

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITÉ AKLI MOHAND  
OULHADJ DE BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Physique



Mémoire de fin d'études

Présenté par :

*KOURDACHE Chafia*

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE MASTER

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

*Thème*

*Influence de dopage par ajout d'atome de Souffre sur les structures géométriques et magnétiques des agrégats  $Ni_nS$  (1,2,...,7)*

Devant le jury composé de :

HAMMA ISSAM	MCB	UAMOB	Président
RAHLI AMEL	MAA	UAMOB	Examinatrice
ZAHAM BOUZID	MCB	UAMOB	Examinateur
BENAMARA SALEM	MCB	UAMOB	Promoteur
CHIBANI MOUSSA	MAA	UAMOB	Co-Promoteur
HACHEMI ZITOUNE	MAA	UAMOB	Invité

Année Universitaire 2018/2019

## *Remerciement*

Au terme de ce modeste travail, je tiens à remercier tout d'abord le Bon Dieu le tout puissant, qui ma donnée la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement et exceptionnellement mon promoteur Mr BENAMARA Salem, de m'avoir donné l'honneur de m'encadrer et pour : son aide, ses conseils précieux, son orientation et sa grande disponibilité à toute épreuve. Je remercie vivement mon Copromoteur CHIBANI Moussa qui m'accorde en acceptant de dirigé et encadré ce mémoire.

Je remercie également, Mr HAMMA Issam pour avoir accepté de présider le jury .Mes sincères remerciements vont également à Mr ZAHAM Bouzid et Mme RAHLI Amel d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier Mr Hachemi ZITOUNE pour son aide et son collaboration durant ce travail.

Je remercie particulièrement Mlle LADJI kahina qui m'a aidée et m'encouragé pour terminer ce travail.

Sans oublier mes amies qui ont su créer un esprit d'équipe et de collaboration très bénéfique.

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

## ***Dédicace***

*\*\*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, celle qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.*

*\*\*A mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années d'études,*

*et qui a veillé tout au long de ces années de ma vie à m'encourager et à me protéger.*

*Que dieu les gardes et les protèges*

*\*\*A mon adorable sœur Lamia et son mari, pour leurs soutien, pour leur amour et soins.*

*\*\*A mes frères:Fahim, L'hacen et sa femme Zohra et walid: pour leurs aide et leurs amour. Je vous souhaite beaucoup de bonheur et de succès.*

*\*\*A toute ma famille : oncles, tantes, cousins et cousines.*

*\*\*A mes très chères amis(e) : Baya, Soria, Chahrazed, Sihem, Djouher, Zahra, Hakima, Zina, Nabila, Dihia ,Nabila yessaad, Yamina, Lydia, Amel, Kahina et Rosa en particulièrement à Omar, pour avoir grandement contribué à rendre ces années inoubliables. Vous êtes et vous resterez ma deuxième famille.*

*\*\* Exceptionnellement à mon professeur et promoteur, Monsieur BENAMARA Salem.*

*Sachez que*

*vous êtes, pour moi, un exemple édifiant devant me servir de référence.*

*\*\*A tous les professeur qui m'ont enseignée depuis le premier palier jusqu'à ce niveau.*

**Kourdache Chafia**

# Listes d'abréviations

- \* DFT : Théorie de Fonctionnelle de Densité (Density Functional theory)
- \* HF: Hartree Fock
- \* HFS: Hartree Fock Slater
- \* KS: Kohn et Sham
- \* LCAO: Linear Combinations of Atomic Orbitals
- \* OM: Orbitale moléculaire
- \* OA : Orbitale Atomique
- \* LDA : Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation)
- \* GGA : Approximation de la Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation)
- \* LSDA :Local spin-density approximation
- \* AE : Fonction d'onde réelle (all electrons )
- \* PS : Pseudo-Fonctions
- \* NCP : Pseudopotentiel à Norme Conservé
- \* SIESTA : Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms
- \* NLCC : Correction de cœur non linéaire (Non Linear Core Correction)
- \* STO : Slater type orbitals
- \* GTO :Gaussian type orbitals
- \* NPs : nano particules
- \* PAOs : approximation des pseudoorbitales atomiques
- \* SZ :Simple Zeta
- \*DZ :Double Zeta
- \*DZP : Double Zeta Polarization
- \*LVCS : Source de Vaporisation Laser d'agrégats (Lazer Vaporisation Cluster Source)
- \* TOFMS : Détecteur à spectrométrie de masse (Time Of Flight Masse Spectrometry)

## *Listes de figures*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
01	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4s du chrome.	15
02	Détermination de l'état d'équilibre le plus stable par le dynamique moléculaire ab initio [43]	24
03	Schéma du dispositif expérimental de production et de caractérisation des agrégats utilisé à l'université de Virginia (UVA)	26
04	Fonctions d'ondes réelles (AE) et pseudofonctions d'ondes des orbitales de valence du soufre (3s3p), obtenues avec des rayons de coupures ( $r_{\text{cut}}$ ) de 1.70, 1.90, et 2.20 u.a.	29
05	Énergie de cohésion ( $E_c$ ) du dimer de soufre ( $S_2$ ) en fonction de la taille de la base de projection en Ry, pour différentes énergies d'excitations $E_{\text{PAOs}}$ .	30
06	Structure géométrique et magnétique du dimer de soufre $S_2$ , obtenue avec une configuration électronique de valence : $3S^23p^53d^0$ .	31
07	Structure géométrique et magnétique du dimer de soufre $S_2$ , obtenue avec une configuration électronique de valence : $3S^13p^03d^5$ .	32
08	Structure géométrique et magnétique de l'agrégat $Ni_1S$ .	32
09	Structure géométrique et magnétique de l'agrégat $Ni_2S$ .	33
10	Structure géométrique et magnétique de l'agrégat $Ni_3S$ .	34
11	Structure géométrique et magnétique de l'agrégat $Ni_4S$ .	34
12	Structure géométrique et magnétique de l'agrégat $Ni_5S$ .	35
13	Structure géométrique et magnétique de l'agrégat $Ni_6S$	36
14	Structure géométrique et magnétique de l'agrégat $Ni_7S$	36
15	Énergies de cohésion des agrégats de $Ni_n$ [50] et $Ni_nS$ en fonction de leurs tailles en nombre d'atomes (n).	38
16	Énergies de cohésion des agrégats de $Ni_n$ [50] et $Ni_nS$ en fonction de leurs tailles en nombre d'atomes (n).	39

### *Liste des tableaux*

<b>tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>I</b>	Distance interatomique pour le dimer de soufre S <sub>2</sub> [51]	<b>29</b>

# Le sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Problème à N électrons</b>	<b>3</b>
1.1 Équation de Schrödinger	3
1.2 Approximations fondamentales	4
1.2.1 Approximation de Born-Oppenhemier	4
1.2.2 Approximation de Hartree	5
1.2.3 Approximation de Hartree-Fock	6
1.2.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (Méthode de $X\alpha$ )	7
1.3 Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)	8
1.3.1 Théorie de Thomas et Fermi	8
1.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	9
1.3.3 Les équations de Kohn-Sham	10
1.4 Les différentes approximations pour fonctionnelle d'échange et corrélation	11
1.4.1 Approximation de la densité locale LDA	11
1.4.2 Approximation du gradient généralisé GGA	12
1.5 Résolution des équation de Kohn et Sham	12
1.5.1 La méthode LCAO	12
1.5.2 Les fonctions de type Slater	12
1.5.3 les fonctions de type Gaussiennes	13
<b>2 Simulations numériques et le code de calcul SIESTA</b>	<b>14</b>
2.1 Méthode des Pseudopotentiels	15
2.1.1 Les pseudopotentiels à norme conservée	16
2.1.2 Méthode Troullier-Martins	18
2.1.3 Correction non linéaire de cœur	19
2.1.4 La séparation de Kleinman-Bylander	20
2.2 Dynamique moléculaire	21
2.3 Présentation du code de calcul SIESTA	21
2.3.1 Les pseudoorbitales atomique (PAOs)	22
2.3.2 L'énergie d'échange et corrélation	22

2.3.3 Hamiltonien et énergie totale du système	23
<b>3 Structures géométriques et propriétés magnétiques des agrégats binaires</b>	
<b>Ni<sub>n</sub>S</b>	<b>25</b>
3.1 Introduction	25
3.2 Résultats disponibles pour les agrégats de nickel et de soufre	27
3.3 Pseudopotentiel et base de projection pour le soufre	28
3.3.1 Pseudopotentiel de l'atome de soufre	29
3.3.2 Base de projection	29
3.3.3 Validation du pseudopotentiel et de la base de projection pour le soufre	31
3.4 Les agrégats binaires Ni <sub>n</sub> S	32
3.4.1 Agrégat Ni <sub>1</sub> S	32
3.4.2 Agrégat Ni <sub>2</sub> S	33
3.4.3 Agrégat Ni <sub>3</sub> S	33
3.4.4 Agrégat Ni <sub>4</sub> S	34
3.4.5 Agrégat Ni <sub>5</sub> S	35
3.4.6 Agrégat Ni <sub>6</sub> S	35
3.4.7 Agrégat Ni <sub>7</sub> S	37
3.5 Discussion des résultats	39
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>40</b>



---

## Introduction

---

Les nanosciences sont apparues il y a une quarantaine d'années, et grâce au développement des techniques de manipulation et de caractérisation, elles ont ouvert la voie à l'étude et la manipulation de structures à l'échelle de l'atome. Elles jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques et dans différents domaines.

Les nanotechnologies utilisent des objets et des structures de taille nanométrique. Ils contiennent des nanoparticules dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nanomètres. Leurs propriétés chimiques et physiques diffèrent souvent de celles des matériaux de plus grande taille (surfaces, volume), elles ouvrent, en effet, la voie à des applications qui marquent le début d'une technologie absolument innovante.

La simulation des propriétés physiques des matériaux a connu un développement de plus en plus croissant à partir des années vingt du siècle dernier. Cette évolution rapide est justifiée d'une part par la découverte et la mise au point de techniques expérimentales de pointe qui permettent d'explorer la matière et d'effectuer des mesures des propriétés physiques à l'échelle de l'atome, et d'autre part, l'avancée remarquable dans le formalisme théorique et aussi le développement des moyens de calcul permettant la simulation des systèmes de plusieurs atomes, pouvant aller jusqu'à des super cellules de plusieurs nanomètres.

Le présent manuscrit s'articule sur trois principaux chapitres.

Dans le premier chapitre, on présentera le cadre théorique dans lequel nos calculs ont été effectués. Particulièrement, on citera les différentes approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger, telles que les approximations de Born Oppenheimer, Hartree, Hartree-Fock et Hartree-Fock-Slater. Par la suite on donnera les points fondamentaux de

la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est le "noyau" de la majorité des méthodes ab-initio et qui a certainement contribué à l'avancement de la physique du solide. Cette théorie (DFT) est exacte mais rendue pratique grâce à des approximations bien définies, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA) et d'autres approximations qui ne sont pas détaillées ici.

Le deuxième chapitre sera consacré à la notion du pseudopotentiel et l'importance des ondes planes. Nous expliquerons dans ce chapitre le concept du pseudopotentiel et son rôle majeur dans la simplification du problème complexe de l'étude et l'exploration des structures électroniques et on citera les grandes familles de pseudopotentiels. A la fin de ce chapitre nous discuterons du dynamique moléculaire ab initio, et des pseudopotentiels à norme conservé que nous avons utilisée pour réaliser nos calculs ab initio.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats des calculs ab initio consacrés à l'étude des propriétés géométrique et magnétiques des petits agrégats binaire de Nickel-Souffre ( $\text{Ni}_n\text{S}$ ) : pour une taille comprise entre deux et huit atomes.

A la fin de ce manuscrit, nous présenterons la conclusion et perspective.

---

## Problème à N électrons

---

La compréhension des propriétés complexes des matériaux nécessite une connaissance macroscopique et microscopique des états électroniques réagissant à leurs mouvements et à leurs interactions mutuelles.

Le calcul des structures électroniques des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier et qui a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années parallèlement au développement de l'informatique à travers la puissance de calcul des ordinateurs.

L'étude des propriétés électroniques des systèmes à plusieurs corps est une discipline purement quantique basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Étant donné la complexité de tel système, la résolution analytique et rigoureuse de l'équation de Schrödinger est impossible. D'où le recours aux méthodes d'approximations,

### 1.1 Équation de Schrödinger

En théorie quantique, un système constitué d'un ensemble des particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde  $\psi$  qui satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1]

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

Où:  $H$  : l'opérateur Hamiltonien de système.

$E$  : les valeurs propres désignent les valeurs de l'observable d'énergie.

Pour un système constituée de  $N_n$  noyaux et  $N_e$  électrons, l'hamiltonien total s'écrit :

$$H=T_N+T_e+V_{NN}+V_{ee}+V_N \quad (1.2)$$

Où :  $T_e$  : est l'énergie cinétique de tous les électrons

$T_N$  : est l'énergie cinétique de tous les noyaux

$V_{NN}$  : est la somme des énergies d'interaction répulsive noyaux-noyaux

$V_{ee}$  : est la somme des énergies d'interaction répulsive électrons-électrons

$V_{eN}$  : est la somme des énergies d'interaction attractive électrons-noyaux

En tenant compte de ces différentes contributions, l'opérateur Hamiltonien associé au système s'écrit comme suit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \vec{\nabla}_\alpha^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{b>\alpha}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_b e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_b|} \quad (1.3)$$

Où :  $m_e$ ,  $M_n$  sont les masses respectives des électrons et des noyaux.

Une solution exacte de l'équation (1.3) est impossible dans le cas de systèmes polyélectroniques. A cause des interactions entre les noyau-noyau d'une part, et des interactions électron- noyaux et électron-électron d'autre. Cette équation, ne peut être résolue avec exactitude que dans le cas des hydrogénoïdes [4]. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques approximations fondamentales.

## 1.2 Approximations fondamentales

### 1.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [5,6] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1.1) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Ainsi, le Hamiltonien du système peut être écrit comme la somme de deux Hamiltoniens comme l'illustre l'équation (1,5) suivante :

$$H = H_e + H_N \quad (1.5)$$

où  $H_e$  et  $H_N$  désignent respectivement, les Hamiltoniens électronique et nucléaire.

Les deux opérateurs Hamiltoniens sont donnés par les équations (1.6) et (1.7) suivantes :

$$H_e = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i>j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (1.6)$$

$$H_N = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_n} \right) \sum_{\alpha=1}^{N_n} \vec{\nabla}_\alpha^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{b>\alpha}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_b|} \quad (1.7)$$

Cette approximation permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, et le problème à  $N_e+N_n$  corps est réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger du système à  $N_e$  électrons d'une part :

$$H_e \psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (1.8)$$

et l'équation de Schrödinger nucléaire d'autre part :

$$H_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = E_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (1.9)$$

En exprimant l'Hamiltonien total du système comme la somme de deux contribution indépendantes l'une de l'autre (système électronique, et système nucléaire), la fonction d'onde totale du système doit être exprimer comme le produits des deux fonctions d'ondes électronique et nucléaire :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = \psi_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \Theta_{Noy}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (1.10)$$

On obtient une équation moins complexe. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation (1.11): [7]

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (1.11)$$

L'équation (1.11) associée au système à  $N_e$  électrons ne peut être résolue analytiquement. Donc une résolution physiquement rigoureuse est simplement impossible sans le recours à d'autres approximations.

### 1.2.2 Approximation Hartree

L'approximation introduite par Hartree [8] en 1928, consiste à remplacer le système à  $N_e$  électrons en interaction par un système à  $N_e$  électrons indépendants (sans interactions mutuelles). Une approximation, où chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). La fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique:

$$\psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.12)$$

L'hamiltonien électronique donné par l'équation (1.9), s'écrit comme la somme des hamiltoniens à un électron :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right) \quad (1.13)$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à  $N_e$  électrons est ramené à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.14)$$

$$U_i(\vec{r}) = - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (1.15)$$

$$V_H^i(\vec{r}) = \int \sum_{j>i}^{N_e} \frac{\rho(\vec{r}') e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.16)$$

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (1.17)$$

$U_i(\vec{r})$  le potentiel extérieur des noyaux.

$V_H^i(\vec{r})$  est le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree.

$\rho_i(\vec{r})$  représente la densité électronique.

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont interdépendants et il n'existe aucune méthode directe permettant de les calculer simultanément. La fonction d'onde donnée par l'équation (1.12) est incomplète, car elle ne prend en compte ni l'indiscernable des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [9]. Celui ci a montré que pour les fermions, un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

### 1.2.3 Approximation de Hartree-Fock

Étant donné que l'électron est un fermion, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à permutation impaire de deux particules quelconques. Ce qui est négligé par Hartree, En 1930, Fock [10] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde totale du système polyélectronique doit se mettre par constructions sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques  $\phi_i = (\vec{r}, \vec{\sigma})$

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

Où :  $\vec{r}$  : Variable d'espace.

$\vec{\sigma}$  : Variable de spin.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : Constante de normalisation.

Écrite sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante:

$$\left\{ \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.18)$$

$V_x(\vec{r})$  est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock est défini par son effet sur une fonction d'onde  $\phi_i(\vec{r}_i)$ :

$$V_x(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j(\vec{r}') \phi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (1.19)$$

Les équations d'HF constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Cependant, le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution numérique des équations HF compliquée.

### 1.2.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (Méthode de $X_\alpha$ )

Pour franchir de l'obstacle inhérent au caractère non local du potentiel d'échange, et résoudre les équations de Hartree-Fock, Slater [11] a proposé d'écrire le potentiel d'échange  $V_x$  pour un gaz d'électron homogène de densité  $\rho(\vec{r})$  sous la forme suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[ \frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right]^{1/3} \quad (1.20)$$

Où :  $\alpha$  est paramètre ajustable sans dimension.

Cette méthode est connue sous le nom de la méthode  $X_\alpha$ . La forme simple et locale du potentiel d'échange, permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques avec des temps de calculs raisonnables. Même si, ce choix intuitif conduit à des résultats qualitativement acceptables, les résultats obtenus restent néanmoins quantitativement loin d'être satisfaisant. La méthode  $X_\alpha$  traite d'une manière assez simpliste les réactions électroniques, car en réalité, les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Selon Wigner [12], les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire, en plus du terme d'échange introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation  $E_{cor}$ .

## 2. Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas [13] et Fermi [14] selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [15]. Hohenberg et Kohn, 1964 [16], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(\mathbf{r})]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [17] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations mono-électroniques

analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

### 2.1 Théorie de Thomas et Fermi

Dans l'approche de Thomas [13] et Fermi [14], un système dont la densité électronique n'est pas uniforme et varie lentement dans l'espace, est subdivisé en petites boîtes de volume élémentaire  $d^3r$ . Dans chaque boîte, les électrons ont un comportement identique à celui d'un gaz homogène de densité constante

$\rho(\vec{r})$  et sans interaction dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$  donné par l'équation suivante : (1.21)

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{1.21}$$

La théorie de Thomas et Fermi, est une théorie de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées en fonction de la densité électronique.

$$E_{TF}[\rho] = \left(\frac{3}{5}\right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\vec{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{1.22}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, de densité  $\rho(\vec{r})$ . Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique  $\rho(\vec{r})$  dans un potentiel électrostatique externe  $V_{ext}$ . Le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Dans un système électronique, le nombre d'électrons dans un état donné par unité de volume, est appelée la densité électronique. Cette quantité est désignée par  $\rho(\vec{r})$  et elle est donnée par la formule:

$$|\rho(\vec{r})| = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i|$$

La densité électronique possède la propriété suivante :

La théorie de Thomas et Fermi ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apporté une idée originale qui donnera en 1964, naissance à une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité.

### 2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie élaborée à partir du modèle de Thomas-Fermi. Elle repose sur l'idée, selon laquelle, que les propriétés du système (l'énergie) ne dépendent que de la densité électronique. Cette théorie, est fondée sur les théorèmes rigoureux de *Kohn et Hohenberg* qui sont énoncés comme suit [15].

#### Théorème 01 :

Les propriétés d'un système électronique, tel que l'énergie de l'état fondamentale  $E_0$  sont déterminées à partir de la connaissance de la densité électronique en chaque point  $\rho(\vec{r})$ .  $E_0$  est une fonctionnelle de la densité électronique qu'on note  $E_0[\rho(\vec{r})]$ .



En pratique, on travaille avec la fonctionnelle  $E[\rho]$  écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique  $T_0$  d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique,

La densité électronique  $\rho_0(\mathbf{r})$  qui décrit l'état fondamental est unique, d'où l'unicité de l'énergie totale  $E$ . Donc, deux potentiels extérieurs différents ne peuvent conduire à la même densité pour l'état fondamentale. L'énergie totale du système polyélectronique est donnée comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{eff}(\mathbf{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (1.24)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (1.25)$$

Où  $F[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle universelle donnée par la somme de l'énergie cinétique  $T_s[\rho(\vec{r})]$  du système d'électrons en interaction et du terme d'interaction électron-électron  $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ .

### Théorème 2 :

La fonctionnelle de l'énergie totale  $E[\rho(\vec{r})]$  d'un système polyélectronique est minimale quand la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  coïncide avec celle de l'état fondamental.

Ce théorème de Hohenberg et Kohn, découle de l'application du principe variationnel à l'énergie total du système avec la densité électronique comme variable variationnelle. Autrement dit, la densité électronique décrivant l'état fondamental minimise l'énergie totale  $E[\rho(\vec{r})]$ .

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta E(r)} = \mu \quad (1.26)$$

Où:  $\mu$  est une constante.

Afin de satisfaire à la condition de normalisation, la densité électronique  $\rho(r)$  doit satisfaire à la condition de normalisation suivante :

$$\int \rho(r)dr = N_e \quad (1.28)$$

En remplaçant, la fonctionnelle de l'énergie totale  $E[\rho]$ , par son expression en fonction des différentes interactions dans l'équation (1.28), nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho} = V_{ext} + \frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho} \quad (1.29)$$

La fonctionnelle  $\delta F[\rho(r)]$  est la fonctionnelle universelle donnée par la somme de l'énergie cinétique  $T_s[\rho(r)]$  du système d'électrons en interaction et du terme d'interaction électron-électron  $E_{ee}[\rho(r)]$ .

2.3 Les équations de Kohn et Sham

Pour déterminer la fonctionnelle universelle  $F[\rho]$  de Kohn et Hohenberg, Kohn et Sham [16] ont suggéré de remplacer le système réel d'électrons en interaction les électrons par un système d'électrons indépendants baignant dans un potentiel fictif généré par les autres électrons en plus potentiel externe. La fonctionnelle énergie cinétique  $T_s[\rho(r)]$  du système d'électrons en interaction est remplacé par celle d'un système sans interaction  $T_0[\rho(r)]$ . L'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  sous la forme suivante :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + \int V_{ext}\rho(r)d(r) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d(r)dr' + E_{xc}[\rho(r)] \tag{1.30}$$

Où :  $E_{xc}$  est fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation et elle est donnée par la relation suivante :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

En remplaçant la fonctionnelle universelle dans l'équation (1.30), on obtient la nouvelle équation de la DFT :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \tag{1.31}$$

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit antisymétrique des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto cohérent de Kohn et Sham suivant :

$$\left[ -\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \tag{1.32}$$

L'équation (1.31) de Kohn et Sham montre que pour obtenir la densité qui satisfait au principe variationnelle, il est nécessaire de déterminer la fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$ .

2.4 Les différentes approximations pour La fonctionnelle d'échange et corrélation

Le terme d'échange - corrélation dans l'équation (1.31), joue un rôle déterminant dans la bonne description de la densité électronique, et pose un problème dans la résolution des équations de Kohn – Sham.

Pour surmonter cet obstacle, deux approximations majeures ont été développées : l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et l'Approximation du gradient Généralisé (GGA).

### 2.4.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation LDA (Local Density Approximation), consiste à supposer que la densité électronique varie assez lentement à l'intérieur du système étudié. L'énergie d'échange et corrélation pour un électron en  $r$  est donnée

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d(\vec{r}) \quad (1.33)$$

Où :  $\varepsilon_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange et corrélation

### 2.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique par l'introduction des termes en gradient  $\nabla\rho(r)$  [20], dans l'expression de l'énergie d'échange et corrélation, qui s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] d(\vec{r}) + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) |\nabla\rho(\vec{r})|^2 d(\vec{r}) \quad (1.34)$$

C'est cette approximation que nous avons choisit pour effectuer nos calculs.

## 2.5 Résolution des équations de Kohn et Sham

Pour résoudre numériquement les équations de Kohn et Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde  $\phi_n(r)$ . Généralement, deux types de bases sont utilisés. Soit une d'onde planes ou bien une base d'orbitales localisées.

Le code de calcul, avec lequel nous travaillons utilise des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) comme base de projection.

### 2.5.1 La méthode LCAO

Développée au début des années 1930, la base de projection utilisant une combinaison des orbitales atomiques, sont utilisée pour établir la configuration électronique, calculer les niveaux d'énergie et décrire les propriétés de liaison des molécules. Elle se base sur les principes suivants :

Dans les calculs LCAO (Linear Combinations of Atomic Orbitals), les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales, où les fonctions d'ondes radiales peuvent être de nature totalement numérique ou bien sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions de type Slater ou de type gaussiennes.

### 2.5.2 Les fonctions de type Slater

Les fonctions S.T.O. (Slater type orbitals), semblent être du point de vue physique un choix naturel de base, car elles possèdent un point de rebroussement à l'origine et ont une décroissance exponentielle loin du noyau. En coordonnées sphériques ces fonctions sont définies par :

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = C^{m-1} \exp(-\zeta r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.35)$$

Où :  $\zeta$  est un paramètre de décroissance exponentielle et  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  l'harmonique sphérique

Cette méthode se révèle trop complexe et trop coûteuse en de temps de calcul. Une alternative consiste à approcher une S.T.O. par une combinaison linéaire de G.T.O, appelée gaussienne contractée [21].

### 2.5.3 Les fonctions de type Gaussiennes

Les fonctions de type G.T.O. (Gaussian type orbitals) tel qu'elles ont été décrite par Shavitt [22], sont définies en coordonnées cartésiennes par :

$$\chi_{L,\alpha} = C x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} Y_{l,m} \quad (1.36)$$

Où :  $Y_{l,m}$  est l'harmonique sphérique correspondant au moment orbital  $l$  et sa composante  $m$ ,  $C$  est une constante de normalisation,  $\alpha$  est la largeur de diffusion de la fonction et  $L = l + m + n$  est un paramètre, qui détermine le type de symétrie de la fonction :

$L = 0$  : Ce sont des orbitales s.

$L = 1$  : Trois orbitales p ( $p_x$ ,  $p_y$ , et  $p_z$ ).

$L = 2$  : Cinq orbitales de type d ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$ ), et la sixième orbitale est de type s.

Ces fonctions possèdent une dérivée continue à l'origine et décroissent rapidement loin du noyau, leurs comportement ne représente pas fidèlement celui d'une orbitale atomique.

La méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (LCAO) est une méthode qui a montrée son efficacité dans le cas des systèmes ayant des électrons localisés comme les métaux de transition.

---

# Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

---

## 2.1 Méthode des Pseudopotentiels

A l'aide des concepts développés jusqu'à présent, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque. Le problème étant que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d des métaux de transition. En conséquence, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Or dans la plupart des cas les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [25].

Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, pour chaque espèce, par un pseudopotentiel. Celui-ci inclut :

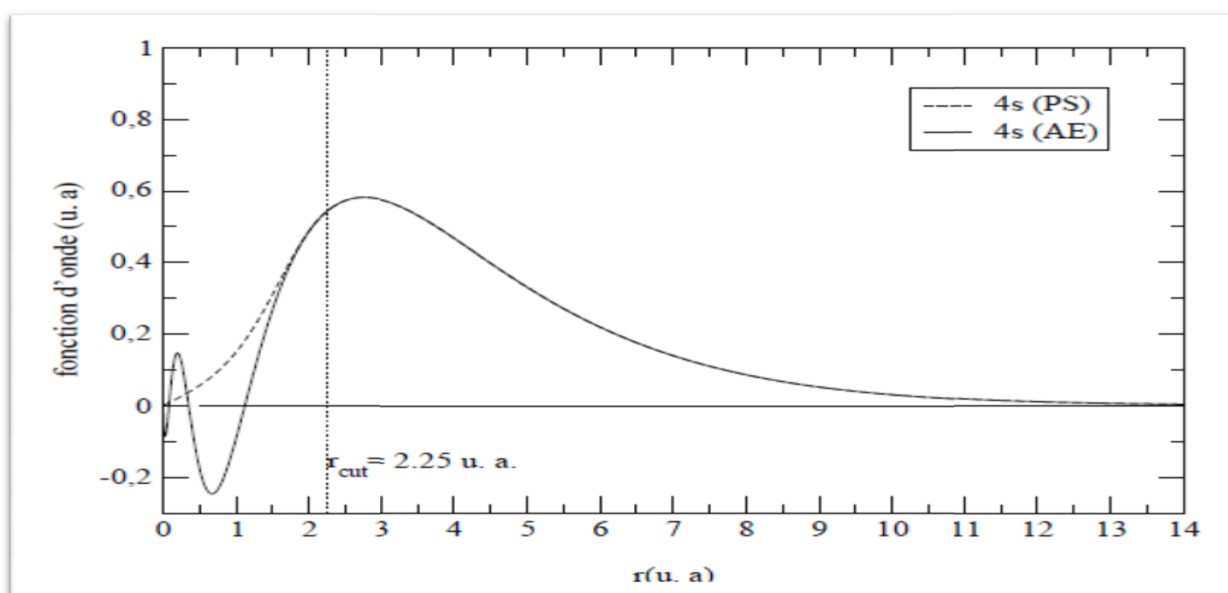
- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur.
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur.
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence.
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de structure électronique par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif. Le système que l'on traite à présent n'est plus le système noyau nu + électrons} mais

## Chapitre 2 : Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

{[Noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"Ions" + électrons de valence}. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur.

Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure  $r_c$ . Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles.



**Figure 01** : Fonction d'onde réelle (AE) et pseudofonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4s du chrome [26].

Le pseudopotentiel doit reproduire le calcul tout électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré ; mais, on exigera qu'il reproduise aussi des calculs tous électrons dans différents environnements. Il faut, qu'il ait la meilleure transférabilité possible. La transférabilité d'un pseudopotentiel dépend de:

- \* la valeur des rayons de coupure,
- \* la linéarisation du terme d'échange-corrélation cœur-valence,

## Chapitre 2 : Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

\* l'approximation cœur-valence sous-jacente à la construction du pseudopotentiel,

\* la transformation de la forme semi-locale en une forme totalement séparable du pseudopotentiel.

Le caractère transférable du pseudopotentiel doit être vérifiée avant toute utilisation. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudopotentiel est de réduire le rayon de coupure des fonctions d'onde. Mais il existe un ensemble de tests auxquels doit satisfaire le pseudopotentiel et qui donnent une bonne idée de sa qualité.

Il existe trois grands types de pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

\* les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et a. [27]

\* les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [28]

\* les pseudopotentiels "dual-space Gaussian" introduit par Goedecker et a. [29, 30].

Nous avons choisi d'utiliser les pseudopotentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

### II.1.1 Les pseudopotentiels à norme conservée

Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques  $(n, l, m)$ . La fonction d'onde s'écrit :

$$\Phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.1)$$

Où  $R_{n,l}$  est la partie radiale et les  $Y_{l,m}$  sont les harmoniques sphérique.

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = g(\theta)\theta e^{im\varphi} \quad (2.2)$$

Donc,  $m \in Z$  pour que les fonctions  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  soient bien définies. Or, comme nous savons

que  $m$  et  $l$  sont soit tous deux entiers, soit tous deux demi-entiers, il s'ensuit que  $l$  aussi ne peut être qu'entier. Nous essayons un "Ansatz" de la forme

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{c_{l,m}}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} P_l^m(\mu) \quad (2.3)$$

## Chapitre 2 : Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

$$P_l^m(\mu) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-\mu^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d\mu^{l+m}} (\mu^2 - 1)^l \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e_l^m(\cos(\theta)) e^{im\varphi} \quad (2.5)$$

La famille des pseudopotentiels à norme conservée satisfait aux conditions suivantes :

1. égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \quad (2.6)$$

2. les fonctions d'onde réelles et les pseudofonctions d'onde sont égales au-delà du rayon de coupure choisi  $r_c$  :

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad \text{pour} \quad r > r_c \quad (2.7)$$

3. le pseudofonction d'onde ne possède pas de nœuds.
4. au delà du rayons de coupure, les intégrales des densités de charge réelles et pseudo sont égales pour chaque état de valence (conservation de la norme) [28]

$$\int [R_{n,l}^{AE}(r)] dr = \int [R_{n,l}^{PS}(r)] dr \quad (2.8)$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmique des fonctions d'onde réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour  $r \geq r_c$ . Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence  $V_{scr,l}^{PS}$  se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr,l}^{PS} = \varepsilon_l = \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)] \quad (2.9)$$

On rappelle que le pseudopotentiel est sans singularité sauf à l'origine, ce qui a permis d'inverser l'équation de Schrödinger radiale. Cela est fait en soustrayant le potentiel de Hartree  $V_H^{PS}(r)$  et d'échange-corrélation  $V_{xc}^{PS}(r)$  calculés à partir des pseudofonctions d'onde. On obtient un pseudopotentiel ionique

$$V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r) \quad (2.10)$$



## Chapitre 2 : Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

Généralement, on écrit le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de  $r$  seulement) et en une partie non-locale qui prend en compte la dépendance en  $l$ . On écrit la forme semi-locale du pseudopotentiel comme

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,locale}^{PS}(r) + \sum V_{nonlocal}^{PS}(r) P_l \quad (2.11)$$

Où  $V_{ion,locales}^{PS}(r)$  est le pseudopotentiel local,  $V_{nonlocal}^{PS}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,locale}^{PS}(r)$  est le potentiel non locale pour la composante de moment angulaire  $l$ .  $P_l$  projection la  $l$  ième

composante de moment angulaire. Il existe un ensemble de méthodes auxquels doit satisfaire le pseudopotentiel et qui donnent une bonne idée de sa qualité. On citera les méthodes suivantes :

- La méthode de Hamann, Schlüter et Chiang [27].
- La méthode de Kerker [32].
- La méthode de Bachelet, Hamann et Schlüter [33].
- La méthode de Greshock, et Schlüter [34].
- La méthode de Troullier et Martins [35].

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement au Schéma de pseudopotentiel à norme conservée proposé par Troullier et Martins ; non seulement par ce qu'il est plus récent, mais aussi au fait qu'il est plus performant et permet de générer des pseudopotentiels avec une meilleure transférabilité.

### I.1.1.1 Méthode Troullier-Martins :

Dans le schéma proposé par Troullier et Martins [35], les pseudofonctions d'onde de chaque moment orbital  $l$  sont donnés sous la forme suivante :

$$R_l^{PS}(r) = e^{l+1} p(r) \quad \text{pour } r \leq r_c \quad (2.12)$$

$$\text{Où } p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.13)$$

## Chapitre 2 : Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

Les coefficients  $c_n$  sont déterminés à partir de :

1. La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de cœur:

$$\int (R_l^{PS}(r))^2 dr = \int (R_l(r))^2 dr \quad (2.14)$$

2. Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières

Dérivées au point

$$\frac{d^n R_l^{PS}(r_c)}{dr^n} = d^n R_l(r_c) \quad (2.15)$$

Continuité de la fonction d'onde

$$R_l^{PS}(r_c) = r_c^{l+1} e^{p(r_c)} = R_l(r_c) \quad (2.16)$$

$$p(r_c) = \ln \frac{R_l(r_c)}{r_c^{l+1}} \quad (2.17)$$

Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde :

$$\frac{dR_l^{PS}(r)}{dr} (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{l+1}{r} R_l^{PS} + p'(r) R_l^{PS}(r) \quad (2.18)$$

Enfin, le pseudopotentiel correspondant au moment orbital  $l$  est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudopotentiel écranté :

$$V_l^{PS}(r) = V_{SC,l}^{PS}(r) - V_H(n^{PS}(r)) - V_{xc}(n^{PS}(r)) \quad (2.19)$$

Où  $n(r)$  désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

### II.1.2: Correction non linéaire de cœur

Lors de la génération du pseudopotentiel, on suppose que les contributions des électrons de cœur sont séparées de celles des électrons de valence. La densité électronique est alors séparée en une densité de cœur et une de valence :

$$\rho(r) = \rho_v(r) + \rho_c(r) \quad (2.20)$$

Ce qui revient à supposer que l'énergie est linéaire par rapport à la densité, cette approximation reste valable pour des éléments légers et lorsque les densités relatives aux états

## Chapitre 2 : Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

du cœur et ceux de valence sont spatialement séparées, mais pour des éléments plus lourds comme les métaux de transition, cette relation induit une erreur sur l'énergie.

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] \neq E_{xc}[\rho_c] + E_{xc}[\rho_v] \quad (2.21)$$

En utilisant les pseudopotentiels, nous négligeons donc la non-linéarité de l'échange et corrélation. Lorsque les recouvrement ne peuvent être négligés, nous devons prendre en considération le caractère non linéaire de l'échange et corrélation [36]. Pour cela on définit l'énergie d'échange et corrélation associée aux électrons de valence comme :

$$E_{xc}[\rho_v] = E_{xc}[\rho_c + \rho_v] - E_{xc}[\rho_c] \quad (2.22)$$

$\rho_c$  est prise égale à la densité du cœur de la configuration atomique qui a servi à générer le pseudopotentiel. Ce qu'il faut décrire de manière précise, c'est la région de valence qui en dehors de la région du cœur, c'est-à-dire uniquement le pied de la densité du cœur. Nous allons donc adoucir la densité de cœur dans le même esprit que pour les états de valence, en conservant la densité exacte pour  $r > r_{NLCC}$ . On choisit un rayon suffisamment petit pour décrire correctement la région de recouvrement entre la valence et le cœur.

### II.1.3 Séparation de Kleinman-Bylander

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, dans la région de cœur le potentiel réel est remplacé par un pseudopotentiel à norme conservée. Ce potentiel se présente sous une forme semi locale (partie angulaire non locale, partie radiale locale), la séparation de Kleinman et Bylander [37] permet d'exprimer le pseudopotentiel comme la somme d'un potentiel local et d'un potentiel non local :

$$V_l^{PS}(r) = V_{local}^{PS}(r) + V_{nonlocal}^{PS}(r) \quad (2.23)$$

Exprimer le pseudopotentiel sous cette forme (Équation 2.23), permet de séparer la partie non locale de la partie local. L'avantage de cette séparation réside dans le fait que les éléments de matrice requièrent seulement des produits entre opérations de projection, ce qui est le contraire du cas d'un potentiel semi-local. Ce dernier nécessite une intégrale radiale pour chaque paire de fonctions.

C'est ces concepts qu'utilise le code de calcul SIESTA.

## Chapitre 2 : Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

### II.2. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode permettant de simuler l'évolution temporelle (dynamique) d'un système moléculaire. Elle repose généralement sur l'utilisation de la relation fondamentale de la dynamique de déterminer, en suivant l'évolution de la position  $r$  et de la vitesse  $v$  de chaque particule. Au cours du temps. Les différentes configurations successives du système sont obtenues en intégrant les équations du mouvement de Newton, ceci passe par la résolution de l'équation différentielle (2.24), qui dérive de la seconde loi de Newton :

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{xi}}{m_i} \quad (2.24)$$

Pour cela il faut connaître les positions, les vitesses, et les masses  $m$  de chaque particule  $i$  du système pour  $i=1, \dots, N$ . En discrétisant le temps en intervalles  $\Delta t$  il devient possible de résoudre le système :

$$m_j \frac{d^2 \vec{r}_j}{dt^2} = \vec{F}_j(\vec{r}_i) = -\vec{\nabla}_v(\vec{r}_i) \quad j=1, 2, \dots, N \quad (2.25)$$

Où :  $V$  est le potentiel décrivant les interactions entre les  $N$  atomes du système et  $F_j$  représente la force appliquée sur l'atome  $j$  par les  $N-1$  autres particules.

La connaissance du potentiel  $V$  est essentielle à la résolution des équations de Newton, et par conséquent nécessaire à toute simulation par la dynamique moléculaire. Dans le modèle très simpliste des premières simulations réalisées sur des phases condensées par Alder et Wainwright en 1957 [38] des sphères rigides identiques sont utilisées pour représenter les atomes, chacune se déplaçant en ligne droite et à vitesse constante entre deux collisions. Celles-ci sont parfaitement élastiques et se produisent quand la distance entre les centres de deux sphères est égale au diamètre d'une sphère.

Depuis, de nombreux modèles ont été développés pour tenter de décrire de façon plus réaliste les interactions entre particules lors des simulations. Ces modèles peuvent être regroupés en deux catégories principales : les modèles paramétrés (ou classiques) et les modèles ab-initio.

### II.3. Présentation de code SIESTA

Le code de calcul SIESTA ( Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [39–41] est basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité combinée avec

## Chapitre 2 : Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

l'approximation des pseudopotentiels. Toutefois au lieu d'être développée sur une base d'ondes planes la fonction d'onde est développée sur une base d'orbitales atomiques.

### II.3.1. Approximation des pseudoorbitales atomiques (PAO's) :

Les pseudopotentiels peuvent être utilisés non seulement avec une base d'ondes planes, mais avec différentes formes de fonctions de bases comme les gaussiennes ou les orbitales atomiques. Le choix de la base joue un rôle important dans la précision des résultats et les temps de calcul.

Pour combiner les pseudopotentiels avec une base d'orbitales atomiques, il est nécessaire de choisir des orbitales de bases adaptées. Les orbitales pseudo-atomiques sont les orbitales électroniques de valence de l'atome dans son état fondamental auxquelles on applique une légère excitation  $\Delta E_{\text{PAO}}$  (énergie d'excitation : shift energy). Cette excitation permet de confiner les orbitales en question dans une sphère de  $r_{nl}^c$  dit rayon de confinement :

$$\phi_{nl}^{\text{PAO}} = 0 \quad \text{pour} \quad r > r_{nl}^c \quad (2.26)$$

L'énergie d'excitation et le rayon de confinement d'une orbitale  $l$  sont inversement proportionnels, plus l'énergie d'excitation est grande plus le rayon est petit et vis-versa. Donc, plus l'énergie d'excitation est petite, plus le rayon de confinement de l'orbitale  $l$  est grand et les calculs sont plus rigoureux. L'ensemble des orbitales correspondantes à la même dépendance angulaire  $(l,m)$ , mais de dépendances radiales différentes, forment une base appelée :

-Base simple  $\zeta$  (SZ) : on a une seule fonction radiale par moment angulaire.

-Base double  $\zeta$  (DZ) : on a deux fonctions radiales par moment angulaire.

-Base multiple  $\zeta$  : on a plusieurs fonctions radiales par moment angulaire.

### II.3.2 L'énergie d'échange-corrélation

Le code SIESTA est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et il nous offre le choix entre deux méthodes pour traiter la fonctionnelle d'échange et corrélation. En occurrence, l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA).

Dans le code SIESTA l'énergie d'échange corrélation de l'équation (1.31) peut donc être obtenue selon :

## Chapitre 2 : Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

– L'approximation LDA : une densité électronique uniforme d'électrons est utilisée comme base pour le calcul qui est auto-cohérent.

– L'approximation GGA : différentes fonctionnelles permettant d'améliorer la description de la densité électronique sont disponibles dans le code, le calcul est également auto-cohérent.

Pour l'étude des propriétés géométriques et magnétiques des agrégats de Nickel-Phosphore, nous avons choisit de travailler avec l'approximation du gradient généralisé (GGA).

### II.3.3 Hamiltonien et énergie totale du système

En utilisant la description proposée dans le code SIESTA pour les pseudopotentiels et les orbitales pseudo-atomiques il devient possible d'écrire l'hamiltonien mono-électronique d'un système de K noyaux sous la forme

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{I=1}^K V_I^{LOC}(\mathbf{r}) + \sum_{I=1}^K V_I^{KB} + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

Pour éliminer la contribution à longue portée du potentiel local  $V_I^{LOC}(r)$  centré sur le noyau I, on définit une densité de charge  $\rho_l^{atom}(r)$  à partir des charges atomiques de valence appropriées. Cette densité de charge produit un potentiel électrostatique local  $V_l^{atom}(r)$  centré sur le même noyau I. En définissant  $V_l^{NA}(r)$  comme le potentiel écranté de l'atome neutre I [42], on peut écrire :

$$V_l^{NA}(r) = V_l^{LOC}(r) + V_l^{atom}(r) \quad (2.28)$$

mais au delà du rayon de confinement de l'orbitale l, le potentiel est de la forme  $Z_l/r$ .

La différence entre la densité électronique auto-cohérente  $\rho(r)$  et la somme des densités électroniques atomiques  $\rho_l^{atom}(r)$  notée  $\delta\rho(r)$ , représente la modification de la densité électronique due aux liaisons et aux transferts de charges entre les atomes. Ce qui entraîne l'apparition d'un potentiel électrostatique  $\delta V_H(r)$  dans l'expression du hamiltonien.

## Chapitre 2 : Simulations numériques et le code de calcul SIESTA

Dans le cas de la LDA et de la GGA les équations de la DFT sont résolues de façon itérative jusqu'à la limite d'auto-cohérence fixée par l'utilisateur comme le montre la Figure (Fig 2.2)

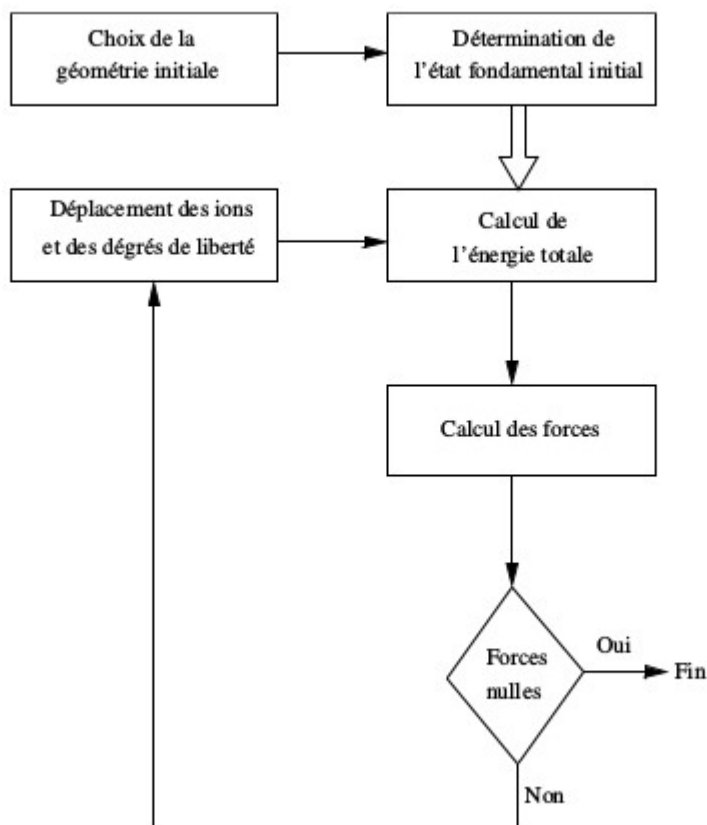


Fig 2 : Détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire ab initio [43]

---

### Structures géométriques et propriétés magnétiques des agrégats binaires Ni<sub>n</sub>S

---

#### 3.1 Introduction

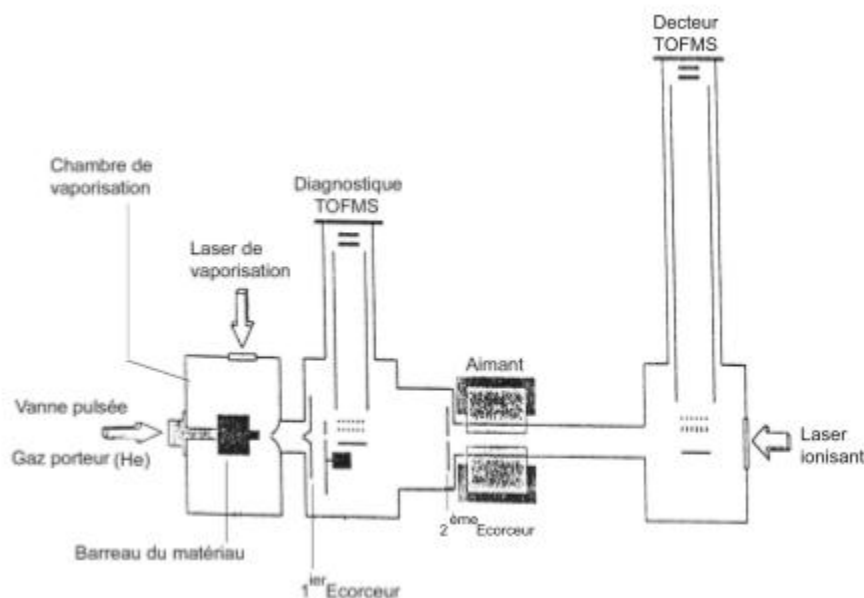
Un agrégat est composé par un ensemble d'atomes qui peuvent être du même type ou non. Il n'est cependant pas facile de caractériser un tel système par sa seule taille (nombre d'atomes). On peut supposer qu'un agrégat n'en est plus un quand ces propriétés tendent vers celles de l'état massif. Les micro-agrégats sont très intéressants d'un point de vue scientifique, pour deux raisons essentielles. D'une part, ils présentent en général des propriétés physiques et chimiques différentes de celles de l'atome libre et du solide (propriétés géométriques, magnétiques, optiques,...). D'autre part, ces systèmes intermédiaires entre l'atome et le solide permettent d'étudier et de comprendre l'évolution de leurs propriétés en fonction de leur taille. C'est pour ces systèmes que se produisent les phénomènes de délocalisation électronique et d'hybridation orbitale.

Le grand intérêt pour les agrégats réside également dans leurs applications technologiques (catalyse, enregistrement magnétique,...). Les agrégats à base de métaux de transition, de par leurs propriétés magnétiques et leurs applications potentielles dans le domaine de l'enregistrement magnétique à haute densité ont une place de choix dans ce domaine. Cependant le coût élevé et les difficultés de mise en œuvre des manipulations expérimentales ont encouragé le recours aux méthodes théoriques de simulation, qui constituent incontestablement un outil très puissant qui permet d'explorer le domaine des nanomatériaux avec une très bonne précision et à moindre coût.

Dans ce chapitre, nous proposons de calculer les structures géométriques et les propriétés magnétiques des agrégats binaires de nickel-souffre, en utilisant le code de calcul ab initio SIESTA basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. La fonctionnelle d'échange et corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Mais avant d'entamer le calcul des structures électroniques et magnétiques d'agrégats de nickel-souffre, nous allons décrire la technique expérimentale permettant de produire et de caractériser ces agrégats par leur taille et leur magnétisme.



La technique expérimentale décrite par Cox et al [44], couple le déflecteur conventionnel de Stern-Gerlach avec une source de vaporisation laser d'agrégats LVCS (Lazer Vaporisation Cluster Source) [45] et un détecteur à spectrométrie de masse TOFMS (Time Of Flight Masse Spectrometry) [46] (Voir Fig 3) [47]



**Fig3 :** Schéma du dispositif expérimental de production et de caractérisation des agrégats utilisé à l'université de Virginia (UVA)

Un laser pulsé vaporise une fraction du matériau à étudier dans une petite cavité de quelque 3mm, appelée chambre de vaporisation, alors que quasi-simultanément l'ouverture d'une vanne pulsée remplit cette cavité en introduisant un gaz neutre sous pression. Ce gaz, appelé gaz porteur a un double rôle : d'une part, ses collisions avec les particules vaporisées facilitent la thermalisation et initient la formation des agrégats. D'autre part, il va former un jet supersonique en subissant une détente à la sortie de la chambre et ainsi entraîner les agrégats dans la zone du spectromètre de masse. La formation des agrégats commence dans la chambre de vaporisation et continue lorsque le mélange subit la détente. La vitesse du jet est de l'ordre de  $1300 \text{ ms}^{-1}$  avec de l'hélium comme gaz porteur et une dispersion de l'ordre de  $300 \text{ ms}^{-1}$ . L'avantage de cette source est de pouvoir, à priori, former n'importe quel type d'agrégats, y compris des agrégats mixtes, il suffit pour cela d'avoir à disposition un barreau du matériau désiré. Toute fois pour former des agrégats mixtes comme l'agrégat binaire de nickel-soufre, il suffit de mélanger un des constituants (soufre) avec le gaz porteur.

Le jet moléculaire contient des agrégats de différentes tailles, qui seront triés par la suite en fonction de leur masse pour les étudier. Pour cela, on utilise la spectrométrie par temps de vol dont le principe est d'accélérer les agrégats et de mesurer le temps qu'ils mettent pour atteindre le détecteur après un vol libre. L'accélération subite et le temps de vol, dépendent de la masse de l'agrégat. Par conséquent, deux agrégats de masses différentes ne sont pas détectés au même instant. Cette méthode a l'avantage de permettre l'acquisition d'un spectre complet (toutes les masses) à chaque tir laser. A la sortie du 2<sup>ème</sup> écorceur le jet moléculaire subit l'action d'un défecteur magnétique avant d'être ionisé par un laser. Les agrégats ionisés entrent dans le TOFMS où ils sont triés en fonction de leurs temps de vol. Le temps qui s'écoule entre la vaporisation et l'ionisation laser ne permet pas de mesurer la vitesse du jet car les agrégats ne quittent pas instantanément la chambre de vaporisation. Le dispositif expérimental utilisé à UVA, est équipé d'une plaque d'arrêt rotative qui ouvre et ferme le passage du jet. Dès que le temps du parcours donc la vitesse du jet sont connus, on mesure le moment magnétique et la masse des agrégats [43].

### **3.2 Résultats disponibles pour les agrégats de nickel et de soufre**

Il n'existe aucune technique expérimentale permettant d'obtenir directement les géométries de petits agrégats. Les structures des agrégats composées de quelques centaines d'atomes ou moins sont trop petites pour être sondés par des techniques de diffraction et trop grand pour être sondé par des techniques spectroscopiques. Cependant, c'est dans cette gamme de taille que les agrégats présentent des propriétés spécifiques. L'étude des structures atomiques des agrégats est donc du domaine des méthodes expérimentales indirectes et ou du domaine des calculs théoriques. Pour les métaux simples, par exemple, la spectroscopie photoélectronique à résonance de spin électronique ou à ions négatifs, combinée aux calculs ab initio, est utilisée pour obtenir des informations sur les géométries. Pour les métaux de transition, la situation n'est pas claire. Ces métaux sont caractérisés par des orbitales de valence d non remplies, le fait que ces orbitales sont localisées et ont une densité d'états élevée rend leurs description géométrique compliquées.

Du côté expérimental, des efforts sont déployés pour sonder la structure via des méthodes chimiques [48,49]. Le principe de ces méthodes consiste à faire réagir les agrégats métalliques avec un gaz à interaction faible tel que N<sub>2</sub> et étudier le nombre de molécules adsorbées en fonction de la température et de la pression. En supposant que les différents sites de surface aient une affinité différente pour de lier au N<sub>2</sub>, le nombre de molécules adsorbées peut donner une indication du nombre de sites de métaux inéquivalents, à partir desquels on peut en tirer une structure

géométrique. Cette approche a récemment été utilisé par Riley [48,49] pour obtenir les structures géométriques des agrégats de Ni<sub>n</sub>, n <28.

Dans le présent travail, nous n'allons pas discuter des agrégats de nickel, car ils font l'objet d'une autre étude réalisé par Ladj [50]. Nous utiliserons les résultats obtenus par Ladj, et comparer avec les présents résultats afin de déduire l'effet de l'ajout d'un atome de soufre sur les propriétés des agrégats de nickel.

Pour le soufre, plusieurs travaux aussi bien expérimentaux que théoriques ont été consacrés aux petits agrégats de soufre. Les résultats obtenus pour décrire l'agrégat de S<sub>2</sub> (Dimer) nous sont d'un grand intérêt [51] Voir Tab I:

DFT functional	$r / \text{Å}$
PBE	1.911
PBEsol	1.903
LDA	1.895
PBE0	1.884
Expt	1.889

**Tableau I:** Distance interatomique pour le dimer de soufre S<sub>2</sub> [51].

### 3.3 Pseudopotentiel et base de projection pour le soufre

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au pseudopotentiel et à la base de projection du soufre.

#### 3.3.1 Pseudopotentiel de l'atome de soufre

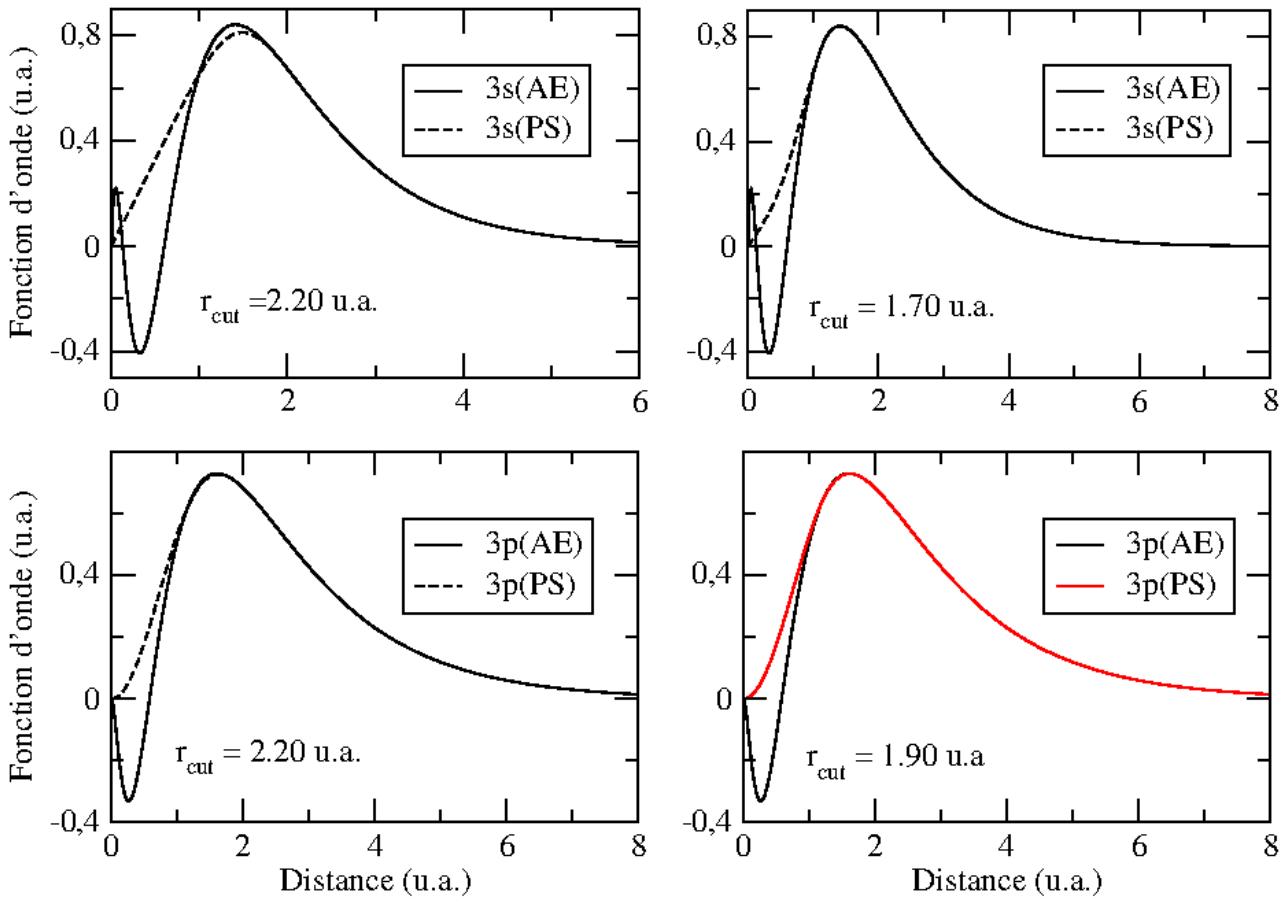
Pour générer un pseudopotentiel à norme conservée suivant le schéma de Troullier-Martins [35] pour l'atome de soufre, nous allons procéder de la manière suivante :

1- L'atome de soufre est assimilé à un pseudo-atome, dont le coeur est constitué du noyau plus les 10 électrons des couches internes (1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>), tandis que la partie de valence est formée par les six électrons de la couches externe.

2- Pour les électrons de valence, on prendra la configuration électronique de l'état fondamental (3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>). Si les tests qui seront effectués sur le pseudopotentiel généré à partir de cette configuration s'avèrent non concluants, d'autres configurations seront testées.

3- Les pseudofonctions d'ondes doivent être lisses dans la région de cœur et identiques aux fonctions d'ondes réelles (all electrons : AE) à l'extérieur de cette région.

4- Les pseudopotentiels doivent varier lentement dans la région de cœur avec une courbure nulle à l'origine et doivent être identiques aux potentiels réels (AE) à l'extérieur de cette région.



**Fig 4 :** Fonctions d'ondes réelles (AE) et pseudofonctions d'ondes des orbitales de valence du soufre (3s,3p), obtenues avec des rayons de coupures ( $r_{cut}$ ) de 1.70, 1.90, et 2.20 u.a..

Les courbes représentant les orbitales 3s et 3p sur la colonne gauche de Fig 4, montrent clairement que les pseudofonctions d'onde obtenues avec un rayon de coupure de 2.20 u.a. ne sont pas lisses dans la région de cœur. Vu de près, ces pseudofonctions présentent un léger épaulement sur le flanc gauche, juste avant la zone de coïncidence avec les fonctions d'ondes réelle. Les pseudofonctions obtenues avec ce rayon de coupure ne présentent pas de courbure nulle à l'origine.

Les courbes de droite montrent que les pseudofonctions d'ondes générées avec  $r_{cut}(3s) = 1.70$ , et  $r_{cut}(3p) = 1.90$  u.a. sont lisses dans la région de cœur et ont une courbure nulle à l'origine.

### 3.3.2 Base de projection

Plus la taille de la base est grande plus les calculs sont précis, car on néglige moins de composantes lors de la projection des fonctions d'ondes monoélectroniques. Dans la mesure, ou la taille de la base impacte directement le temps de calcul, et donc la mémoire de stockage augmentent. Il est nécessaire de diminuer la taille de la base pour pouvoir réaliser des calculs, sans que cela ne soit très coûteux en terme de puissance et de temps de calcul. En effet pour les systèmes à grand nombre d'électrons les calculs deviennent lents et exigent des calculateurs puissants, ce qui Est loin d'être pratique. D'où, il est nécessaire de limiter la taille de la base, et sous certains critères. Évidemment, le choix de la représentation résulte d'un compromis, d'une part, minimiser le coût du calcul (en termes d'effort de programmation et de temps de calcul) tout en cherchant à obtenir une précision suffisante, d'autre part, un choix optimisé du type de fonctions d'ondes avec lesquelles nous allons construire les bases de projection.

En utilisant les fonctions du type double zêta polarisée (DZP), nous avons réalisé des calculs avec des fonctions de bases de différents rayons de confinement ( $E_{PAOs}$ ), et pour des bases de différentes tailles. Les résultats obtenus sont représenté sur la Fig 5.

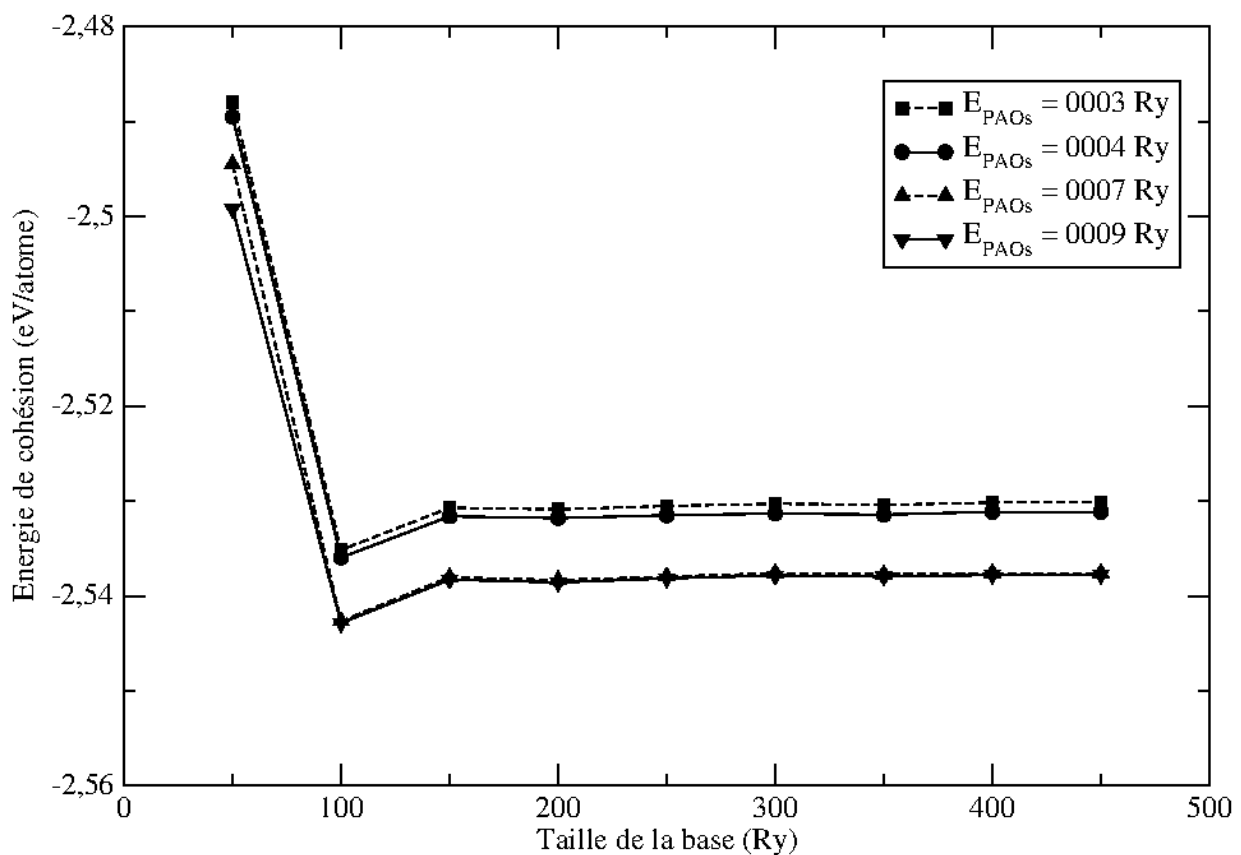


Fig 5: Énergie de cohésion ( $E_c$ ) du dimer de soufre ( $S_2$ ) en fonction de la taille de la base de projection en Ry, pour différentes énergies d'excitations  $E_{PAOs}$ .

Pour les bases générées à partir de fonctions DZP confinées avec des énergies d'excitations de 0.0003 Ry et 0.0004 Ry, l'énergie de cohésion du disulfure (S<sub>2</sub>) varie sensiblement quand la taille de la base passe de 300 Ry à 350 Ry, ou de 350 Ry à 400 Ry. Avec une énergie d'excitation E<sub>PAOs</sub> de 0.0007 Ry, et comme le montre la Fig 5, l'énergie de cohésion se stabilise lorsque la taille de la base atteint 300 Ry,

Au vu, du précédent constat, nous allons utiliser une base générée avec des fonctions DZP confiné par une énergie d'excitation E<sub>PAOs</sub> de 0.0007 Ry, et dont la taille est de 300 Ry.

### 3.3.3 Validation du pseudopotentiel et de la base de projection pour le soufre

A partir du pseudopotentiel et de la base générée dans les conditions décrites précédemment, nous obtenons pour l'agrégat S<sub>2</sub> une structure géométrique caractérisée par une distance inter atomique de 1.96 Å, et une énergie de cohésion de 2.54 eV par atome. Cette structure est représentée sur Fig 6 .

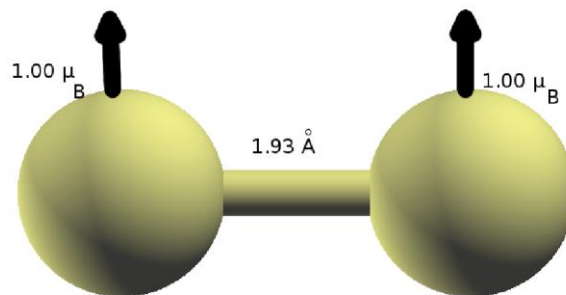
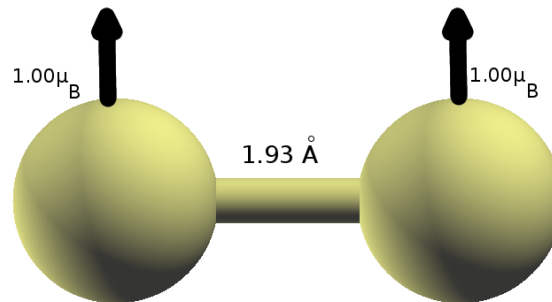


Fig 6 : Structure géométrique et magnétique du dimer de soufre S<sub>2</sub>, obtenue avec une configuration électronique de valence : 3S<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>3d<sup>0</sup>.

L'étude expérimentale réalisée par *Rosen et al.* Donne une distance interatomique de 1.89 Å [52] pour l'agrégat S<sub>2</sub>. Afin, d'améliorer les résultats de nos calculs, nous avons travaillé sur l'optimisation du pseudopotentiel de l'atome de soufre. Nous avons réalisé de nombreux tests, en commençant par faire varier le rayon de cœur r<sub>core</sub>, qui était initialement fixé à 0.70 u.a. jusqu'à une valeur de 0.40 u.a.. Comme les résultats obtenus restent insuffisants, nous avons ensuite changer la configuration électronique de valence. Avec la nouvelle configuration électronique (3S<sup>1</sup>3p<sup>0</sup>3d<sup>5</sup>), nous obtenons une distance interatomique de 1.93 Å (voir Fig 7). Ces résultats sont très proches des résultats expérimentaux de *Rosen* [52], qui ont mesuré une distance interatomique de 1.89 Å.

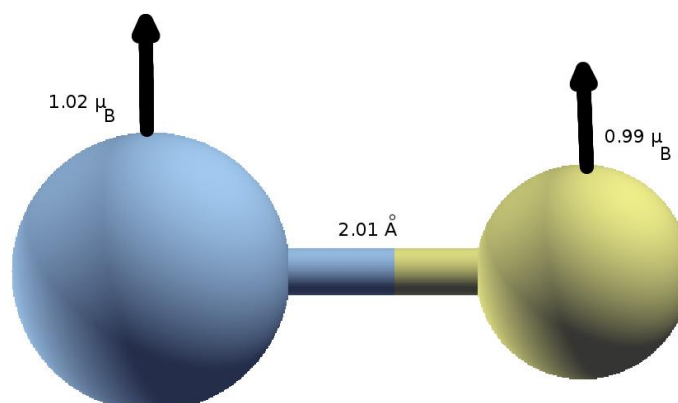


**Fig7:** Structure géométrique et magnétique du dimer de soufre  $S_2$ , obtenue avec une configuration électronique de valence :  $3S^1 3p^0 3d^5$ .

### 3.4 Les agrégats binaires $Ni_nS$

#### 3.4.1 Agrégat $Ni_1S$

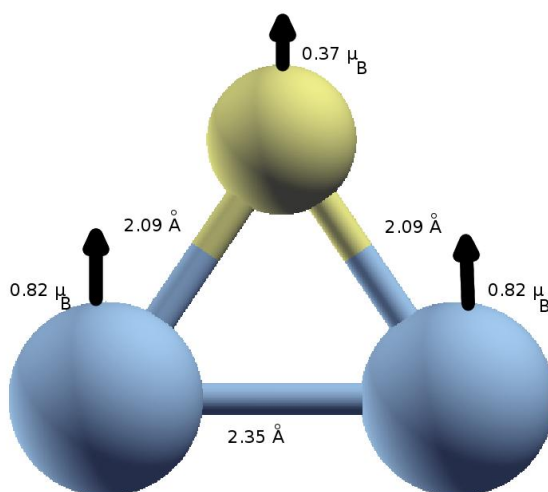
L'agrégat de  $Ni_1S$  est composé d'un atome de nickel et d'un atome de soufre. Il est caractérisé par une énergie totale égale à  $-1796.3239$  eV, soit l'équivalent d'une énergie de cohésion de  $-2.15$  eV/atome. Les moments magnétiques respectifs des atomes de nickel et de soufre respectifs sont de  $0.99 \mu_B$  et  $1.02 \mu_B$ , soit un moment magnétique total de  $2.01 \mu_B$ . La structure géométrique de l'agrégat  $Ni_1S$  est représentée sur Fig8



**Fig 8 :** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat  $Ni_1S$ .

### 3.4.2 Agrégat $Ni_2S$

Il existe deux façons de construire l'agrégat de  $Ni_2S$ , soit les atomes se répartissent linéairement en formant une chaîne, ou bien une disposition plane pour former un triangle. Nous avons fait des calculs sur l'ensemble des structures possibles. La structure la plus stable est le triangle isocèle représenté sur Fig 9



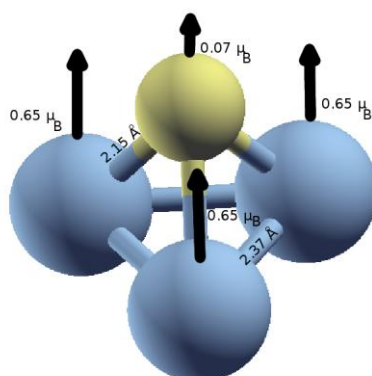
**Fig 9 :** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat  $Ni_2S$ .

La structure géométrique de l'agrégat  $Ni_2S$  est un triangle isocèle dont la base est formée par deux atomes de nickel distant de 2.35 Å, et dont le sommet est occupé par l'atome de soufre à une distance de 2.09 Å des atomes de la base. L'énergie de cohésion de cette structure est de 2.15 eV par atome. Les moments magnétiques respectifs des deux atomes de nickel et de l'atome de soufre sont 0.82  $\mu_B$ , 0.82  $\mu_B$ , et 0.37  $\mu_B$ . Le moment magnétique total résultant est de 2.01  $\mu_B$ .

### 3.4.3 Agrégat $Ni_3S$

La structure géométrique à l'état fondamental de l'agrégat  $Ni_3S$  est une pyramide à base carrée; dont la base est formée par les trois atomes de nickel équidistants de 2.37 Å, et dont le sommet est occupé par l'atome de soufre. Ce dernier se place à une égale distance des atome de nickel (2.15 Å). Cette structure est représentée sur Fig 10 :



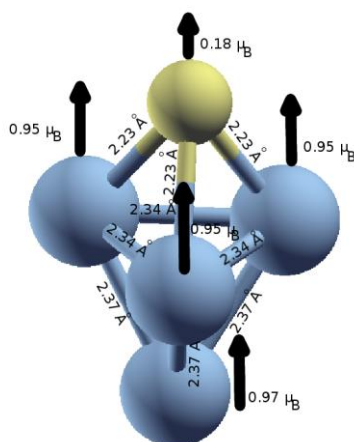


**Fig 10 :** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Ni<sub>3</sub>S.

A l'état fondamental, l'énergie de cohésion de l'agrégat Ni<sub>3</sub>S est de 2.84 eV par atome. Les moments magnétiques des quatre atomes qui constituent cet agrégats sont orientés dans la même direction, avec une amplitude de 0.65  $\mu_B$  pour chacun des atome de nickel, et une amplitude de 0.07  $\mu_B$  pour l'atome de soufre. La magnitude du moment magnétique total de l'agrégat Ni<sub>3</sub>S est de 2.02  $\mu_B$ .

#### 3.4.4 Agrégat Ni<sub>4</sub>S

Pour former l'agrégat Ni<sub>4</sub>S, différents arrangements géométriques sont possibles. Aussi bien linéaires, qu'à deux ou à trois dimensions. La structure la plus stable (état fondamental) est celle qui est représentée sur Fig 11.



**Fig 11 :** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Ni<sub>4</sub>S.

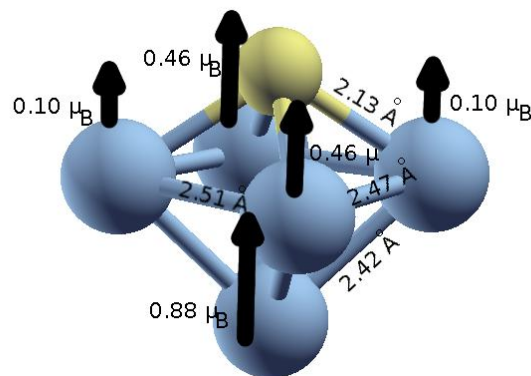
A l'état fondamental, l'agrégat Ni<sub>4</sub>S possède une structure géométrique sous forme d'une double pyramide, dont la base est formée par trois atomes de nickel se répartissant sur les sommets d'un triangle équilatérale de coté égale à 2.34 Å. Tandis que le quatrième atome de nickel occupe le

sommet inférieur de la structure à une distance de 2.37 Å des autres atomes de nickel, l'atome de soufre occupe le sommet supérieur et se place à égale distance (2.23 Å) des atomes de la base.

L'énergie de cohésion de l'agrégat Ni<sub>4</sub>S est de 2.84 eV par atome. Les moments magnétiques qui cinq atomes qui forment cette structure sont orientés dans la même direction, avec une magnitude totale de 2.02 μ<sub>B</sub>.

### 3.4.5 Agrégat Ni<sub>5</sub>S

L'agrégat Ni<sub>5</sub>S est constitué d'un atome de soufre et de cinq atomes de nickel formant une bipyramide. Dont, la base est formée par quatre atomes de nickel qui se répartissent au sommet d'un rectangle de largeur 2.48 Å et de longueur 2.51 Å. L'atome de soufre occupe l'un des sommets de la structure à égale distance des atomes de la base (2.13 Å). Le deuxième sommet de la structure est occupé par le cinquième atome de nickel, et à une distance de 2.42 Å de chacune des atomes de la base (voir Fig12).

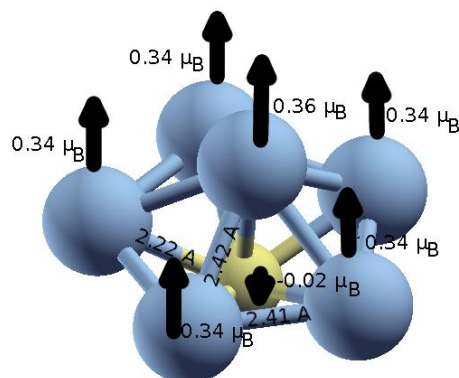


**Fig 12 :** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Ni<sub>5</sub>S.

L'énergie de cohésion de la structure la plus stable de l'agrégat Ni<sub>5</sub>S est de 2.92 eV par atome. Les moments magnétiques des cinq atomes de nickel sont orientés dans la même direction avec des magnitudes respectives de 0.10 μ<sub>B</sub>, 0.46 μ<sub>B</sub>, 0.10 μ<sub>B</sub>, 0.46 μ<sub>B</sub>, et 0.88 μ<sub>B</sub>. Le moment magnétique nul de l'atome de soufre, il en résulte un moment total de 2.00 μ<sub>B</sub>.

### 3.4.6 Agrégat Ni<sub>6</sub>S

La structure géométrique qui caractérise l'état fondamental de l'agrégat Ni<sub>6</sub>S est représentée sur Fig 13. Cette structure est une bipyramide à base pentagonale régulière de coté égale à 2.41 Å, et dont le sommet supérieur est occupé par le sixième atome de nickel qui se place à une distance de 2.42 Å des atomes de la base. Quant au sommet inférieur, il est occupé par l'atome de soufre qui se place à une distance de 2.22 Å des atomes de la base.

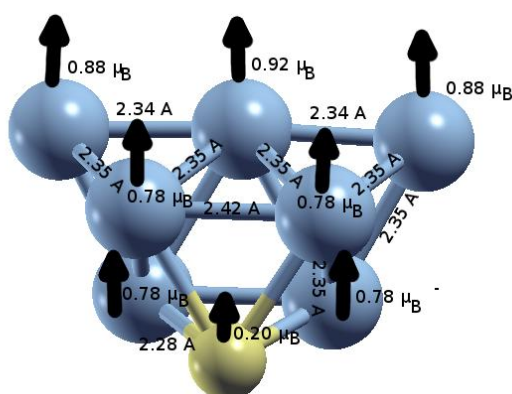


**Fig 13 :** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat  $Ni_6S$ .

Les moments magnétiques des atomes de nickel sont orientés dans la même direction et à l'opposé du moment magnétique de l'atome de soufre. Les magnitudes des moments magnétiques des atomes de la base de la structure sont égaux à  $0.34 \mu_B$ , tandis que les magnitudes des atomes au sommet de la structure sont de  $0.36 \mu_B$  pour l'atome de nickel et de  $0.02 \mu_B$  pour l'atome de soufre. Le moment total de l'agrégat  $Ni_6S$  est de  $2.04 \mu_B$ .

### 3.4.7 Agrégat $Ni_7S$

La structure la plus stable de l'agrégat  $Ni_7S$  est représentée sur Fig 14. L'atome de soufre se place au voisinage du rectangle formé par quatre atomes de nickel avec une distance interatomique de  $2.28 \text{ \AA}$ . Les trois atomes de nickel de la partie supérieure de la structure se placent à égale distance les uns des autres, et à égales distances des quatre atomes de nickel juste en dessous.



**Fig 14:** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat  $Ni_7S$ .

L'énergie de cohésion de l'agrégat  $Ni_7S$  est de  $3.10 \text{ eV}$  par atome. Les moments magnétiques de tous les atomes constituant l'agrégat sont orientés dans la même direction, et avec une magnitude totale de  $6.00 \mu_B$ .

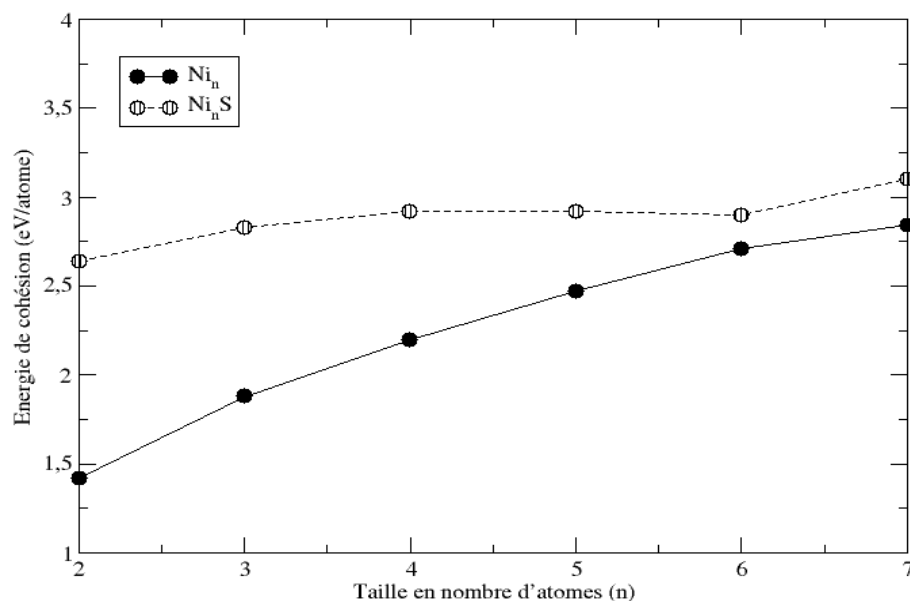
### 3.5 Discussion des résultats

Pour réaliser les calculs sur les structures géométriques et les propriétés magnétiques des agrégats binaires de nickel-souffre, nous avons utilisé la méthode des pseudopotentiels avec comme base de fonctions d'ondes une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Ce qui nécessite l'optimisation à la fois des pseudopotentiels et des bases associés à chaque espèce atomique.

La fonctionnelle d'échange et corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA), et en utilisant la paramétrisation PBEJsJrLO [53,54]. Ce choix a été motivé par le fait que la paramétrisation PBEJsJrLO donne de meilleurs résultats que la PBE [55], aussi bien pour le dimer de nickel, que pour le dimer de souffre.

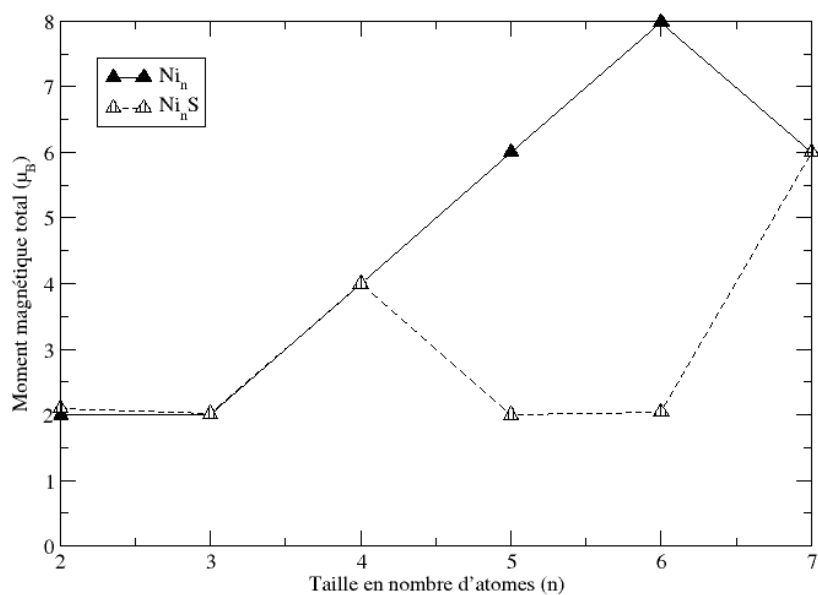
On observant les structures que nous avons obtenus, nous constatons que l'atome de souffre se place toujours à l'extérieur des structures formées par les atomes de nickel. L'atome de souffre se place à égale distance des atomes de nickel proches voisins, et à des distance comprise entre 2.01 Å (Ni<sub>1</sub>S) et 2.28 Å (Ni<sub>7</sub>S).

L'énergie de cohésion des petits agrégats de nickel dont la taille est comprise entre deux et sept atomes augmente avec la taille [50]. L'ajout d'un atome de souffre améliore la cohésion des agrégats de nickel. En effet, pour une taille de deux à quatre atomes de nickel, on observe une importante augmentation de l'énergie de cohésion. Et de même pour les agrégats dont la taille vas de cinq à sept atomes de nickel. L'apport stabilisant de l'ajout d'un atome de souffre aux agrégats de nickel est illustré sur Fig 15



**Fig 15:** *Énergies de cohésion des agrégats de  $Ni_n$  [50] et  $Ni_nS$  en fonction de leurs tailles en nombre d'atomes (n).*

La comparaison entre les moments magnétiques des agrégats de nickel  $Ni_n$  [50], et les moments magnétiques des agrégats binaires que nous avons obtenu, montre que l'ajout d'un atome de soufre aux agrégats de nickel n'apporte pas une augmentation du moment magnétique totale.



**Fig 16:** *Énergies de cohésion des agrégats de  $Ni_n$  [50] et  $Ni_nS$  en fonction de leurs tailles en nombre d'atomes ( $n$ ).*

Même si le moment magnétique totale des agrégats dont la taille est de deux, trois, quatre, ou sept atomes reste inchangé, le moment magnétique pour les agrégat de taille cinq et six atomes diminue fortement (voir Fig 16).

L'ajout de l'atome de soufre aux petits agrégats à base de nickel améliore la cohésion de ces agrégats, et permet de conserver un moment magnétique élevé de  $6.00 \mu_B$  de l'agrégat  $Ni_7S$ .

---

## Conclusion et perspectives

---

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés géométriques et magnétiques des petits agrégats binaires  $\text{Ni}_n\text{S}$ , dont la taille varie entre deux et huit atomes. Pour cela, nous avons utilisé une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le code de calcul SIESTA, est un outil très adapté à ce genre de calculs. Il permet l'optimisation des structures par dynamique moléculaire. Il est développé dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, et il combine les méthodes des pseudopotentiels et la projection des fonctions d'ondes sur une base d'orbitales atomiques localisées (LCAO).

Dans le première chapitre, nous avons exposé les éléments de la théorie quantique sur lesquels sont fondées les méthodes de calculs *ab initio*, et les différentes approximations pour traiter les interactions d'échange et corrélation. Dans le deuxième chapitre, nous avons introduit le formalisme du pseudopotentiel et décrit le code SIESTA, et discuter des bases de projection. Et, dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs portant sur les propriétés géométriques et magnétiques des petits agrégats binaires de nickel-souffre, dont la taille varie de deux à huit atomes.

Nos résultats montre que l'atome de soufre se place toujours à l'extérieur des structures formées par les atomes de nickel, et en se plaçant à égale distance des atomes de nickel proches voisins. La distance interatomique soufre-nickel est comprise entre 2.01 Å ( $\text{Ni}_1\text{S}$ ) et 2.28 Å ( $\text{Ni}_7\text{S}$ ).

L'ajout d'un atome de soufre améliore la cohésion des agrégats de nickel. En effet, on observe une importante augmentation de l'anergie de cohésion. Cet ajout n'affecte pas le moment magnétique total des agrégats dont la taille est de deux, trois, quatre, ou sept atomes, mais il fait baisser le moment magnétique des agrégats  $\text{Ni}_5\text{S}$  et  $\text{Ni}_6\text{S}$ .

Ce travail nous a permis de nous initier aux méthodes *ab initio* de calculs des structures électroniques, et de nous familiariser avec la méthode des pseudopotentiels ; en l'occurrence le code SIESTA. Cependant, même si nous avons obtenu des résultats satisfaisants, nous nous sommes limités aux calculs des agrégats de petite taille. Il est intéressant de poursuivre ce travail et d'étudier des agrégats de plus grande taille.

---

## Bibliographie

---

- [1] E. Schrödinger, Ann, Phys, 79, 361, 1926.
- [2] Michel. Bitbol, Mécanique Quantique une Introduction Philosophique, P175. Flammarion, 1997.
- [3] Zhen. Guo, Li.Tan, Fundamentals and Applications of Nanomaterials, P12. Artech House, 2009.
- [4] DJEBLI, Yacine. Calculs des propriétés magnétiques de nouveaux composés à base de Platine.
- [5] Born, M.; Oppenheimer, R.; Ann. Physik.; 84; 457 ;1927.
- [6] Claude. Aslangul, Mécanique Quantique 2 Développements et Applications à Basse Energie, P1037, 1255. De Boeck, 2008.
- [7] BIBI Hamida, études pour la méthode ab initio des propriétés magnétiques des agrégats de fer et de phosphore  $Fe_nP(n=1-10)$ , mémoire de master, Université de Bouira, 2018.
- [8] D. R. Hartree, Proc. Cambridge philos : Soc 24, 89-426 (1928).
- [9] W. Pauli, Phys. Rev. 58, 719 (1940).
- [10] V. Z. Fock, Phys. Rev. 61, 126 (1930).
- [11] J.C .Slater, phys . Rev. 58,719 (1940).
- [12] E . P .Wigner,Trans. faraday .soc.34, 678 (1938).
- [13] Thomas, L. H.; Proc. Cambridge Phil. Soc.; 23;713, 1927.
- [14]. Fermi, E. ; Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti; 6; 602, 1927.
- [15]. Hohenberg, P.; Kohn, W.; Phys. Rev.; 136; 864;1964 .



- [16]. Kohn, W.; Sham, L. J.; Phys. Rev.; 1965; 140; 1133.
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [18] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics 61, 689 (1989).
- [19] J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [20] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [21] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 5188(1976).
- [22] I. Shavitt. The history of evolution of Gaussian basis sets, Israel J. Chem., 33 : 357, 14, 15, 16 (1993).
- [23] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B 46, 9829 (1992).
- [24] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).
- [25] U. Von Barth, C.D. Gellat, Phys. Rev., B 21, 2222(1980).
- [26] S. BENAMARA, Mém. Magister. UMMTO (2008).
- [27] D.R. HAMMAN, M. SCHÜLTER, and C. CHIANG. Phys. Rev. Lett., 43:1494, 1979.
- [28] D. VANDERBILT. Phys. Rev. B, 41:7892, 1990.
- [29] S. GOEDECKER, M. TETER, and J. HUTTER. Phys. Rev. B, 54:1703, 1996.
- [30] C. HARTWIGSEN, S. GOEDECKER, and J. HUTTER. Phys. Rev. B, 58:3641, 1998.
- [31] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C.Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys,64, 1045 (1992)
- [32] G. P. Kerker. J. Phys. C 13, L 189 (1980).
- [33] G. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199(1982).
- [34] H. S. Greenside and M. Schlüter, Phys. Rev. B28, 535 (1983).
- [35] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B42, 1993 (1991).

- [36] S. Louie, S. Froyen and M. Cohen, Phys. Rev. B 26, 1738 (1982).
- [37] L. Kleinman and D.M. Bylander. Efficient form for model pseudopotentials. Phys. Rev. Lett , 48(20) : 1425-1428, May (1982).
- [38] D. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett 45, 4264 (1980).
- [39] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Phys. Rev. B, 53(16) :R10441–R10444 (1996).
- [40] Sánchez-Portal D., E. Artacho, and J. M. Soler. J. Phys.: Cond. Mat., 8(21) :3859–3880 (1996).
- [41] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and Sánchez-Portal D. J. Phys.: Cond. Mat., 14(11) :2745–2779 (2002).
- [42] S. L. Roux, Thèse Doc. Univ. Montpellier II (2008).
- [43] S. BENAMARA, Mém. Magister. UMMTO (2008).
- [44] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing and A. Kaldor, Phys. Rev. B32, 7290(1983).
- [45] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers and R. E. Smalley, J. Chem. Phys. 74, 651(1981).
- [46] W. C. Wiley and I. H. Melazen, Rev. Sci. Instrum 26, 1150(1951).
- [47] J. P. Bucher and L. A. Bloomfield, International Journal of Modern Physics B4, Vol.7, 1079-1114(1993).
- [48] Parks, E. K.; Zhu, L.; Ho, J.; Riley, S. J. J. Chem. Phys. 100, 7206 (1994),
- [49] Parks, E. K.; Riley S. J. Z. J. Chem. Phys. 1995, 102, 7377 (1995) & Phys. D, 33, 59 (1995).
- [50] K. Ladj, Propriétés géométriques et Magnétiques des petits agrégats de Nickel, PFE, Master (2019).
- [51] A, J. Jackson , D, Tiana , and A. Walsh, Chem. Science, vol. 7, no. 2, pp. 1082-1092 (2016).
- [52] B. Rosen, Ed., Pergamon Press, Oxford (1970).

[53] L. S. Pedroza, A. J. R. da Silva, and K. Capelle, *Phys. Rev. B* 79, 201106(R) (2009).

[54] M. M. Odashima, K. Capelle, and S. B. Trickey, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 798 (2009).

[55] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).

## Résumé

Ce travail porte sur des calculs ab initio de propriétés structurales, électroniques (énergie de liaison, potentiel d'ionisation, affinité électronique) et magnétiques des petits agrégats de nickel dopés par un seul atome de Souffre :  $Ni_nS$  ( $n=1-10$ ). Les calculs ont été effectués avec le code SIESTA qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les interactions d'échange et de corrélation entre les électrons sont traitées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nous montrons que, contrairement à l'adsorption d'une molécule diatomique de Souffre (résultats obtenus par d'autres auteurs), l'adsorption d'un seul atome peut donner lieu à des modifications notables de la structure  $Ni_n$  hôte, avec des relaxations de distances qui peuvent être importantes, à l'instar des agrégats. L'adsorption de Souffre fait augmenter les énergies de liaison des agrégats  $Ni_nS$  (sauf pour  $Ni_7S$ ) donc renforcer la stabilité de ces structures.

Mots clés : ab initio, DFT, agrégats libres Ni-S, SIESTA

## Abstract

This work deals with ab initio calculations of structural properties, electronic (binding energy, ionization potential, electronic affinity) and magnetic properties of small nickel aggregates doped by a single atom of Suffer:  $Ni_n S$  ( $n=1-10$ ). Calculations were made with the SIESTA code, which is based on density functional theory. Exchange and correlation interactions between electrons are processed as part of the generalized gradient approximation. We show that, contrary to the adsorption of a diatomic molecule of Suffer (results obtained by other authors),

The adsorption of a single atom can give rise to significant modifications of the host structure  $Ni_n$ , with relaxations of distances which can be important, like the aggregates The adsorption of the nitrogen gives rise to an increase of the Binding energies of  $Ni_nS$  aggregates (except for  $Ni_7S$ ), and thus to enhance their stability.

Key words: ab initio, DFT, free aggregates Ni-S, SIESTA

يتناول هذا العمل حسابات أساسيات الخواص الإنشائية الإلكترونية (طاقة الربط، إمكانات التأين، التقارب الإلكتروني) والخصائص المغناطيسية لمجاميع النيكل الصغيرة المخدرة بواسطة ذرة واحدة من Souffre:  $Ni_n S$  ( $n=1-10$ ). تم إجراء الحسابات باستخدام كود SIESTA الذي يعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية. تتم معالجة التفاعلات التبادلية والارتباط بين الإلكترونات كجزء من تقريب التدرج المعمم. نظهر أنه، على عكس امتزاز جزيء ثنائي الذرة من Souffre النتائج التي حصل عليها مؤلفون آخرون).

يمكن لامتصاص ذرة واحدة أن يؤدي إلى تعديلات كبيرة في بنية  $Ni_n$  المضيفة، مع استرخاء المسافات التي يمكن أن تكون مهمة، مثل المجاميع. يؤدي امتزاز Souffre إلى زيادة طاقات ربط المجاميع ( $Ni_nS$  باستثناء  $Ni_7S$ ) ، وبالتالي لتعزيز الاستقرار.