



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BOUIRA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUÉES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

MÉMOIRE PRÉPARÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME
DE MASTER EN PHYSIQUE

OPTION

Physique des matériaux

THÈME

Structures électroniques et propriétés magnétiques des petits
amas binaires cobalt-phosphore

Présenté par: CHERIGUI NACIRA

Évalué par le jury :

Rapporteur :	M. BENAMARA SALEM	MCB	Université de Bouira
Co-Rapporteur :	M. CHIBANI MOUSSA	MAA	Université de Bouira
Examineur :	M. KHEFFACHE SEDIK	MCB	Université de Bouira
Examineur :	M. REKAB DJABERI HAMZA	MCB	Université de Bouira

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du département de physique de la faculté des sciences et des sciences appliquées (université de Bouira).

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, et la force durant toutes ces années d'étude.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur S. BENAMARA pour avoir proposé le présent thème, et d'avoir accepté de m'encadrer. Comme, je lui exprime ma gratitude pour ces conseils, sa patience, et sa précieuse contribution qui a permis à l'aboutissement de ce modeste travail. Merci à Monsieur CHIBANI Moussa, Pour son aide et sa disponibilité.

Je tiens à remercier les membres du jury Monsieur REKAB Djaberi Hamza et Monsieur KHEFFACHE Sedik d'avoir accepté de faire partie du jury en qualité d'examineur.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur L. BOUHDJER, pour son aide, sa disponibilité, et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu tout au long de mon cursus, particulièrement mes chers parents, mes frères (Zino, Mohammed, et Akram), mon mari T, Ayache, mes sœurs (Oumayma et Sara, et mon seule oncle (C. Benarousse.). Comme, je remercie ma défunte tante pour m'a encouragé à étudier dur et m'a toujours soutenu, que dieu l'accueille dans son vaste paradis.

Je tiens aussi à exprimer ma sincère gratitude à tous mes amis (es) qui m'ont encouragé et qui m'ont aidé à réaliser ce travail. Et à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mon cher père " Slimane " qui n'a pas arrêté de m'encourager et de se sacrifier pour que je puisse franchir tout les obstacles et toutes les difficultés rencontrées durant mes années d'études, que Dieu me le garde en très bonne santé.

A ma plus brillante lumière de l'univers, celle qui m'a éclairé le chemin pour que je puisse atteindre mon but, ma très chère mère" Merieme" je t'aime et je te souhaite une longue vie.

A ma chère et précieuse tante, "Dhabéya", je prie pour sa miséricorde. A tous les gens qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

A tous mes amis de la promotion 2020

Table de matière:

Introduction générale	1
Chapitre I : Les outils théoriques	
I.1 Problème à N corps	4
I.1.1 L'équation de Schrödinger	4
I.2 Les approximations fondamentales	5
I.2.1 Approximation de Bon-Oppenheimer	5
I.2.2 Approximation de Hartree	6
I.2.3 Approximation de Hartree-Fock	8
I.2.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode $X\alpha$)	9
I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	10
I.3.1 Approche de Thomas et Fermi	10
I.3.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
I.3.3 Les équations de Kohn et Sham	12
I.3.4 Les approximations d'échange et corrélation	14
I.4 Mise en œuvre de la DFT	16
I.4.1 Base d'ondes planes.	16
I.4.2 Base d'orbitales atomiques (LCAO).	18
I.5 Pseudopotentiels	19
I.5.1 Approximation des cœurs gelés	19
I.5.2 Les pseudopotentiels à norme conservée	21
I.5.3 Correction non linéaire de cœur	22
I.6 Dynamique moléculaire	24
I.6.1 Algorithme de dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	25

Chapitre II : Structures géométriques et magnétiques des petits agrégats Co_n , et Co_nP ($n=1,\dots,6$)

II.1	Elaboration et caractérisation des agrégats	28
II.2	Code SIESTA	29
II.2.1	Approximation des pseudo-orbitales atomiques (PAO's)	30
II.3	Les amas de Co_n et Co_nP ($n=1,\dots,6$)	32
II.3.1	Pseudopotentiels pour le cobalt et le phosphore	32
II.3.2	Base de projection pour le cobalt et le phosphore	34
II.3.3	Les petits agrégats de Cobalt	36
	L'agrégat Co_2	36
	L'agrégat Co_3	37
	L'agrégat Co_4	37
	L'agrégat Co_5	38
	L'agrégat Co_6	39
II.3.4	Les petits agrégats binaires de Co_nP	40
	L'agrégat binaire de Co_1P	40
	L'agrégat binaire de Co_2P	41
	L'agrégat binaire de Co_3P	42
	L'agrégat binaire de Co_4P	42
	L'agrégat binaire de Co_5P	43
	L'agrégat binaire de Co_6P	44
II.4	Résultats et discussion	46
	Conclusion générale	48
	Bibliographie	51

Introduction générale

Le nano magnétisme est un domaine de recherche de pointe et pourrait potentiellement révolutionner les technologies de stockage, de détection, de spintronique et optoélectronique. L'un des axes majeurs est de rechercher les structures à l'état fondamental des amas (agrégats) car la taille de l'amas est réduite à quelques dizaines d'atomes. Il est généralement admis que la structure d'un cluster (amas) dépend sensiblement de la taille en nombre d'atomes, et du comportement des liaisons interatomiques.

Les amas sont caractérisés par des propriétés physiques et chimiques différentes à la fois de celles de l'état massif, et de celles des gaz atomiques ou moléculaire. De nombreuses questions se posent, à savoir comment évoluent ces propriétés en fonction de la taille en nombre d'atomes, ou encore comment s'effectue l'inversion de l'aimantation des atomes dans un domaine unique. Trouver des réponses à ces questions constitue un véritable challenge scientifique. Cet intérêt scientifique combiné à l'innovation technologique fait de ce domaine de recherche l'un des plus précisés de la physique.

L'étude des propriétés physiques des amas est accessible par deux méthodes, qui sont : La méthode expérimentale et la méthode théorique. La première méthode nécessite des équipements à la pointe de la technologie et elle est financièrement très coûteuse, donc peu accessible. La deuxième méthode consiste à réaliser des simulations sur des calculateurs, et à partir des équations théoriques. Cette dernière est favorisée par le développement de calculateurs de plus en plus puissant, et nécessite peu de moyens financier. Les méthodes de simulations sont donc plus accessibles et moins coûteuses.

Dans ce travail, on se propose d'étudier les propriétés magnétiques et géométriques des petits agrégats binaires de Cobalt-Phosphore. Pour cela, nous avons utilisé le code de calcul SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*). Ce code est basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Pour réduire le temps des calculs, nous avons utilisé la méthode des pseudopotentiels développée dans le cadre d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO).

Le présent mémoire est structuré en deux chapitres. Dans le premier chapitre, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques des méthodes de calculs des structures électroniques en général, et de la théorie de la fonctionnelle de la densité en particulier. Le second chapitre est consacré à la description de la méthode expérimentale d'élaboration des agrégats, à la mise en œuvre de la méthode de simulation avec le code SIESTA, et à la présentation des résultats obtenus.

Nous terminerons par une conclusion.

Chapitre I

Les outils Théoriques

I.1 Problème à N corps

L'accès aux propriétés microscopiques des matériaux, aussi bien physique que chimique nécessite de connaître la fonction d'onde du système. Ceci, nous renvoie à la résolution de l'équation de Schrödinger, Or la résolution analytique et rigoureuse de cette équation n'est possible que dans le cas d'un système à un seul électron (Hydrogénoïdes). Pour des systèmes à plusieurs électrons (N électrons), l'équation de Schrödinger devient complexe, d'où la nécessité de recourir à des méthodes d'approximations.

1.1.1 Équation de Schrödinger

L'hamiltonien d'un système à N_n noyaux et N_e électrons contient les termes cinétiques nucléaires et électroniques ainsi que les différents termes des interactions coulombiennes entre les différentes particules qui constituent le système. La fonction d'onde du système satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] suivante :

$$\mathbf{H} \psi = E \psi \quad (1.1)$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien du système, dont les valeurs propres E sont les valeurs de l'observable énergie totale. Pour un système constitué de N_e électrons en interaction et de coordonnées d'espace $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$ de masse m_e , plus N_n noyaux de charge Z, de masse M_n et de coordonnées d'espace $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}$. L'opérateur hamiltonien H s'écrit comme :

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \nabla_a^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (1.2)$$

Les deux premiers termes de l'équation (1.2), représentent respectivement les énergies cinétiques des électrons et des noyaux. Les trois autres termes représentent respectivement les interactions coulombiennes électron-électron, électron-noyau, et l'interaction noyau-noyau.

Dans l'expression de l'hamiltonien du système, les mouvements des électrons et des noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent être traitées séparément. Le

problème est celui d'un système à $N_e + N_n$ corps en interaction. Donc la résolution analytique et rigoureuse de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations fondamentales.

I.2 Les approximations fondamentales

I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [2] proposèrent une approximation pour réduire la complexité de l'équation de Schrödinger. Elle consiste à traiter de manière semi-classique l'équation de Schrödinger associée à une molécule en utilisant la petitesse du rapport de masse entre électrons et noyaux. Ces derniers sont 1836 fois plus lourds que les électrons, ils se déplacent beaucoup moins vite que les électrons. Par conséquent, les électrons suivent quasi instantanément le mouvement des noyaux. Le mouvement des électrons peut être découplé de celui des noyaux. Le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée permettra de réduire la complexité en ramenant le problème à $N_e + N_n$ particules à celui de N_e électrons.

La fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$ du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = \psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \psi_{Noy}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (1.3)$$

Où $\psi_{Noy}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$ la fonction d'onde électronique correspondante à une configuration des noyaux figés dans la position $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n})$.

Donc l'hamiltonien du système donné par l'équation (1.2), peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_{el} + H_N \quad (1.4)$$

Où H_{el} et H_N désignent respectivement les hamiltoniens électronique et nucléaire. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (1.5)$$

$$H_N = \frac{-\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \nabla_a^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (1.6)$$

Le mouvement des électrons est découplé de celui des noyaux et l'équation de Schrödinger du système se sépare en deux équations :

1- Équation de Schrödinger nucléaire :

$$H_N \psi_{Noy}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = E_N \psi_{Noy}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (1.7)$$

2- Équation de Schrödinger électronique:

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

A présent le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique suivante :

$$H_{el} \psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (1.9)$$

Même si l'approximation de Born-Oppenheimer réduit la complexité du problème, la présence du terme bi-électronique associé à l'interaction électron-électron rend la résolution analytique de l'équation de Schrödinger impossible. D'où le recours à d'autres approximations supplémentaires.

I.2.2 Approximation de Hartree

Le terme de répulsion coulombienne est complexe et rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger. L'approximation du champ moyen peut être définie comme étant une méthode consistant à ramener le problème à N_e électrons à celui d'un seul électron baignant dans le potentiel moyen créé par les autres électrons. Dans ce cas, l'électron ne subit que l'influence moyenne des électrons qui l'entourent.

L'approximation introduite par Hartree [3] en 1928, propose de remplacer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendant, où chaque électron évolue dans un champ moyen (potentiel effectif) créé par les noyaux et les autres électrons.

La fonction d'onde électronique du système est écrite sous forme d'un produit directe des fonctions d'ondes mono-électroniques.

$$\psi_R (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i (\vec{r}_i) \quad (1.10)$$

L'hamiltonien électronique, s'écrit comme la somme des hamiltoniens à un électron :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right) \quad (1.11)$$

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

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_i (\vec{r}) + V_H^i (\vec{r}) \right\} \phi_i (\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i (\vec{r}) \quad (1.12)$$

$$U_i (\vec{r}) = - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \quad (1.13)$$

$$V_H^i (\vec{r}) = \int \frac{\rho (\vec{r}') e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.14)$$

$$\rho_i (\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} \phi_j (\vec{r}) \phi_j (\vec{r}) \quad (1.15)$$

$U_i(\mathbf{r})$ est le potentiel extérieur des noyaux, $V^i_H(\mathbf{r})$ est le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree, et ρ_i représente la densité électronique.

Les équations de Hartree sont de caractère auto cohérent, et elles peuvent être résolues par un processus itératif (self-consistent).

Cette approximation permet de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N_e électrons. Mais la fonction d'onde totale obtenue n'est cependant pas complète, car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions, une orbitale de spin (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

L'approximation de Hartree est incomplète du fait qu'elle viole le principe d'exclusion de Pauli [4]. En 1930, Fock [5] a montré que les équations de Hartree négligent un terme important, c'est le terme d'échange. Ce terme est dû au caractère antisymétrique de la fonction d'onde totale. Au lieu d'écrire la fonction d'onde totale comme le produit direct des fonctions d'ondes mono-électroniques, Fock proposa de l'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater [6] :

$$\psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2 \dots \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) \psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots \psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) \dots \psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

Où $1/\sqrt{N!}$ Est le facteur de normalisation, σ désigne le spin ; et $\Psi_i(\mathbf{r};\sigma_i)$ est la fonction d'onde mono - électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

Les équations mono-électroniques de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \Phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.17)$$

Les équations de Hartree-Fock ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente car elles constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées. Cette méthode repose sur l'injection d'un jeu de spin-orbitales d'essai ($\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N_n}$) dans les équations de HF (Hartree-Fock). On obtient un nouveau jeu de spin-orbitales, et on répète la même opération jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus.

1.2.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode $X\alpha$)

Pour résoudre les équations de Hartree Fock, Slater [6] proposa d'écrire le potentiel d'échange V_x pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$ sous la forme locale suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right]^{1/3} \quad (1.18)$$

α est un paramètre sans dimension, et $\rho(\mathbf{r})$ la densité de charge.

Dans cette approche, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond au cas d'un gaz homogène d'électrons sans interaction.

Cette méthode connue sous le nom de méthode $X\alpha$ est insuffisante et incomplète car elle ignore les corrélations électroniques. En réalité les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Selon Wigner [7], 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} (énergie négative).

L'énergie d'échange et corrélation est la somme du terme d'échange E_x introduit par Fock et de l'énergie de corrélation E_c . Cette énergie notée E_{xc} est la différence entre l'énergie totale exacte E_{ex} et l'énergie totale de Hartree E_H .

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (1.19)$$

$$E_{ex} = E_H + E_{xc} \quad (1.20)$$

I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas [8] et Fermi [9] qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn[10] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.3.1 Approche de Thomas et Fermi

Dans l'approche de Thomas [8] et Fermi [9], un système dont la densité électronique n'est pas uniforme et varie lentement dans l'espace, est subdivisé en petites boites de volume élémentaire d^3r . Dans chaque boite, 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 :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d(\vec{r}') \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.21)$$

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.

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

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 $\rho(\vec{r})$ dans un potentiel électrostatique externe $V_{ext}(\vec{r})$. Le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

L'approximation 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.

1.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La première véritable formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été formulée par Hohenberg et Kohn [10,11]. C'est une théorie exacte qui s'applique pour tous les systèmes à N-corps interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ indépendant du temps. Cette théorie est basée sur les deux théorèmes rigoureux [10], le premier dit d'existence et le second dit variationnel [11].

Théorème 1 :

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en chaque point.

Il existe une seule densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ pour l'état fondamentale, d'où l'unicité de l'énergie totale E. Autrement dit, deux potentiels extérieurs différents ne peuvent conduire à la même densité électronique pour l'état fondamentale.

A l'état fondamental, l'énergie totale d'un système poly-électroniques en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique, comme le montre les équations suivantes :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.23)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (1.24)$$

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

Le minimum de l'énergie totale d'un système correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental :

$$E[\rho_0(r)] = \min E [\rho(r)] \quad (1.25)$$

On applique le principe variationnel à l'énergie totale non dégénéré $E [\rho (r)]$, en considérant la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable variationnelle:

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

μ est une constante de normalisation (la conservation du nombre de particules) :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \quad (1.27)$$

En appliquant le principe variationnel on obtient l'équation fondamentale de la DFT :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (1.28)$$

Pour résoudre cette équation, on a besoin de connaître la fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$. C'est ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

I.3.3 Équations de Kohn et Sham :

Pour déterminer la fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$, en 1965 Kohn et Sham [11] ont remplacé le terme d'énergie cinétique $T [\rho(r)]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique $T_0[\rho(r)]$ d'un système fictif d'électrons sans interaction de densité $\rho(r)$. Ces deux systèmes possèdent la même densité électronique $\rho(r)$ à l'état fondamental. Kohn et Sham proposèrent d'écrire la fonctionnelle comme suit :

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (1.29)$$

Toutes les interactions à N corps sont contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.30)$$

La fonctionnelle d'énergie $E_{\text{vext}}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme suivante:

$$E_{\text{vext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (1.31)$$

Où T_0 représente l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} est le terme qui correspond aux effets de l'échange et de corrélation, et V_{ext} est le potentiel qui inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle du système d'électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) + V_{\text{ext}}(\rho(\vec{r})) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad i=1, \dots, N \quad (1.32)$$

La détermination de l'état fondamental du système se fait par un processus autocohérent des équations mon-électroniques de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{\text{ext}}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il est indépendant de r .

Cette méthode est de forme exacte, mais du côté calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité électronique n'est pas connue, d'où la nécessité d'introduction de nouvelles approximations.

1.3.4 Approximation d'échange-corrélation

Il existe deux types d'approximations pour la fonctionnelle d'échange et corrélation ; et qui sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Approximations LDA

L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*) a été introduite par Kohn et Sham [12]. Elle repose sur l'idée que la densité électronique varie lentement dans l'espace. Donc les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Autrement dit, le système réel non homogène est considéré comme étant localement homogène, et l'énergie d'échange et corrélation est défini comme suit :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int |\nabla\rho(\mathbf{r})|^2 \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (1.33)$$

ε_{xc} désigne la densité d'énergie d'échange et corrélation.

L'approximation LDA consiste à négliger les termes en gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$ au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur, et on a :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (1.34)$$

L'idée de base de la LDA consiste à traiter l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en découpant le volume en portions infinitésimales, et d'assimiler le système d'électrons dans chaque portion à un gaz homogène d'électrons. De nombreuses paramétrisations ont été proposées dans le cadre de cette approximation [13-16]

La LDA permet d'obtenir une bonne description des systèmes électroniques. Mais celle-ci sous-estime les largeurs des bandes d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants.

Approximation de Gradient généralisé (GGA)

En réalité, la densité électronique d'un système n'est pas uniforme, mais elle varie plus vite dans l'espace. La solution acceptable est d'améliorer la LDA en exprimant la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient [17].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (1.35)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ désigne la fonctionnelle d'échange et corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient. Il y'a plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) et Perdew, Burke et Ernzerhof [18].

L'approximation de l'expansion du gradient (GEA) propose de tenir compte du terme en gradient dans le développement de la fonctionnelle d'échange et corrélation introduit par Kohn et Sham.

$$E_{XC}^{GEA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) \chi^2 d\vec{r} \quad (1.36)$$

$\chi = |\nabla\rho(\vec{r})|/\rho^{4/3}(\vec{r})$ Est une variable sans dimension appelée gradient de la densité réduit.

La GGA donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité électronique varie lentement.

De nombreuses paramétrisations ont été proposé tant pour l'échange que pour les corrélations tel que :Langret et Perdew[19], Langret et Mehl [20], Huand et Langret [21], Perdew [22], Perdew et Wang [23], Becke [24], Perdew, Wang et Becke [25] , et Perdew, Burk et Ernzerhof [18]. Cette dernière est connue sous le nom de la PBE.

Avec l'approximation de la GGA-PBE, On obtient des résultats de calculs correctes pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques [26, 27, 28]. C'est cette approximation que nous allons utiliser pour nos calculs.

I.4 Mise en œuvre de la DFT

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes (métalliques, ioniques, organométallique, métaux de transition magnétiques...), et pour de nombreuses propriétés.

Pour mettre en pratique la DFT, il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Le choix entre les deux types d'approximations pour l'échange et corrélation ne peut se faire sans réaliser des tests au préalable. Une fois fixé sur la fonctionnelle d'échange et corrélation, il est nécessaire de choisir une base de projection et de l'optimiser.

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, Il faut écrire la fonction d'onde $\psi_n(\vec{r})$ comme une combinaison linéaire de fonctions de bases ϕ_p^{base} :

$$\Phi_n = \sum_p C_p^n \Phi_p^{base} \quad (1.37)$$

Il faut choisir une base finie de fonctions d'ondes ϕ_p^{base} , et une fois que cette base est sélectionnée on résout le système d'équations comme suit :

$$\sum_j [\langle \Phi_i | H_n | \Phi_j \rangle - C_j^n E_n \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle] = 0 \quad (1.38)$$

Pour réduire les temps de calculs, on doit choisir une base qui donne une meilleure représentation de $\psi_n(\vec{r})$ avec un minimum de coefficients C_j^n .

I.4.1 Base d'ondes planes

Pour exprimer la fonction d'onde du système électronique dans l'espace réciproque, on décompose chaque fonction en une somme de fonctions d'ondes plane suivant le théorème de Fourier [20].

$$\psi_{n,\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_g C_{n,K}(\vec{g}) e^{i\vec{g}\vec{r}} \quad (1.39)$$

Où \vec{g} est un vecteur du réseau réciproque.

La fonction d'onde totale s'écrit comme suit :

$$\psi(r) = \sum_{K,g} C_{K+g} e^{i(k+g)r} \quad (1.40)$$

\vec{k} est un vecteur de la première zone de Brillouin.

La taille de la base est exprimée en énergie. Cette énergie correspond à l'énergie cinétique des ondes planes qui forment cette base :

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{g})^2 \quad (1.41)$$

Pour générer une base de projection de taille finie, l'énergie cinétique des ondes planes doit être majorée. Autrement dit, cette énergie doit être inférieure à une énergie dite de coupure E_{cut} .

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (1.42)$$

Donc :

$$|\vec{K} + \vec{g}| < G_{cut} \quad (1.43)$$

L'utilisation d'une base d'ondes planes combine des avantages ainsi que des inconvénients, parmi les caractéristiques intéressantes on dénombre les suivantes :

- La base est non biaisée, ainsi tout l'espace est traité de la même façon.
 - Elle est complète.
- Il y a un seul critère de convergence (E_{cut}).

- Les ondes planes sont mathématiquement simples, et leurs dérivées sont des produits dans l'espace k .
- Les ondes planes sont indépendantes des positions atomiques.

Parmi les inconvénients de cette base :

- Le nombre d'ondes planes utilisées est déterminé en fonction de la courbure la plus importante des fonctions d'ondes.
- L'espace vide est traité sur le même pied d'égalité (coût) que les régions d'intérêt.

1.4.2 Base d'orbitales atomiques (LCAO)

Cette catégorie de base donne des calculs plus précis, car un faible nombre d'orbitales suffit à décrire chaque type d'atome. Dans le sens mathématique elle ne constitue pas une base complète parce qu'au-delà d'un certain rayon de coupure les fonctions de base tendent vers zéros. Contrairement à une base d'ondes planes son utilisation est donc relativement délicate car sa précision ne dépend pas directement du nombre d'orbitales utilisées.

Dans les calculs LCAO, les orbitales atomiques sont considérées comme le produit de fonctions d'ondes propres du moment angulaire et d'orbitales radiales. Les fonctions d'ondes radiales sont généralement de nature numérique ou bien sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions de type Slater ou de type gaussiennes.

Les fonctions de type Slater [29] présentent une décroissance exponentielle avec r , et elles ont bon comportement à très courte et très longue distance. Ces orbitales sont obtenues en minimisant l'énergie des atomes:

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = C^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.44)$$

Où

- n est le nombre quantique principal ($n = 1, 2, \dots$).
- r est la distance électron-noyau.
- ζ est une constante liée à la charge effective du noyau. et représente le paramètre de décroissance exponentielle
- $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ est l'harmonique sphérique définie comme suit :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi (l+m)!}} P_m^l(\cos(\theta)) \exp(im\varphi) \quad (1.45)$$

Les fonctions de type gaussiennes sont beaucoup plus utilisées pour les calculs *ab initio*. Ces fonctions sont le produit de deux gaussiennes a et b est une gaussienne de centre c. Ils sont s'écrivent en cordonnés cartésiennes sous cette forme :

$$\chi_{L,\alpha} = C x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} Y_{l,m} \quad (1.46)$$

Où, C est une constante de normalisation, et α est la largeur de diffusion de la fonction.

I.5 Pseudopotentiels à norme conservée

I.5.1 Approximation des cœurs gelés :

Les principales propriétés des matériaux aussi bien physiques que chimiques sont déterminées par les électrons de valences. Ces derniers et contrairement aux électrons des couches internes sont très peu localisés dans le matériau, et ce sont eux qui forment les liaisons chimiques. Tandis que les électrons des couches internes communément appelés les électrons de cœur, ce dernier n'affectent pas les propriétés du matériau, car ils restent localisés au voisinage du noyau et ils sont fortement liés à ce derniers.

Partant du constat précédent, on peut ne pas traiter avec précision les électrons de cœur, et se placer dans l'approximation des cœurs gelés [30-32]. Cette approximation consiste à assimiler l'ensemble des électrons de cœur et du noyau à un ion positif fixe appelé cœur. L'atome réel est remplacé par un pseudo-atome constitué du cœur(*core*), et des électrons de valences. L'interaction entre les électrons de valences et le cœur est décrite par un potentiel effectif appelé pseudopotentiel.

L'approximation des cœurs gelés permet de réduire le nombre d'électrons à traiter, et réduit ainsi la dimension de la matrice hamiltonienne. Comme elle permet aussi de travailler avec un potentiel effectif moins attractif et plus doux que le potentiel réel crée par le noyau.

Les fonctions d'ondes réelles associées aux électrons de valence oscillent très rapidement dans la région de cœur et possèdent beaucoup de nœuds. L'orthogonalisation et la description de ces fonctions nécessitent un grand nombre de fonctions de base. Ce qui rend les calculs trop lents.

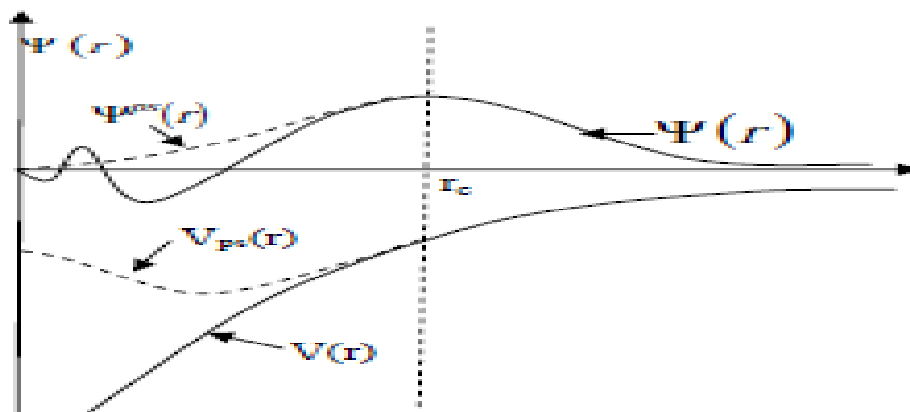


Fig.1.1 : Fonction d'onde réelles (AE) et pseudofonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4s de l'atome de chrome [33].

Et pour contourner ce problème, les fonctions d'ondes réelles dite all électrons (AE) sont remplacées par des fonctions d'ondes (PS) qu' au-delà d'un certain rayon dit rayon de coupure (r_c) coïncident avec les fonctions d'ondes réelles. Dans la région de cœur, les pseudofonctions d'ondes doivent être lisses et sans nœuds (voir Fig.1.1).

Un bon pseudopotentiel doit satisfaire au critère de la transférabilité. C'est-à dire qu'une fois généré dans un environnement chimique donné, généralement un atome isolé, il doit donner des résultats de calculs corrects dans d'autres environnements chimiques, comme les agrégats, les molécules...et les solides.

L'utilisation des pseudopotentiels permet de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans les calculs, mais aussi de réduire le nombre de fonctions de bases nécessaires à une description plus correcte de la fonction d'onde du système.

Il existe trois grandes catégories de pseudopotentiels :

- Pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamann et al. [34].
- Pseudopotentiels "ultra-doux" introduits par Vanderbilt [35].
- Pseudopotentiels "dual-espace gaussian" introduits par Goedecker et al. [36,37].

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

I.5.2 Caractéristiques d'un pseudopotentiel à normes conservée

En 1979, Hamann et al [34] ont introduit les pseudopotentiels à norme conservée, dans l'objectif de mieux satisfaire au critère de transférabilité, et de la conservation de la charge dans la région de cœur. On se place d'emblée dans un formalisme sans spin. A chaque état électronique propre sont associées trois nombres quantiques (n, l, m) . La fonction d'onde s'écrit sous forme suivante :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.50)$$

- $\mathbf{R}_{n,l}$ est le terme qui désigne la partie radiale.
- $\mathbf{Y}_{l,m}$ représente les harmoniques sphériques.

Ce pseudopotentiel satisfait aux quatre conditions suivantes :

1. Les valeurs propres de l'Hamiltonien associées à la pseudofonction d'onde (*PS*) et à la fonction d'onde réelles (*AE*)

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \quad (1.51)$$

2. La fonction d'onde réelle et la pseudofonction d'onde coïncident au-delà du rayon de coupure défini par rayon de coupure r_c

$$R_{n,l}^{PS}(r) = R_{n,l} \quad \text{Pour } r > r_c \quad (1.52)$$

3. A l'intérieur de la sphère de rayon r_c , la pseudofonction d'onde $R_{nl}^{PS}(r)$ est non-oscillante et ne possède pas de nœuds.

4. La conservation de la norme :

$$\langle \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) | \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) \rangle = \langle \psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) | \psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) \rangle \quad (1.53)$$

A l'intérieur de la sphère de rayon r_c ; l'intégrale de la pseudo-densité électronique est égale la densité de charge réelle.

Dans le cas d'une symétrie sphérique les équations mono-électroniques de Kohn et Sham sont définies comme suit :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) \right] R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (1.54)$$

On choisit une fonctionnelle pour le potentiel d'échange et corrélation (GGA-PBE) et on résout les équations de Kohn et Sham. Ce qui nous donne les fonctions d'ondes mono-électroniques $R_{nl}(r)$, le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, et les énergies propres ε_{nl} , qui nous serviront des références pour construire les pseudopotentiels en les injectant dans les équations radiales de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr}^{PS}[\rho(r)] \right] R_{nl}^{PS}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}^{PS}(r) \quad (1.55)$$

Le pseudopotentiel $V_{scr}^{PS}[\rho(r)]$ est déterminé par inversion de l'équation (1.55) :

$$V_{scr}^{PS}[\rho(r)] = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_{nl}^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_{nl}^{PS}(r)] \quad (1.56)$$

I.5.3 Correction non linéaire de cœur

Lorsque la fonction d'échange et corrélation implique la densité et ses gradients à chaque point, l'opération précédente peut être effectuée en définissant le potentiel effectif d'échange-corrélation sous la forme suivante :

$$\widetilde{V}_{xc}(r) = V_{xc}([n^{PS}], r) + [V_{xc}([n^{PS} + n^{core}], r) - V_{xc}([n^{PS}], r)] \quad (1.57)$$

Le second terme de l'équation présente une correction de cœur (core correction) qui augmente fortement la transférabilité du pseudopotentiel (Christiansen 1980). Mais la variation rapide de la densité de cœur n^{core} considère un inconvénient dans la méthode des ondes planes. [10]. La densité électronique s'exprime comme la somme d'une densité de cœur et d'une densité de valence :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_c(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r}) \quad (1.58)$$

La contribution des électrons de cœur à l'énergie totale du système est supposée constante, Ce signifie qu'on ne travaille qu'avec la densité de valence. Toutes les interactions entre les électrons de cœur et de valence sont contenues dans le pseudopotentiel. Mais s'il y a un recouvrement spatial entre les orbitales de cœur et les orbitales de valence, le pseudopotentiel sera moins transférable et on aura des erreurs systématiques sur l'énergie totale.

La forme originale de la densité de cœur partielle plus lisse $n_{partial}^{core}(r)$ a été proposée par Louie, Froyen et Cohen [38] :

$$n_{partial}^{core}(r) = \begin{cases} \frac{A \sin(Br)}{r} , & r < r_0 \\ n^{core}(r) , & r > r_0 \end{cases} \quad (1.59)$$

A et B étant définis par la valeur de la densité et de son gradient en $r = r_0$

Les recouvrements entre les électrons de cœur et de valence ne sont pas négligeables sauf au voisinage immédiat du noyau. Donc, il est possible de travailler avec une densité de charge partielle dans la région de cœur, et qui sera identique à la vraie densité de charges de cœur au-delà d'un rayon r_{core} . La valeur de ce rayon est empirique. Louie et al. [38] ont proposé une expression du pseudopotentiel ionique donné comme suit :

$$V_l^{PS}(r) = V_{scr l}^{PS} - V_H(r) - V_{xc}[\rho_c(r) + \rho_v(r)] \quad (1.60)$$

ρ_c et ρ_v sont respectivement les densités de valence et de cœur

En réintroduisant la densité de charge de cœur dans le calcul, nous avons réintroduit une fonction qui oscille très rapidement à l'approche du noyau. Ce qui a lourdité les calculs.

Comme les recouvrements sont quasi-nuls à l'approche du noyau, on définit une sphère de rayon r_{core} à l'intérieure de laquelle la densité de charge réelle est remplacée par une pseudodensité de charge. Pour avoir une valeur optimisée de ce rayon (r_{core}) des tests sont nécessaires.

I.6 Dynamique moléculaire

En dynamique moléculaire classique, les forces d'interaction entre les atomes dérivent d'un potentiel analytique contenant des paramètres ajustés sur des résultats expérimentaux. Le calcul direct des forces permet de simuler des systèmes de grande taille, et avec des temps de calculs très courts. Malgré les nombreux développements qu'a connus la dynamique moléculaire classique, ses applications ainsi que son pouvoir de prédiction se limitent aux domaines thermodynamiques proches des conditions dans lesquelles les expériences qui ont servi à ajuster le potentiel analytique ont été faites.

Depuis l'apparition de l'approche Car-Parrinello [39], les méthodes du dynamique moléculaire *ab initio*, ont connu un essor important aussi bien d'un point de vue méthodologique qu'en termes d'applications et de prédictions [40]. Dans cette approche les fonctions d'onde sont considérées comme des variables dynamiques du système et possèdent des degrés de libertés fictifs. Ainsi cette description quantique couplée à la résolution des équations classiques de Newton permet d'explorer les différentes structures et de déterminer un minimum absolu (état d'équilibre stable).

I.6.1 Algorithme de la dynamique moléculaire *ab initio*

On part d'une géométrie initiale donnée. Ensuite, pour obtenir la densité de charge $\rho^0(r)$ associée aux orbitales $\phi_1^0(r) \dots \phi_n^0(r)$, on minimise l'énergie totale comme le montre Fig.1.2.

Il existe plusieurs algorithmes permettant d'intégrer les équations du mouvement comme l'Algorithme du gradient conjugué [41,42].

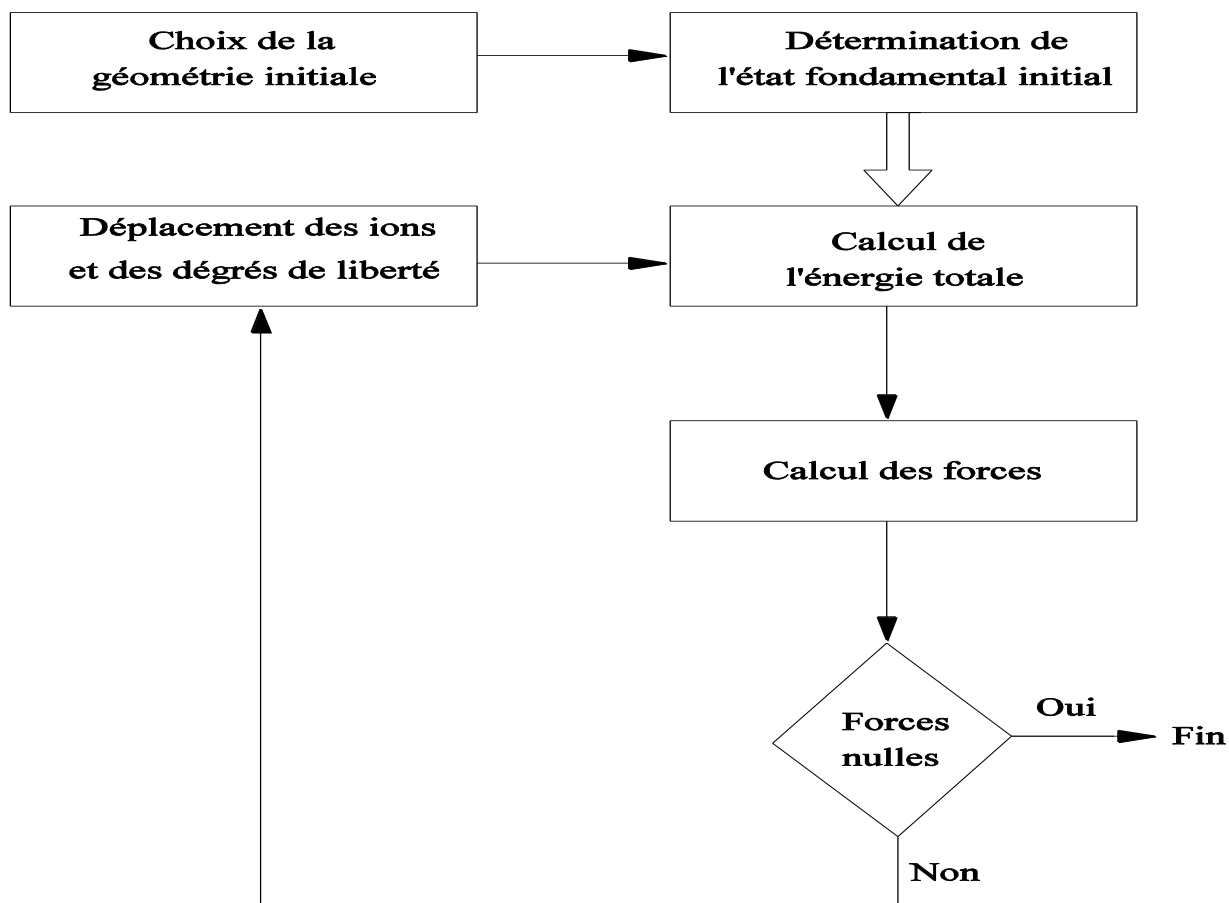


Fig. 1.2 : Détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire *ab initio*

Chapitre II

Structures géométriques et magnétiques
des petits agrégats Co_n et Co_nP
($n=1, \dots, 6$)

Un amas est constitué d'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 (structures géométriques, magnétisme, propriétés optiques,...). D'autre part, ces systèmes intermédiaires entre l'atome et le solide permettent d'étudier et de comprendre l'évolution de ces propriétés en fonction de leur taille. C'est pour ces systèmes que se produisent les phénomènes de délocalisation électronique et d'hybridation orbitale [33].

Les domaines d'application des agrégats sont très diversifiés (catalyse, enregistrement magnétique, médical, ...). Le cobalt fait partie de la famille des matériaux de transition, et les amas à base de ces matériaux présentent des propriétés magnétiques remarquables. Ce qui leur confère une place de choix dans le domaine de l'enregistrement magnétique à haute densité. 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 de cobalt et des agrégats binaires de cobalt-phosphore, 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 des petits amas de cobalt et de cobalt-phosphore, nous allons décrire la technique expérimentale permettant de produire et de caractériser ces agrégats par leur taille et leur magnétisme.

II.1 Elaboration et caractérisation des agrégats

La technique expérimentale décrite par Cox et al [43], couple le déflecteur conventionnel de Stern-Gerlach avec une source de vaporisation laser d'agrégats LVCS (Lazer Vaporisation Cluster Source) [44] et un détecteur à spectrométrie de masse TOFMS (Time Of Flight Masse Spectrometry) [45] (voir fig 3.1).

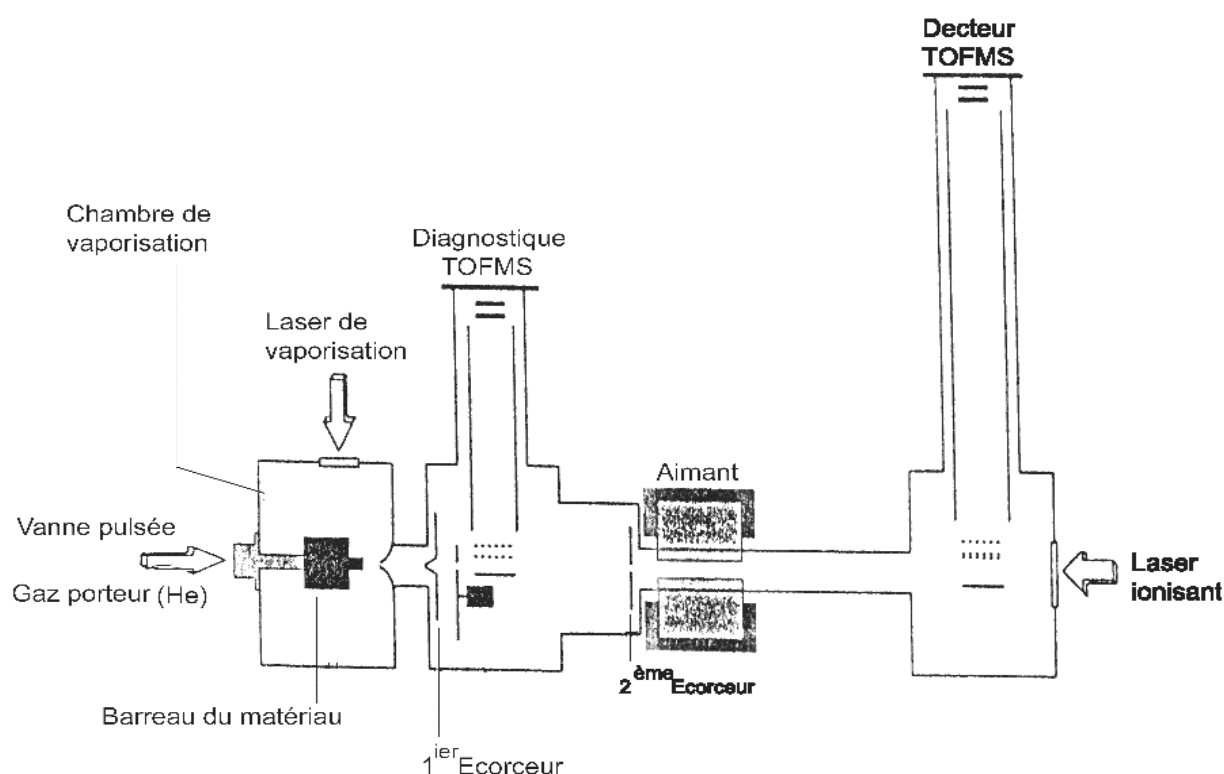


Fig. 3.1 – Schéma du dispositif expérimental de production et de caractérisation des agrégats utilisé à l'université de Virginia [45].

Un laser pulsé vaporise une fraction du matériau à étudier dans une petite cavité de quelque mm^3 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 ms^{-1} avec de l'hélium comme gaz porteur et une dispersion de l'ordre de 300 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 cobalt-phosphore, il suffit de mélanger un des constituants (phosphore) avec le gaz porteur [33].

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 subie 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^{me} 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 ou ils sont triés en fonction de leurs temps de vol [33].

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 [33].

II.2 Code SIESTA

Le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atome), est un logiciel *ab initio* de calcul des structures électroniques basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il a été finalisé en 1995 par E. Artacho, P. Ordejón, D. Sanchez Portal et J. M. Soler [46, 47, 48,49]. Ce code permet de réaliser des calculs statiques ou dynamiques. Il utilise pour la projection des orbitales de Kohn et Sham, des fonctions de base numériques localisées construites par combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) centrées sur les atomes (ou par combinaison de pseudo-orbitales atomiques PAO's) [33].

Le code SIESTA, nous offre le choix entre deux méthodes différentes pour la résolution des équations de Kohn et Sham, la méthode standard de la DFT (méthode dite d'ordre N^3) ou la méthode linéaire dite d'ordre N .

2.2.1 Approximation des pseudo-orbitales 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.

L'utilisation des pseudopotentiels avec une base d'orbitales atomiques nécessite des orbitales de bases adaptées. Pour cela nous utiliserons des pseudo-orbitales atomiques localisées (PAOs) dont le confinement est obtenue par l'addition d'un paramètre ΔE_{PAO} (Energie d'excitation : shift energy) à la fonctionnelle de l'énergie de Kohn et Sham. A l'extérieur d'une sphère de rayon r_1^c dit rayon de confinement, les pseudo-orbitales atomiques sont nulles (confinées). A l'intérieur de cette sphère les PAOs s'écrivent comme le produit d'une orbitale radiale φ_{nl} d'indice (n et l) par un harmonique sphérique Y_{lm} [33].

$$\Phi_{nl}(r) = 0 \quad \text{pour } r > r_1^c \quad (2.1)$$

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 (lm), mais de dépendances radiales différentes, forment une base appelée :

- Base simple ζ (SZ) : on a une seule fonction radiale par moment angulaire.
- Base double ζ (DZ) : on a deux fonctions radiales par moment angulaire.
- Base multiple ζ : on a plusieurs fonctions radiales par moment angulaire

La base simple ζ

Dans le cas d'une base minimale (simple ζ), on utilise la méthode proposée par Sankey et Niklewski [50] où les fonctions de base sont les pseudofonctions d'ondes numériques $\phi_{nl}(r)$ propres du pseudopotentiel atomique $V_{ps}^1(r)$. Ces fonctions sont les solutions de l'équation suivante :

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{PS}(r) \right] \phi_{nl}(r) = (\varepsilon_{nl} + \Delta E_{PAO}) \phi_{nl}(r) \quad (2.2)$$

L'énergie d'excitation ΔE_{PAO} assure le confinement des fonctions de bases dans une sphère de rayon r_1^c . Dans le code SIESTA, la même énergie d'excitation ΔE_{PAO} est utilisée pour toutes les orbitales l , ce qui donne un rayon de confinement r_1^c adapté à chaque valeur du moment angulaire l et à chaque espèce atomique [33].

La base multiple ζ

Dans la méthode de décomposition de la norme de valence (split valence), utilisée par le code SIESTA, les premières ζ 's forment une combinaison linéaire de gaussiennes contractées, déterminées de manière variationnelle et ajustées de sorte à reproduire la queue de la PAO de départ. La seconde ζ est séparée de la combinaison contractée (la moins décroissante). Au-delà d'un rayon r_1^s (split radius), la seconde ζ a la même queue que la première ζ , mais à l'intérieur de ce rayon elle s'écrit sous la forme polynomiale suivante :

$$\phi_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r_l (a_l - b_l r^2) & r < r_1^s \\ \phi_l^{1\xi} & r > r_1^s \end{cases} \quad (2.3)$$

Les paramètres a_l et b_l sont déterminés par la condition de continuité imposée à la fonction $\phi_l^{2\xi}$ ainsi qu'à sa première dérivée au point $r = r_1^s$. Il est possible de réduire le nombre d'éléments de matrice non nuls tout en conservant la nature variationnelle de la base. Pour cela nous choisissons de travailler avec les fonctions $\phi_l^{2\xi}(r) - \phi_l^{1\xi}(r)$, qui ont la croissance des fonctions atomiques pour $r > r_1^s$ mais elles sont nulles à l'intérieur de la sphère de rayon r_1^s .

II.3 Les amas de Co_n et Co_nP ($n=1,\dots,6$)

L'objectif de ce travail est de déterminer les propriétés géométriques et magnétiques des agrégats de cobalt et de cobalt-phosphore de petite taille. Pour cela, nous avons utilisé le code de calcul *ab initio* SIESTA. La fonctionnelle d'échange et corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Dans une première étape, nous avons généré les pseudopotentiels pour l'atome de Cobalt, et l'atome de phosphore. Une fois, les pseudopotentiels testés et optimisés ; nous avons généré, testé, et optimisé les bases de projections dans une seconde étape. Et dans une troisième et dernière étape, nous avons réalisé les calculs sur les agrégats d'intérêts, déterminé la structure la plus stable, et obtenus leurs propriétés géométrique et magnétiques.

Le cobalt fait partie des métaux de transition, il est de couleur gris brillant. Il possède plusieurs isotopes qui sont radioactif (Co^{54} , Co^{55} , Co^{56} , Co^{57} ...), et seul le Co^{59} est stable. Le cobalt possède plusieurs propriétés, et particulièrement ces propriétés optiques. Les agrégats de cobalt sont utilisés comme colorants de verre et aussi dans la conversion d'énergie solaire comme cellules photo-thermiques. La structure cristalline de cobalt massif est cubique à faces centrées (cfc) caractérisée par un moment magnétique de $1.59 \mu_B$ par atome [51].

Dans ce travail, nous nous intéressons aux propriétés géométriques et magnétiques des petits agrégats de Co_n et des petits agrégats binaires Co_nP , avec n variant de 1 à 6. L'objectif de voir comment évoluent les propriétés d'intérêt en fonction de la taille en nombre d'atome d'une part ; et comment l'ajout d'un atome de phosphore modifie ces propriétés.

II.3.1 Pseudopotentiels pour le cobalt et le phosphore :

Pour générer un pseudopotentiel pour l'atome de cobalt, on va suivre les étapes suivantes :

1- L'atome de Cobalt (Co) est assimilé à un pseudo-atome constitué d'un cœur (noyaux plus électrons des couches interne: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et des électrons de valence.

- 2- On choisit la configuration électronique de valence : $4s^2 4p^0 3d^7 4f^0$. Si les tests sont satisfaisants on travaillera avec cette configuration, si non on testera une autre configuration.
 - 3- Choisir les rayons de coupures r_c pour chacune des orbitales de valence.
 - 4- Choisir le rayon de cœur r_{core} .
 - 5- Choisir l'approximation et la paramétrisation pour l'échange et corrélation (LDA ou GGA).
- Dans le présent travail, nous avons choisi l'approximation du gradient généralisé.
- 6- Choisir le schéma pour générer le pseudopotentiel (norme conservée ou ultra-doux)

Pour satisfaire à ces critères, les rayons de coupure r_c doivent être judicieusement choisis (Fig. 2.2)

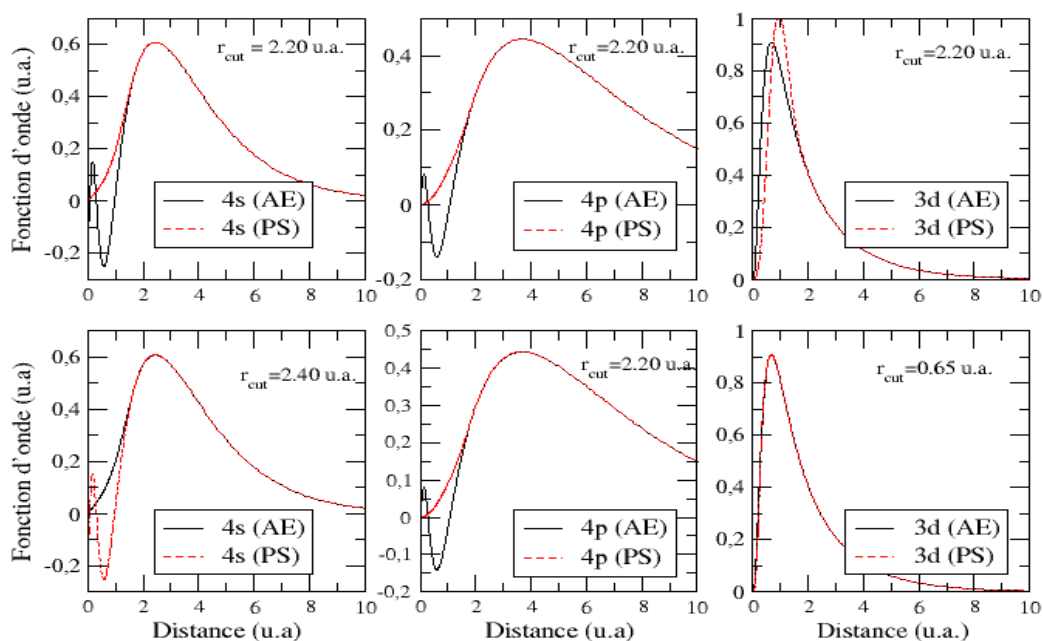


Fig 2.2– Les courbes représentent les Fonctions d'ondes réelles (AE) et pseudofonctions d'ondes des orbitales de valence du cobalt (4s,4p,3d), obtenues avec des rayons de coupures (r_c) de 0.65, 2.20, et 2.40 u.a.

Avec des valeurs optimisées des rayons de coupure, nous obtenons des pseudo-orbitales bien lisses et sans nœuds dans la région de cœur. Au-delà de r_c , les pseudofonctions d'ondes sont identiques aux fonctions d'ondes réelles.

Pour un pseudopotentiel généré à partir de la configuration électronique de valence : $4s^2 3d^7 4p^0 4f^0$; un calcul test réalisé sur le dimer de cobalt donne une distance interatomique de 2.05 Å. Cette valeur n'est pas en accord avec la valeur expérimentale qui est de 1.96 Å [52].

Avec une nouvelle configuration électronique de valence : $4s^1 4p^0 3d^8 4f^0$; Nous obtenons un bien meilleur accord avec une distance interatomique de 1.99 Å. Les tests d'optimisation des rayons de cœur r_{core} obtenus avec cette nouvelle configuration électronique. Et réalisés sur le Co_2 sont résumés dans le tableau 2.1 (Tab 2.1) suivant :

R_{core} (Å)	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.9
Distance (Å)	2.06	2.05	1.99	1.99	1.98	1.98
E_{coh} (eV/atome/)	1.35	1.79	1.81	1.81	1.81	1.81

Tab 2.1 : Distance interatomique et énergie de cohésion de l'agrégat Co_2 obtenus avec des pseudopotentiels générés à partir de différentes valeurs du rayon de cœur r_{core} .

Comme le montre le tableau Tab 2.1, le calcul test réalisé à partir du pseudopotentiel généré avec $r_{core} = 0.80$ Å donne une distance interatomique de 1.98 Å. Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale [52].

Pour le pseudopotentiel du phosphore ; nous avons utilisé le pseudopotentiel généré et optimisé par K. LADJI [53].

II.3.2 Base de projection pour le cobalt et le phosphore

Plus la taille de la base est grande plus les calculs sont précis et correcte mais ils consomment beaucoup du temps et de mémoire de stockage, Donc, il faut trouver un compromis entre la précision des calculs, et la taille de la base. Un choix optimisé du type des fonctions d'ondes permettra de réduire la taille de la base donc le temps de calcul. Nous

avons reporté dans le tableau Tab 2.2 ; les résultats des calculs réalisés dans une base générée avec une énergie d'excitation de 0.0018 Ry.

Taille de la base (Ry)	100	150	200	250	300	350	400	450	500
E _{coh} (eV/atome)	1.08	1.38	1.46	1.85	1.88	1.85	1.85	1.85	1.85

Tab 2.2 : *Energie de cohésion du dimère de cobalt (E_{coh}) en fonction de la taille de la base généré avec une énergie d'excitation $\Delta E_{PAOs} = 0.0018$ Ry.*

Pour des énergies d'excitation de 0.0001, 0.0002, 0.0003, et 0.0004 Ry, l'énergie de cohésion du Dimer cobalt varie fortement en fonction de taille de la base. Et sa valeur ne se stabilise qu'à partir d'une taille de base de 350 Ry. Ce qui n'est pas pratique du moment que les temps de calcul sont grands.

Dans la base générée avec une énergie d'excitation de 0.0018 Ry, les propriétés physiques (moment magnétique, énergie de cohésion, distance inter atomique) se stabilise à partir d'une Taille de 350 Ry. Donc, en fixant l'énergie d'excitation à 0.0018 Ry, et la taille de la base à 350Ry ; il nous est possible de réaliser des calculs dans des délais raisonnables, et sans perte significative sur l'énergie de cohésion, ni sur le moment magnétique.

La base de projection du phosphore a été générée et optimisé dans l'étude réalisée par K. LADJI [53].

II.3.3 Les petits agrégats de Cobalt

L'agrégat Co₂

Initialement les deux atomes de cobalt ont été placés à une distance de 2.20 Å, l'un de l'autre. Deux calculs ont été réalisés, le premier correspond à une configuration ferromagnétique, et le second correspond à une structure antiferromagnétique.

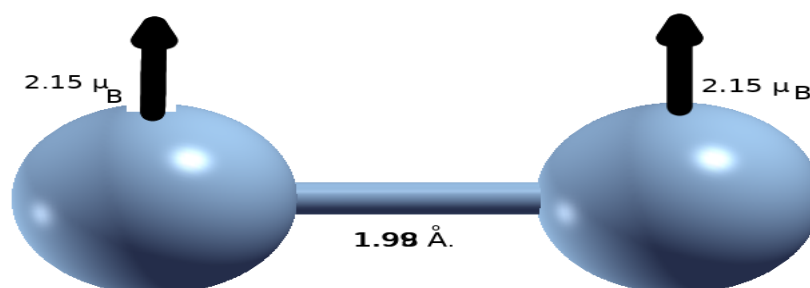


Fig. 2.3 : Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Co₂.

Le code de calcul change la position des atomes de manière aléatoire selon un pas de dynamique moléculaire de 0.0001 Å. Pour chaque pas de dynamique moléculaire, l'énergie totale du système est calculée. Ce processus itératif se poursuit jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint (l'énergie totale minimale : principe variationnel). La structure de l'état fondamental obtenue est représentée sur Fig 2.3.

La structure la plus stable de l'agrégat Co₂ est caractérisée par une distance inter atomique de 1.98 Å, une énergie de cohésion de 1.90 eV/atome, et des moments magnétiques parallèles dont l'amplitude totale est de 4.30 μ_B.

L'agrégat Co_3 :

Nous avons réalisé des calculs avec plusieurs configuration géométriques (chaîne ; triangle équilatéral, triangle isocèle), et cela pour différentes configurations magnétiques.

La structure de l'état fondamental de l'agrégat Co_3 est représentée sur Fig 2.4. Cet agrégat présente une structure géométrique sous forme d'un triangulaire isocèle, avec une énergie de cohésion de 2.28 eV/atome, et des moments magnétiques orientés dans la même direction avec une amplitude totale de $7.00 \mu_B$.

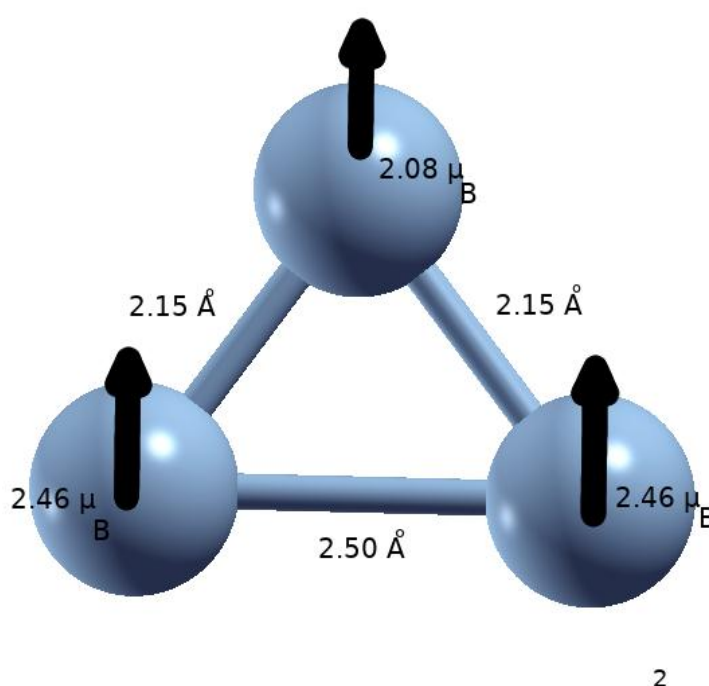


Fig.2.4 : Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Co_3 .

L'agrégat Co_4 :

Au fur et à mesure que la taille de l'agrégat en nombre d'atomes augmente, le nombre de configurations géométriques possibles augmente. Par conséquent, de nombreux calculs ont été réalisés (structures géométriques linéaire, à deux dimensions, et à trois dimension). La structure la plus stable obtenue est représentée sur Fig 2.5.

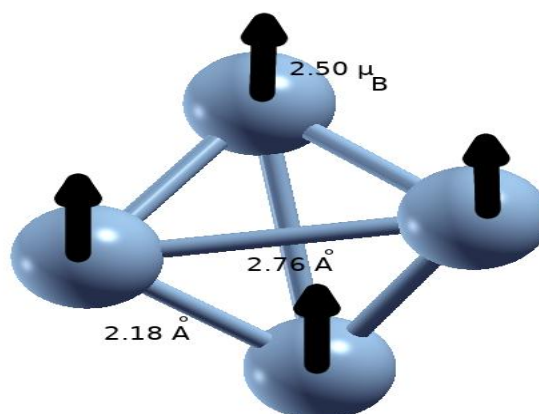


Fig. 2.5 : Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Co_4 .

L'agrégat Co_4 est formée par la superposition orthogonale de deux dimers Co_2 ; l'un au-dessus/au-dessous de l'autre. Cette structure tridimensionnelle est caractérisée par une énergie de cohésion de 2.74 eV/atome, et des moments magnétiques orientés parallèlement les uns aux autres et avec une magnitude totale de $10.00\mu_B$.

L'agrégat Co_5

La structure à l'état fondamentale de l'agrégat Co_5 est représentée sur la Fig. 2.6.

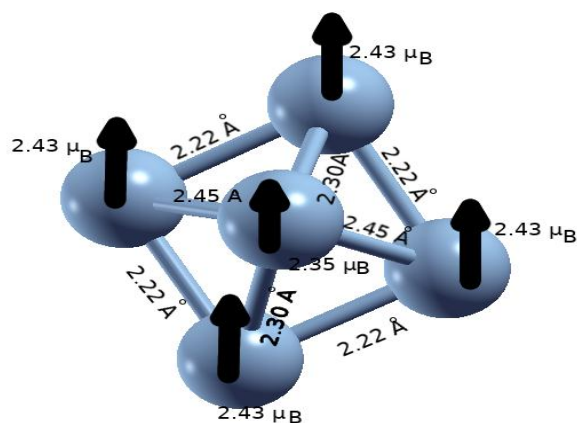


Fig.2 .6 : Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Co_5 .

L'agrégat Co_5 possède une structure géométrique tridimensionnelle. Cette structure est une pyramide dont la base est un losange de coté égale à 2.22 Å. L'atome de cobalt au sommet de la pyramide se place à des distances de 2.30 Å, et 2.45 Å des atomes qui forment la base (voir Fig.2.6).

Les moments magnétiques des cinq atomes qui forment l'agrégat sont orientés parallèlement les uns autres (ordre ferromagnétique), avec une magnitude totale de $12.07 \mu_B$. L'énergie de cohésion de 3.01 eV/atome.

L'agrégat Co_6

Parmi les nombreuses structures obtenues, c'est la structure sous forme d'une bipyramide régulière à base carrée qui est la plus stable. Les quatre atomes de la base se répartissent sur les sommets d'un carré de coté égale à 2.32 Å, et les deux atomes qui occupent les deux sommets de la structure se placent aussi à la même distance des atomes de la base soit 2.32 Å. La structure de l'agrégat Co_6 est représentée sur Fig. 2.7.

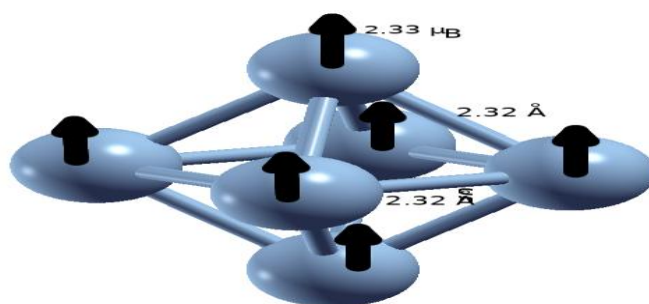


Fig. 2.7 : Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Co_6 .

L'agrégat Co_6 est caractérisé par une énergie de cohésion de 3.39 eV/atome. Les moments magnétiques des six atomes qui composent la structure sont de valeurs égales et orientés dans la même direction (ferromagnétique). Ce qui donne une magnitude totale de $13.98 \mu_B$.

II.3.4 Les petits agrégats binaires de Co_nP

L'agrégat binaire de Co_1P

Pour l'agrégat Co_1P constitué d'un atome de cobalt et d'un atome de phosphore, une seule configuration géométrique est possible (une dimension). Initialement les deux atomes ont été placés à une distance de 2.20 Å, et après plusieurs itérations de dynamique moléculaire ; nous obtenons la structure de l'état fondamental (voir Fig. 2.8)

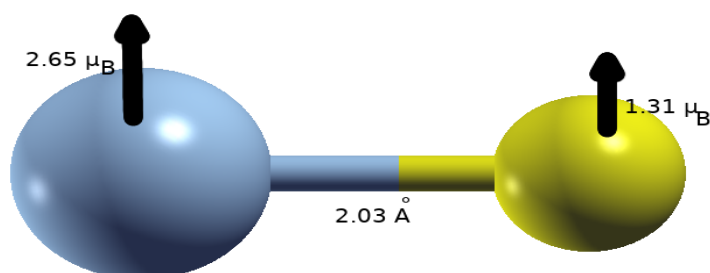


Fig.2.8. Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Co_1P ,

Cet agrégat présente une structure ferromagnétique, et les moments magnétiques respectifs des atomes de cobalt et de phosphore sont $2.65 \mu_B$ et $1.31 \mu_B$, soit un moment magnétique total de $3.96 \mu_B$. L'énergie de cohésion de cette structure est de 1.77 eV par atome.

L'agrégat binaire de Co_2P

Deux types de structures géométrique sont possibles (linéaire ou plane), avec différents arrangements des atomes, et différentes configurations magnétique. Parmi toutes ces structures, la plus stable (état fondamental) est celle représentée sur Fig.2.9.

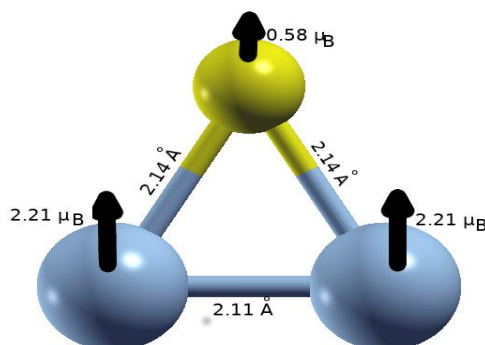


Fig 2.9 : Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Co_2P .

A l'état fondamental, l'agrégat Co_2P se présente sous la forme d'un triangle isocèle ; ou l'atome de phosphore occupe le haut sommet en se positionnant à 2.25 \AA des deux atomes de cobalt de la base. Les moments magnétiques sont orientés parallèlement, Avec un moment magnétique de $2.21 \mu_B$ pour chaque atome de cobalt et un moment magnétique de $0.58 \mu_B$ pour l'atome de phosphore, nous obtenons un moment magnétique total de $5.00 \mu_B$. L'énergie de cohésion de l'agrégat Co_2P est de 2.77 eV par atome

L'agrégat Co₃P

Parmi les différentes structures géométriques, les différents arrangements atomiques, et les différentes configurations magnétiques, la structure la plus stable (état fondamental) est celle représentée sur Fig. 2.10.

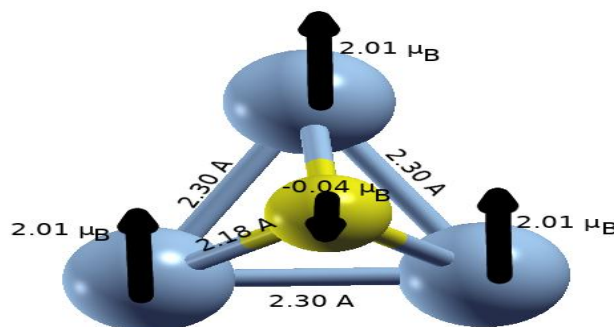


Fig 2.10: Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Co₃P.

A l'état fondamental ; l'agrégat Co₃P possède une structure géométrique pyramidale, dont la base est constituée par trois atomes de cobalt et présente une forme triangulaire régulière. Les atomes de la base se répartissent sur les sommets du triangle régulier de côté égal à 2.30Å. Quant à l'atome de phosphore il se place au sommet supérieur de la pyramide à une distance de 2.18 Å de chacun des atomes de la base.

L'énergie de cohésion de cette structure est 3.24 eV par atome. Le moment magnétique de l'atome de phosphore s'oriente dans la direction opposée à celle des moments magnétiques des atomes de cobalt et avec une faible magnitude de $-0.04 \mu_B$. Les moments magnétiques des atomes de cobalt sont parallèles avec une magnitude de $2.01 \mu_B$ par atome. Le moment magnétique total est de $5.99 \mu_B$.

L'agrégat binaire de Co₄P

L'agrégat Co₄P est constitué par quatre atomes de cobalt et un atome de phosphore, et il présente une structure géométrique pyramidale à base rectangulaire. Les quatre atomes de cobalt forment la base, et l'atome de phosphore se positionne au sommet de la pyramide Fig 2.11.

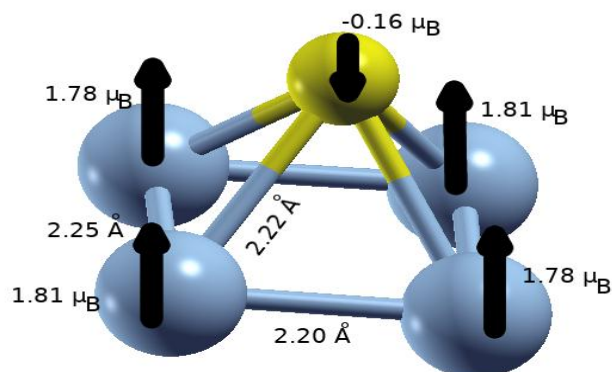


Fig 2.11 : Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Co_4P .

Le moment magnétique de l'atome de phosphore s'oriente dans la direction opposée aux moments magnétique des atomes de cobalt. La magnitude du moment magnétique total est de $7.01 \mu_B$. L'énergie de cohésion de l'agrégat Co_4P est de 3.36 eV par atome.

L'agrégat binaire de Co_5P

Les cinq atomes de cobalt forment une pyramide régulière de coté égale à 2.35 \AA . L'atome de phosphore se place à l'extérieur de la pyramide pour former une bipyramide Fig. 2.12.

Cette structure est caractérisée par une énergie de cohésion de 3.39 eV par atome. Les moments magnétiques des atomes de cobalt sont orientés dans la même direction avec une magnitude de $1.61 \mu_B$ pour chaque atome, tandis que le moment magnétique de l'atome de phosphore s'oriente dans la direction opposée avec une magnitude de $-0.17 \mu_B$. Par conséquent ; le moment magnétique total est de $7.99 \mu_B$.

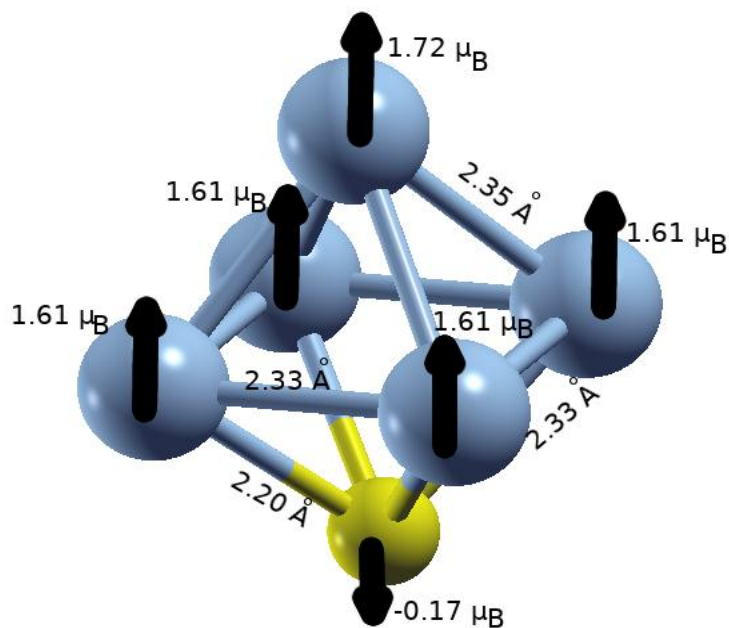


Fig 2.12: Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Co_5P .

Agrégat binaire de Co_6P

Cet agrégat est caractérisé par une énergie de cohésion de 3.51 eV/atome et un moment magnétique totale $10.70 \mu_B$. Les six atomes de cobalt ont des moments magnétiques parallèles avec des magnitudes égales à $1.71 \mu_B$, tandis que le moment magnétique de l'atome de phosphore s'oriente dans la direction opposée avec une faible magnitude de $-0.02 \mu_B$, Ce qui donne un moment magnétique totale de $10.70 \mu_B$.

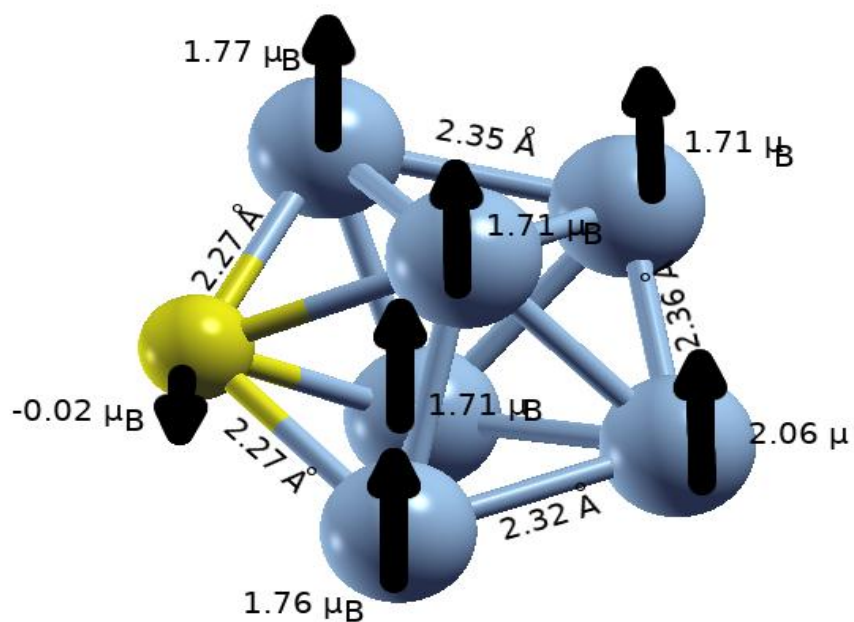


Fig.2.13 : Structure géométrique et magnétique de l'agrégat binaire Co₆P.

La structure de l'agrégat Co₆P est représentée sur Fig 2.13 ; montre que l'atome de phosphore se place à l'extérieur de la structure.

II.4 Résultats et discussion

L'énergie de cohésion des agrégats de cobalts dont la taille varie de deux à six atomes augmente avec la taille de l'agrégat. L'ajout de l'atome de phosphore a pour effet d'accroître cette énergie, donc les agrégats deviennent encore plus stables après cet ajout. L'atome de phosphore améliore la stabilité des agrégats de cobalt (voir Fig. 2.14).

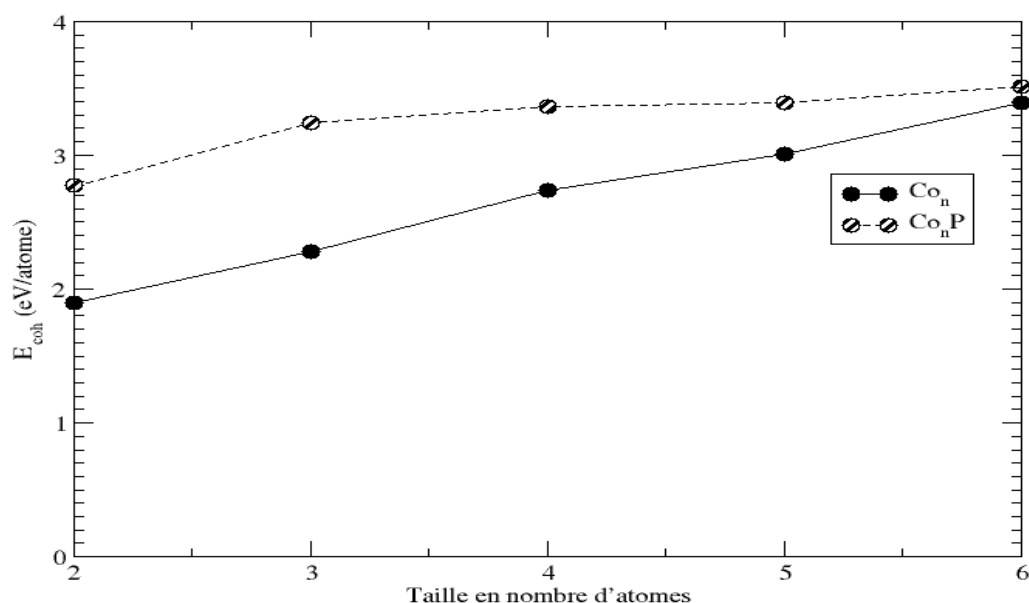


Fig.2.14: *Energie de cohésion en fonction de la taille de l'agrégat en nombre d'atome.*

Comme le montre Fig.2.15, la magnitude du moment magnétique total des agrégats de cobalt augmente avec la taille de l'agrégat. Ceci s'explique par l'orientation parallèle et dans le même sens des moments magnétiques des atomes de cobalt. L'ajout d'un atome de phosphore fait diminuer la magnitude du moment magnétique total, ce c'est est dû à deux effets. Premièrement, le moment magnétique de l'atome de phosphore s'oriente dans la direction opposée à celle des moments magnétiques des atomes de cobalt (sauf dans le cas de l'agrégat Co_2P). Deuxièmement, les recouvrements électroniques dus aux liaisons qui se forment entre l'atome de phosphore et les atomes de cobalt, ceci fait diminuer la magnitude du moment magnétique des atomes de cobalts. C'est ce deuxième effet qui est dominant car la magnitude du moment magnétique du phosphore reste faible.

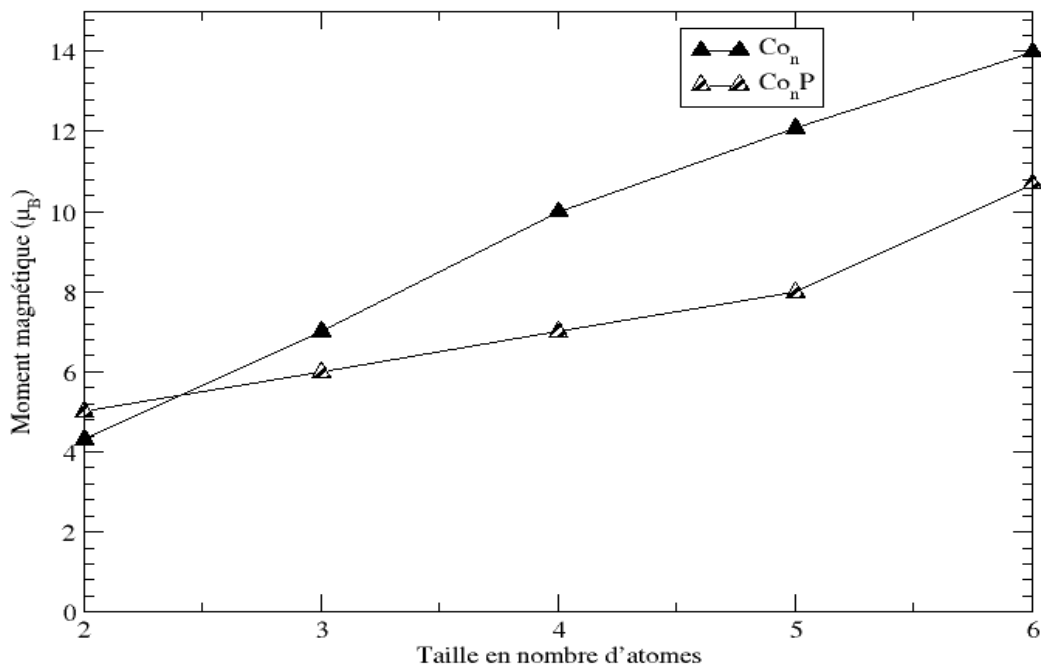


Fig.2.15: *Magnitude du moment magnétique total en fonction de la taille de l'agrégat en nombre d'atome.*

L'atome de phosphore ne se superpose pas directement à l'agrégat de cobalt ; mais il modifie qualitativement la structure géométrique des agrégats de cobalt. Comme, il modifie qualitativement ces structures, du moment que les distances entre les atomes de cobalt sont modifiés de manière significative.

Conclusion générale

Les agrégats de métaux de transition de la couche 3d ont reçu une attention particulière, en raison de leurs applications potentielles dans le stockage à haute densité et la catalyse. Bien que l'icosaèdre a été désigné comme structure de l'état fondamental du Co_{13} [54], une structure bi planaire s'est récemment révélée plus stable [55]. Cela suscite un grand intérêt, et relance l'exploration des structures non compactes des agrégats de métaux de transition [55-59]. Il est évident que des études systématiques des caractéristiques structurales et des modes de croissance des agrégats de cobalt sont nécessaires pour clarifier diverses questions.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés géométriques et magnétiques des petits agrégats de cobalt Co_n ($n=1,\dots,6$) dans un premier temps, puis celles des petits agrégats binaires Co_nP ($n=1,\dots,6$). Pour réaliser cet objectif, nous avons utilisé le code de calcul SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et intègre la méthode des pseudopotentiels.

Pour décrire l'échange et corrélation ; nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA), avec la paramétrisation PBEJsJrLO [59-60]. Les pseudopotentiels ont été générés selon le schéma De Trouiller-Martins [61].

Nos calculs montrent que ces agrégats ont des structures qui dépendent de la taille en nombre d'atomes, et qui ne correspondent pas à une croissance par ajout d'atome. L'énergie de cohésion des agrégats de cobalt (Co_n) augmente avec leurs tailles, et il en est de même pour la magnitude du moment magnétique total. A noter que les moments magnétiques des atomes de cobalt s'orientent dans la même direction, et dans le même sens. Les agrégats de cobalt ont une structure ferromagnétique.

L'atome de phosphore ne se superpose pas directement à l'agrégat de cobalt ; mais il modifie qualitativement la structure géométrique des agrégats de cobalt. Comme, il modifie quantitativement ces structures, du moment que les distances entre les atomes de cobalt sont modifiés de manière significative. La présence de l'atome de phosphore fait diminuer la

magnitude du moment magnétique total, ce qui est essentiellement dû aux recouvrements électroniques des liaisons qui se forment entre l'atome de phosphore et les atomes de cobalt.

Ce travail a été réalisé dans des circonstances particulière, voir exceptionnelles dans l'ère moderne. En effet, l'apparition de la pandémie du covid-19 nous a fortement perturbé, et nous a bloqué l'accès aux matériels informatique du département de physique. Par conséquent ; nous avons limité cet étude à une taille de sept atomes (du Co_1P jusqu'au Co_6P).

Ce travail nous a permis de nous initier aux méthodes ab initio de calculs des structures électroniques et de nous familiariser avec les méthodes de 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 comme. Il est intéressant de poursuivre ce travail et d'étudier des agrégats de plus grande taille.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79, 361-489 (1926).
- [2] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge philos : Soc* 24, 89-426 (1928).
- [4] W. Pauli, *Phys. Rev.* 58, 719 (1940).
- [5] V. Z. Fock, *Phys. Rev.* 61, 126 (1930).
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1930).
- [7] E. P. Wigner, *trans. Faraday. Soc.* 34, 678 (1938).
- [8] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542 (1928).
- [9] E. Z. Fermi, *Phys. Rev.* 48, 73 (1928).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* B136, 864 (1964).
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* A140, 1133(1965).
- [12] J. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [13] L. Hedin, B.I. Lundqvist. *J. Phys. C*4, 2064 (1971).
- [14] U. Van Barth, L. Hedin. *J. Phys. C*5, 1629 (1972).
- [15] J. F. Janak. *Phys. Rev. B*16, 255 (1977).
- [16] D. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett* 45, 4264 (1980).
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *J. Can. Phys. Rev.* 58, 1200(1980).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke and M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396(1997).
- [19] D. C. Langreth and J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*21, 5469 (1980).
- [20] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981).
- [21] C. D. Huand , D. C. Langreth. *Phys. Scr.* 32, 391 (1985).
- [22] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*33, 8822 (1986).
- [23] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*33, 8800 (1986).
- [24] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [25] J. P. Perdew, Y. Wang and K. Burke, *Phys. Rev. B*57, 16533 (1996).
- [26] T. Asada and K. Terakura, *Phys. Rev. B*46, 13599 (1992).
- [27] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B*40, 1997(1989).
- [28] V. Ozolinš and M. Kûrling, *Phys. Rev. B*48, 18304 (1993).
- [29] E. R. Davidson and D. Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev*, 86(4) : 681-696, 1986. 44, 45, 46.
- [30] V. Heine, The pseudopotential concept, in H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull,

- eds., solid state physics vol. 24 (Academic press, New York) 1-36 (1970).
- [31] U. Von Barth and C. D. Gelatt, Validity of the frozen-core approximation and Pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Phys. Rev. B* 21, 2222-2228 (1980).
- [32] W. E. Pickett. pseudopotential methods in condensed matter applications, computer physics report 9, 115-198(1989).
- [33] S. BENAMARA, Mém. Magister. UMMTO (2008)
- [34] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [35] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [36] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter. *Phys. rev. B* 54, 1703 (1996).
- [37] C. Hatwigsen, S. Goedecker and J. Hutter. *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).
- [38] S. G. Louie, S. Froyen and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 26, 1738 (1982).
- [39] R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471 (1985).
- [40] D. Max et Hutter, In *Modern Methods and Algorithms of Quantum chemistry Proceeding*, (Forschungszentrum Jülich, NIC series Volume 1, 2000).
- [41] M. P. Teter, M. C. Payne and D. C. Allan, *Phys. Rev. B* 40, 12255-12263 (1989).
- [42] I. Stich, R. Car, M. Parrinello and S. Boroni, *Phys. Rev. B* 39, 4997-5004 (1989).
- [43] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing and A. Kaldor, *Phys. Rev. B* 32, 7290 (1983).
- [44] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 74, 651 (1981).
- [45] W. C. Wiley and I. H. Melazen, *Rev. Sci. Instrum.* 26, 1150 (1951).
- [46] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* 53, R 10441 (1996).
- [47] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum chem.* 65, 453 (1997)
- [48] P. Ordejón, D. A. Drabold, R. M. Martin and M. P. Grumbach, *Phys. Rev. B* 51, 1456 (1995).
- [49] P. Ordejón, *Comp. Mat Science* 12, 157 (1998).
- [50] O. F. Sankey and D. J. Nicklewski, *Phys. Rev. B* 40, 3979 (1989).
- [51] E. G. Moroni, G. Kresse, J. Hafner, and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 56, 15629 (1997).
- [52] C. D. Dond and X.G. Gong, *Phys. Rev. B* 78 ; 020409 (R) (2008).
- [53] K. LADJI, PFE. Master, Dép. Physique, Univ-Bouira (2019).
- [54] F. Aguilera-Granja, J. M. Montejano-Carrizalez, and R. A. Guirado-López, *Phys. Rev. B* 73, 115422 (2006).
- [55] Y. C. Bae, H. Osanai, V. Kumar, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 70, 195413 (2004).

- [56] Y. C. Bae, V. Kumar, H. Osanai, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 72, 125427 (2005).
- [57] L. L. Wang and D. D. Johnson, *Phys. Rev. B* 75, 235405 (2007).
- [58] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [59] L. S. Pedroza, A. J. R. da Silva, and K. Kapelle, *Phys. Rev. B* 79 ; 201106 (R) (2009).
- [60] M. M. Odashima, K. Kapelle, and S. B. Trickey, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 798 (2009).
- [61] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 42, 1993 (1991)

Résumé

Dans ce travail, nous avons intéressé à l'étude des propriétés géométriques et magnétiques des petits agrégats de cobalt Co_n ($n=1,\dots,6$), et ainsi des petits agrégats binaires Co_nP ($n=1,\dots,6$) de raison de déterminer les propriétés géométrique des agrégats de cobalt Co_n puis des agrégats binaires cobalt Phosphore Co_nP , cette étude a été réalisé dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) , et les pseudo-potentiels, pour réaliser cet objectif, nous avons utilisé le code de calcul SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*).

Dans la première partie, nous avons exposé des outilles théoriques, des méthodes de calculs, des structures électroniques, et la théorie de la fonctionnelle de la densité. La seconde partie, nous avons consacré à la description de la méthode expérimentale d'élaboration des agrégats de Cobalt, et Cobalt Phosphore dont la taille varie de deux à six atomes, pour décrire leurs structures géométriques d'équilibres, et de calculer leurs énergies de cohésion et déterminer leurs propriétés magnétiques.

Abstract:

In this work, we were interested in the study of the geometric and magnetic properties of small aggregates of cobalt Co_n ($n = 1, \dots, 6$), and small binary aggregates Co_nP ($n = 1, \dots, 6$) of reason to determine the geometric properties of cobalt Co_n aggregates, and then binary cobalt Phosphorus Co_nP aggregates, this study summer realize out within the framework of the density functional theory (DFT), combined with the generalized gradient approximation (GGA) , and pseudo-potentials, to achieve this goal, we used the SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*) computer code.

In the first part, we exposed the theoretical tools of the calculation methods of electronic structures, and the density functional theory. The second part, we devoted to the description of the experimental method of elaboration of the aggregates of Cobalt and Cobalt Phosphorus whose size varies from two to six atoms, to describe their geometric structures equilibrist, and to calculate their cohesion energies and determine their magnetic properties.

المخلص

في هذا العمل، اهتمنا بدراسة الخصائص الهندسية والمغناطيسية لمجموعات صغيرة من الكوبالت التي تتراوح من (1-6) ذرات، وبالتالي للجزيئات الصغيرة Co_nP المركبة من ذرة فوسفور و عدد من ذرات الكوبالت التي تتراوح بين (1 - 6) ذرات، من أجل تحديد الخصائص الهندسية لمجموعات الكوبالت Co_n ، ثم مركبات الثنائية الكوبالت الفوسفور Co_nP ، أجريت هذه الدراسة في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) جنبًا إلى جنب مع تقريب التدرج المعمم (GGA)، لتحقيق هذا الهدف، استخدمنا كود الكمبيوتر SIESTA (المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية بآلاف الذرات).

عرضنا في الجزء الأول، الأدوات النظرية لحساب الهياكل الإلكترونية، ونظرية الكثافة الوظيفية. الفصل الثاني خصصنا لوصف الطريقة التجريبية لتوضيح مركب الكوبالت والفوسفور الكوبالت التي يتراوح عددها من ذرتين إلى ست ذرات، لوصف الهياكل الهندسية للتوازن، ولحساب طاقات التماسك. و تحديد خصائصها المغناطيسية.