte corrélation entre les électrons dans ces systèmes. Donc, bien que la théorie BCS explique beaucoup de phénomènes, il reste encore à développer d'autres théories pour ces supraconducteurs exotiques.

**Bibliographie**

-Michael Tinkham, *Introduction to Superconductivity* Second edition, International Series in Pure and Applied Physics, McGraw-Hill (E-U) ; 1996.

-J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity* Advanced Book Program, Westview Press (E-U) ; 1999.

-William Jones, Norman H. March, *Theoretical Solid State Physics, Volume 2 : Non-equilibrium and Disorder*, Willey-Interscience (G-B) ; 1973.

-J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, *Physical Review*, **108**, 1175 (1957).

-L.N. Cooper, *Physical Review*, **104**, 1189 (1956).

-J.R. Schrieffer and M. Tinkham, *Review of Modern Physics*, **71**, S313 (1999)