



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



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER EN PHYSIQUE

OPTION

Physique des Matériaux et Nanomatériaux

THEME

Les propriétés géométriques et magnétiques des agrégats de fer (Fe_n) en
fonction de leur taille ($n=1-15$)

Présenté par : **M^{elle} BOUCHERIGUENE Hayat**

Devant le jury :

Président :	M. KHELFAN Hocine	université de Bouira
Rapporteur :	M. BENAMARA Salem	université de Bouira
Examineurs :	M. ZIRERGUI Djamel	université de Bouira
	M. BOUCHERAB Malika	université de Bouira

Remerciement

*Au terme de ce travail, je remercie DIEU pour m'avoir
donner la volonté et le courage pour terminer ce modeste travail*

*Je tiens particulièrement à remercier Mr B. Benamara salem,
mon directeur de mémoire, d'avoir accepté d'encadrer le travail
présenté dans ce mémoire, qu'il trouve ma profonde gratitude pour
les encouragements, les précieux conseils et sa disponibilité*

*J'exprime mes sincères remerciements a les personnes qui je
trouvé dans les moments difficile Mr : D.M, Mr : A.S, Mr : B.F.*



Dédicaces **Dédicaces**

Je dédie ce mémoire :

- A la mémoire de mon grand père*
- A la personne la plus douce qui puisse existe sur la terre , a la source de tous mes bonheurs et réussites , à maman, à maman, à maman , mon papa et ma grande mère*
- A Mes chers frères et sœurs : MEDJID, MANSOUR, JUGURTHA, MOUMOUH, YAMINA, KARIMA, HAKIMA et mon adorable petite princesse : LYCIA.*
- A ma cousine FATIHA et mes oncles.*
- A toute la famille BOUCHERIGUENE.*
- A tous mes collègues de département surtout les étudiants de la section physique et chimie.*
- A tous mes enseignants.*

HAYAT



Table des matières

Table des matières.....	i
Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1 : Les Outils Théoriques	
1 Les outils théoriques.....	3
1.1 Introduction.....	3
1.2 L'équation de Schrödinger.....	3
1.3 Les approximations fondamentales.....	4
1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	4
1.3.2 Approximation de Hartree.....	4
1.3.3 Approximation de Hartree-Fock.....	5
1.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode $X\alpha$).....	7
1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	7
1.4.1 Approche de Thomas et Fermi.....	8
1.4.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	8
1.4.3 Les équations de Kohn et Sham.....	9
1.4.4 Les approximations de la DFT.....	10
1.4.4.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	10
1.4.4.2 Approximations de gradient généralisé (GGA).....	12
1.4.5 Mise en œuvre de la DFT.....	13
1.5 Les bases de projection.....	13
1.5.1 Base d'ondes planes.....	14
1.5.2 Les bases d'orbitales atomiques (LCAO).....	15
CHAPITRE 2 : Pseudo-potentiels et code de calcul : SIESTA	
2.1 Les pseudo-potentiels.....	18
2.2 Les pseudo-potentiels à norme conservée.....	19
2.2.1 Méthode de Kerker.....	21
2.2.2 Méthode de Troullier-Martins.....	23
2.2.3 Correction non linéaire de cœur.....	24
2.2.4 La séparation de Kleinman –Bylander.....	25
2.2.5 Dynamique moléculaire.....	26
2.3 Les algorithmes d'ordre N et d'ordre N^3.....	28
2.3.1 Code SIESTA.....	29
CHAPITRE 03 : Les amas de Fen (n=1...15)	
3-Les amas de Fe_n (n=1,...,15).....	34
3.1 Introduction.....	34

3.2 Pseudo-potentiel et base associée au fer.....	34
3.2.1 Pseudo-potentiel du Fe.....	35
3.2.2 Base associée au Fer.....	35
3.3 Les agrégats de Fe _n (n=2-15).....	39
3.3.1 L'agrégat Fe ₂	39
3.3.2 L'agrégat Fe ₃	40
3.3.3 L'agrégat Fe ₄	40
3.3.4 L'agrégat Fe ₅	41
3.3.5 L'agrégat Fe ₆	41
3.3.6 L'agrégat Fe ₇	42
3.3.7 L'agrégat Fe ₈	42
3.3.8 L'agrégat Fe ₉	43
3.3.9 L'agrégat Fe ₁₀	43
3.3.10 L'agrégat Fe ₁₁	44
3.3.11 L'agrégat Fe ₁₂	45
3.3.12 L'agrégat Fe ₁₃	45
3.3.13 L'agrégat Fe ₁₄	46
3.3.14 L'agrégat Fe ₁₅	46
3.4. Discussion des résultats.....	47
Conclusion générale.....	51
Résumé	
Liste des figures	
Bibliographe	

Introduction générale :

La nanotechnologie qui est la recherche, le développement et la commercialisation de matériaux et de dispositifs à l'échelle du milliardième de mètre, constitue un enjeu majeur pour l'industrie du futur et ouvre de nouveaux horizons dans pratiquement tous les secteurs de l'économie, allant des sciences des matériaux à la biomédecine, en passant par les technologies de l'information et des communications.

Le domaine des nanotechnologies suscite un intérêt particulier et on assiste depuis plusieurs années à une forte augmentation des financements dans ce domaine en général et dans celui des nanomatériaux en particulier notamment aux états unis.

Les nanomatériaux sont des matériaux composés de nanostructures, ou agrégats dont la taille peut aller de quelques atomes à quelques milliers d'atomes.

Leurs propriétés sont distinctes à la fois de celles de la matière condensée macroscopique (état massif) et de celles des gaz atomiques ou moléculaires.

Ces dernières années l'augmentation de la puissance et de la capacité des ordinateurs combinée à l'important travail des théoriciens, permettent aujourd'hui d'étudier les propriétés des matériaux et d'améliorer leurs performances ; mais aussi de simuler de nouveaux matériaux et prédire leurs propriétés (géométriques, magnétiques, optique, ...), par des méthodes de simulation numérique puissantes dites de premiers principes ou *ab initio*, tout en s'affranchissant de l'approche expérimentale trop coûteuse.

Les matériaux de transition présentent des propriétés structurales et magnétiques remarquables, ils font l'objet d'un intérêt particulier et sans cesse croissant et de nombreuses études aussi bien théoriques qu'expérimentales leurs sont consacrées. Le fer est l'un de ces éléments, sa configuration électronique à moitié pleine lui procure un moment magnétique atomique élevé de $6.00 \mu_B$. En volume, ce matériau présente une configuration ferromagnétique stable et une solution métastable appelée "densité d'onde de spin" avec une structure géométrique cubique centrée.

L'important développement qu'ont connu les techniques expérimentales depuis le début des années quatre-vingt montre que les systèmes de basse dimensionnalité présentent des propriétés magnétiques et structurales différentes de celles de l'état massif.

Dans ce présent mémoire, nous nous sommes intéressés aux calculs des structures géométriques et magnétiques des agrégats de fer (Fe) en fonction de leur taille (Fe_n) avec n varie de 1 à 15. Pour réaliser ces calculs, nous avons utilisé le code de calcul *ab initio* SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), basé sur la méthode des pseudo-potentiels et développé dans le cadre d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO). Nous avons décrit les effets d'échange et corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Introduction générale

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons exposé les outils théoriques sur lesquels sont basées les méthodes théoriques de calculs des structures électroniques en générale. Nous avons commencé par discuter des différentes approximations ainsi que les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et nous terminerons par définir les principales bases de projection qui sont utilisées dans les codes de calcul.

Le second chapitre est consacré à la méthode LCAO combinée à des pseudo-potentiels *ab-initio*. Notre intérêt, c'est porté sur les pseudo-potentiels à norme conservée et aux étapes à suivre pour générer des pseudo-potentiels suivant le schéma de Troullier-Martins [N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 42, 1993 (1991)]. A la fin de ce chapitre nous parlerons du dynamique moléculaire *ab initio*, nous discuterons du code de calcul SIESTA et comment générer une base de pseudo-orbitales atomiques (PAO's).

Le dernier chapitre est consacré aux calculs des structures géométriques et magnétiques des agrégats de fer. Avant de lancer les calculs, nous avons montré comment nous sommes arrivés à générer et optimiser les pseudo-potentiels et les bases pour le fer. Comme nous avons exposé et discuté nos résultats.

Chapitre N°1

Les outils théoriques

Les Outils Théoriques

1.1 Introduction :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ce qui revient à résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à $N_e + N_N$ particules. Et la résolution analytique et rigoureuse de cette équation est impossible. D'où le recourt aux méthodes d'approximation.

Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structures électroniques des matériaux. La réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

1.2 L'équation de Schrödinger :

Les propriétés physiques des matériaux sont fortement liées aux comportements des électrons les constituant. Une description théorique rigoureuse de tout système microscopique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1].

$$H\Psi(r_i, R_I) = E\Psi(r_i, R_I) \quad (1.1)$$

où r_i et R_I sont respectivement les position dans l'espaces des électrons et des noyaux.

H est l'hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

1.3 Les approximations fondamentales

1.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer :

La première approximation que nous pouvons faire a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer [2] en 1927 ; permet de la simplifier l'équation (1.1). Pour cela ils ont proposé que l'on peut découper le mouvement des noyaux et des électrons. En effet, la masse du noyau est beaucoup plus importante que celle d'un électron, la vitesse de déplacement de l'électron est par conséquent largement plus élevée que celle du noyau : c'est comme si les noyaux étaient immobiles par rapport aux électrons.

Le Hamiltonien du système est écrit comme la somme du Hamiltonien électronique et de celui des noyaux.

$$H = H_e + H_N \quad (1.3)$$

ou H_e et H_N désignent respectivement les Hamiltoniens électronique et nucléaire. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.4)$$

$$H_N = -\sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1.5)$$

1.3.2 Approximation de Hartree :

Cette approximation [3], dite de champ moyen, permet de ramener le problème d'interaction à N -corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par le reste des électrons. Mathématiquement, on parle de séparation des variables électronique. Dans ce cas, la fonction d'onde totale $\psi(\vec{r})$ est écrite sous forme d'un produit direct des fonctions d'ondes à un électron $\psi_i(\vec{r}_i)$:

$$\psi (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i^n \psi_i(\vec{r}_i) . \quad (1.6)$$

Dans cette approximation, l'Hamiltonien global H_e s'écrit comme une somme des Hamiltoniens monoélectroniques. Et l'équation de Schrodinger à un électron s'écrit sous la forme :

$$\{-\nabla^2 + U_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r})\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (1.7)$$

Ou

$$U_i(\vec{r}) = \sum_I \frac{2Z}{|\vec{r}-\vec{R}_I|} \quad (1.8)$$

et

$$V_i(\vec{r}) = \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (1.9)$$

avec

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (1.10)$$

Le potentiel $U_i(\vec{r})$ est celui produit par tous les noyaux et $V_i(\vec{r})$ est le potentiel moyen produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree et $\rho(\vec{r})$ représente la densité électronique.

Pour résoudre l'équation mono-électronique, il faut connaître la forme de $V_i(\vec{r})$ qui, à son tour, nécessite la connaissance de la densité $\rho(\vec{r})$, elle-même calculée à partir des solutions que nous cherchons. Il n'existe aucune méthode directe permettant de trouver simultanément et le potentiel et la densité de charge. On fait alors appel au calcul auto-cohérent très populaire dans la résolution des problèmes non-linéaires en analyse numérique. Pour ce faire, on se donne des fonctions d'onde mono-électroniques arbitraires et on calcule le potentiel $V_i(\vec{r})$. On peut alors résoudre l'équation de Hartree pour déterminer de nouvelles fonctions d'ondes de sortie. Ce cycle est plongé jusqu'à ce que lors grandeurs de sortie et d'entrée soient égales à une précision près, fixée préalablement.

La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité. En effet, les électrons sont des particules identiques indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli [4]. De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons.

1.3.3 Approximation de Hartree-Fock :

Pour remédier aux carences de l'approximation de Hartree-Fock [5] proposa de construire la fonction d'onde du système électronique en tenant compte du principe de Pauli.

Dans Cette nouvelle approximation connue sous le nom de l'approximation de Hartree-Fock et propose d'écrire la fonction d'onde totale du système électronique non pas comme un produit directe des fonctions d'onde mono-électronique, mais sous forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (1.11)$$

Ou \vec{r} et $\vec{\sigma}$ sont les variable d'espace et de spin respectivement.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i . on se ramène ainsi à une équation d'onde monoélectronique qui est une généralisation de l'équation de Hertree :

$$[-\Delta^2 + U_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) + V_x(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.12)$$

Ou $V_x(\vec{r})$ est le terme de Fock[6] défini par son action sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (1.13)$$

Ce potentiel est nul pour des électrons de spins antiparallèles alors que $U_i(\vec{r})$ et $V_i(\vec{r})$ sont les mêmes que ceux qui apparaissent dans l'équation de Hartree (1.7).

On voit alors apparaitre un terme supplémentaire d'origine purement quantique, appelé terme d'échange. C'est un opérateur intégrale non-local. Les équation de Hertree-Fock sont, de ce fait, très difficiles à résoudre notamment pour les systèmes contenant un grande nombre d'électrons.

Le terme d'échange de Fock apparait du fait que les électrons sont des fermions et par conséquent obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Si on considère un système à deux électrons uniquement, on trouvera que le terme d'échange est responsable de la séparation en énergie entre l'état sigulet et l'état triplet de la fonction d'onde à deux électrons : on voit alors que l'échange est une interaction magnétique effective entre spins, qui émerge à partir d'une interaction purement électrostatique. Par ailleurs, un calcul perturbatif de l'énergie du système électronique ou l'interaction électron-électron est considéré comme perturbation permet de voir que les termes de Hartree et de Hartree-Fock sont les termes de l'ordre le plus bas. C'est dire que l'énergie obtenue à

partir de l'approximation de Hartree-Fock n'est pas exacte. Tous les termes d'ordre supérieurs dans le calcul perturbatif donnent alors une contribution à l'énergie qu'on appelle énergie de corrélation. On peut également définir cette dernière comme étant la différence entre l'énergie totale exacte et celle donnée par l'approximation de Hartree-Fock. L'énergie de corrélation étant inconnue, elle sera paramétrisée dans la théorie de la fonctionnelle de densité dont nous aborderons par la suite.

1.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α) :

Pour franchir l'obstacle inhérent du caractère non local du potentiel d'échange et résoudre les équations de Hartree-Fock (HF), Slater [6] proposa d'écrire le potentiel d'échange V_x pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\vec{r})$, sous la forme locale suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -\alpha \left[\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right]^{1/3} \quad (1.13)$$

ou α est un paramètre sans dimension.

Cette méthode est connue sous le nom de la méthode X_α . La forme simple et locale du potentiel d'échange, permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables. Mais ce choix intuitif conduit à des résultats qui qualitativement sont acceptables mais quantitativement, ils ne sont pas toujours corrects.

La méthode X_α ignore les corrélations électroniques, car en réalité les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Car 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_{cor} . Cette énergie notée E_{xc} est la différence entre l'énergie totale exacte E_{ex} et l'énergie totale de Hartree E_H :

$$E_{xc} = E_x + E_{cor}. \quad (1.14)$$

$$E_{ex} = E_H + E_{xc}. \quad (1.15)$$

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Kohn et Sham, la quantité variationnelle n'est plus la fonction d'onde comme

dans le cas de la méthode HFS mais plutôt une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cette idée est apparue avec les premiers travaux de Thomas [8] et Fermi [9] où l'on a montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique. Elle a été généralisée pour tout système électronique par Hohenberg et Kohn [10] et mise en pratique par Kohn et Sham [11].

1.4.1 Approche de Thomas et Fermi :

Peu après l'article originale de Schrödinger, Thomas[8] et Fermi[9] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. la méthode de Thomas-fermi fait l'hypothèse que les mouvement des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres

$$E_{TF} = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{3}{2}} \int d\vec{r} \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.16)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, de densité $\rho(\mathbf{r})$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron. E_{TF} ne contient aucun terme d'échange et de corrélation. On obtient la densité de l'état fondamental en faisant varier $E_{TF}[\rho, V]$ sous la condition que le nombre totale d'électrons reste constant.

1.4.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* formulés en 1964 [10] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par *Thomas* et *Fermi* à la fin des années 30.

Première théorème (HK 1) :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [10]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T+U+V=\sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (1.17)$$

Deuxième théorème (HK 2) :

Dans le deuxième théorème, *Hohenberg* et *Kohn* ont montrées que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$ indépendante du potentiel extérieur . Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho]=\langle\Phi|T+U|\Phi\rangle$

Alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$.

1.4.3 Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et *Sham* [11] ont introduit des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de *Hohenberg* et *Kohn* a fin de calculer l'énergie cinétique d'une manière rigoureuse. La formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamental est donnée par :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \vec{dr} \vec{dr}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.18)$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange et corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \iint \vec{dr} \vec{dr}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.19)$$

On a :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \vec{dr}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (1.20)$$

On posera :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \vec{dr}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (1.21)$$

Le Système polyélectronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , est remplacé par un système effectif sans interaction dans un champ effectif.

V_{eff} et l'équation (1.20) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (1.22)$$

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 :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.23)$$

Avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.24)$$

Les équations de Kohn et Sham généralisées aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisés (*up*, *down*), s'écrivent sous la forme suivante :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \quad (1.25)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (1.26)$$

ou $\rho^{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$ représentent respectivement les densités des électrons de spin *up* et de spin *down*.

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N_e électrons en interaction, si la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$ ou la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ sont connues. Il faut proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

1.4.4 Les approximations de la DFT :

1.4.4.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale **LDA** (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de **LDA** rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [8,9].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (1.27)$$

Où n est constante

Dans un système inhomogène, avec $n = n(r)$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (1.28)$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_s^{LDA}[n(r)] = \int d^3r T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (1.29)$$

Avec l'approximation $T_s[n] \approx T_s^{LDA}[n(r)]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_s en termes d'orbitales donné par les équations de *Kohn-Sham*, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement les résultats d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $n = \text{constante}$ par $n(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)] n(r) dr \quad (1.30)$$

Où $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ est l'énergie d'échange par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique. On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que

dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalant, voir meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

Il existe différentes expressions du potentiel d'échange et corrélation d'un gaz d'électrons homogène, qui peuvent être utilisées en LDA et LSDA. Les plus fréquentes sont les paramétrisations de Hedin et Lundqvist [12], Van Barth et Hedin [13], Janack [14], Ceperly et Alder [15] ainsi que les paramétrisations de Perdew et Zunger [16], Vosko, Wilk et Nusair [17]. La LDA (LSDA) est une approximation *ab initio*, très pratique dans les calculs numériques comparée à la méthode Hartree fock. Elle donne des résultats exacts pour des systèmes dont la densité varie lentement. Mais cette approximation surestime les énergies de liaison des molécules, donc raccourcit les distances de liaison. Comme elle sous-estime les barrières de potentiel (*gaps*) dans les semi conducteurs et les isolants. Elle prédit une structure cfc plus stable pour le fer alors que c'est la structure bcc qui est la plus stable à température ambiante [18, 19].

1.4.4.2 Approximations de gradient généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}n(r)$.

C'est l'approximation du gradient généralisé **GGA** (**Generalised Gradient Approximation**). De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation (1.31):

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r)) \quad (1.31)$$

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et s'avère plus efficace dans de nombreux cas, en effet la GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies d'activations des réactions chimiques [20 – 22]. Elle est de plus, mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules [23, 24] et des solides [25 – 27]. De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation tel que : Langret et Perdew [28], Langret et Mehl [29], Huand et Langret [30], Perdew [31], Perdew et Wang [32], Becke [33], Perdew, Wang et Becke [34] et Perdew, Burk et Ernzerhof [35]. 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 [36, 37, 38]. C'est cette approximation que nous allons utiliser pour nos calculs.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N.

1.4.5 Mise en œuvre de la DFT :

Il n'existe pas une mise en œuvre unique de la DFT, qui soit applicable de façon identique et efficace pour tous les systèmes allant des molécules aux hétéros structures de métaux de transitions magnétiques. Par conséquent, il existe un certain nombre d'approches distinctes, qui ont été mises en pratique. Non seulement il existe plusieurs niveaux d'approximation en ce qui concerne l'énergie d'échange et corrélation, mais on peut également traiter l'énergie cinétique, le potentiel et les vecteurs de la base de projection de diverses manières.

1.5 Les bases de projection :

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham (1.25), la fonction d'onde $\phi_n(\vec{r})$ doit être écrite comme une combinaison de fonctions de bases ϕ_p^{base}

$$\phi_n = \sum_p c_p^n \phi_p^{base} \quad (1.32)$$

Dans la pratique, il faut choisir une base finie de fonctions d'ondes ϕ_p^{base} une fois que cette base est sélectionnée. On est amené résoudre le système d'équations suivant :

$$\sum_j [\langle \phi_i | H_n | \phi_j \rangle - \varepsilon_n \langle \phi_i | \phi_j \rangle] C_j^n = 0 \quad (1.33)$$

Pour faire des économies sur les temps de calcul, il faut choisir une base qui permettra une meilleure représentation de ϕ_n avec un minimum de coefficients C_j^n .

1.5.1 Base d'ondes planes :

Dans le cas des systèmes périodiques comme les solides, la décomposition des fonctions d'ondes propres ϕ_n sur une base de fonctions d'ondes planes est très répondeue :

$$\phi_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \cdot C_n(\vec{k}, \vec{G}). \quad (1.34)$$

$$\phi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \phi_n(\vec{k}, \vec{G}) e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}}. \quad (1.35)$$

Ou \vec{k} est un vecteur de la première zone de Brillouin et \vec{G} un vecteur du réseau réciproque. Deux considérations font obstacle à la résolution des équations de Kohn et Sham, avec d'une part les vecteurs \vec{k} qui sont en nombre infini et d'autre part, il existe une infinité de vecteurs du réseau réciproque \vec{G} .

La résolution des équations de kohn et Sham s'effectue sur une grille de points k qui sont choisies de façon à d'écrire le mieux possible la première zone de brillouin. Il existe plusieurs méthodes pour décomposer la zone de Brillouin et choisir les points k , la plus utilisée est celle de Monkhorst et Pack [39,40].

Pour le second problème, on définit une énergie de coupure au-delà de laquelle les vecteurs \vec{G} ne sont pas pris en compte, autrement dit on se limitera aux vecteurs du réseau réciproques \vec{G} , contenus dans une sphère de rayon G_{max} .

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_{max}^2}{2m_e}. \quad (1.36)$$

Ainsi le nombre d'ondes planes associées à un vecteur d'onde \vec{k} est donné par le rapport entre le volume de sphère de rayon G_{max} . Et celui de la première zone de Brillouin, et l'on a :

$$N_{pw} = N_k \frac{\Omega}{2m_e} E_{cut}^{\frac{3}{2}}. \quad (1.37)$$

ou N_k est le nombre de point \vec{k} à l'aide desquels la première zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation.

Lorsque le système est de taille finie, la zone de Brillouin se réduit au point $\Gamma(\vec{k} = \vec{0})$. Les ondes planes possèdent une forme analytique simple et les simulations avec ces fonctions sont faciles à mettre en œuvre. La convergence peut être obtenue en augmentant l'énergie de coupure E_{cut} . Mais les ondes planes ne sont pas localisées et elles sont incapables de faire la différence entre les régions à forte densité électroniques et les régions à faible densité. Les ondes planes sont ainsi inadéquates pour représenter et décrire les systèmes électroniques localisés, comme les métaux de transition.

1.5.2 Les bases d'orbitales atomiques (LCAO) :

1.5.2.1 Les fonctions de type Gaussiennes :

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, ou 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.

Comme décrites par Shavitt [41], Les fonctions de type G.T.O. (*Gaussian type orbitals*) sont définies en coordonnées cartésiennes par :

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z} (x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (1.38)$$

Avec $l_x + l_y + l_z$ déterminant le type d'orbitales (par exemple, $l_x + l_y + l_z = 0$ représente une orbitale de type s, $l_x + l_y + l_z = 1$ les orbitales de type p et $l_x + l_y + l_z = 2$ permet d'obtenir des orbitales de type d et s). L'indice α est appelé exposant. Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau.

La multiplication de deux gaussiennes résulte en une gaussienne. Ainsi, les intégrales bi-électroniques sont beaucoup plus simples à évaluer avec des gaussiennes qu'avec des fonctions de Slater. Par contre, elles présentent l'inconvénient de ne pas décrire correctement l'orbitale exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$), mais aussi de décroître trop rapidement en fonction de r . Ainsi, la représentation des orbitales moléculaires nécessite beaucoup plus de gaussiennes que de fonctions de Slater (on considère de manière grossière que trois GTO permettent de modéliser une STO). Malgré cet inconvénient, la facilité de calcul des intégrales bi-électroniques fait des fonctions gaussiennes les orbitales les plus utilisées en chimie quantique.

1.5.2.2 Les fonctions de type Slater :

Les fonctions S.T.O. (*Slater type orbitals*), comme décrites par Davidson et Feler [42], 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 :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (1.39)$$

Où N est une constante de normalisation, ζ est un paramètre de décroissance exponentielle, et les fonctions $Y_{l,m}$ sont de type harmonique sphérique définie par :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-1)!}{(l+m)!}} P_m^l(\cos(\theta)) \exp(im\varphi) \quad (1.40)$$

$$P_m^l(\cos(\theta)) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1 - \cos(\theta))^{m/2} \frac{\delta^{l+m}}{\delta \cos^{l+m}(\theta)} [(\cos^2(\theta) - 1)^l] \quad (1.41)$$

La dépendance exponentielle de la distance entre le noyau et les électrons est celle des orbitales de l'atome d'hydrogène. Ainsi, une combinaison linéaire de plusieurs STO permet de reproduire correctement les vraies orbitales. Même si la dépendance en r permet de d'écrire correctement le comportement des orbitales lorsque $r \rightarrow 0$, le calcul des intégrales à trois ou quatre centres (comme les intégrales bi-électroniques) n'est pas possible analytiquement. Ainsi, ces orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et diatomiques où une grande précision de calcul est exigée.

Chapitre N°2

Pseudo potentiels et code de calcul SIESTA

Pseudo-potentiels et code de calcul : SIESTA

2.1 Les pseudo-potentiels :

Les pseudo-potentiels ont été introduit en physique du solide dans les années quarante par Herring [43]. Leurs utilisations dans les codes de calculs, permet de réduire considérablement les temps de calculs et d'éviter qu'ils n'augmentent trop vite au fur et à mesure que la taille du système augmente. Puisque ce sont les électrons de valence, très peu localisés dans le cristal, qui déterminent les principales propriétés physico-chimiques des matériaux en formant les liaisons chimiques et que les électrons de cœur très localisés près du noyau restent peu influencés par l'environnement extérieur. On peut ne pas traiter avec précision les électrons de cœur et se placer dans l'approximation des cœurs gelés [44 – 46], en assimilant l'ensemble des électrons de cœur plus le noyau à un ion positif fixe appelé cœur. Les atomes sont remplacés par des pseudo-atomes, qui sont constitués d'un cœur plus les électrons de valence.

L'interaction entre les électrons de valences et le cœur, est décrite par un potentiel effectif, appelé pseudo-potentiel. Il est moins attractif et plus doux que le potentiel réel créé 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 fonctions nécessitent un grand nombre de fonctions de base. Ce qui rend les calculs trop lents.

Pour contourner ce problème, les fonctions d'ondes réelles (*AE*) sont remplacées par des pseudo-fonctions (*PS*), qui au delà d'un certain rayon r_c dit rayon de coupure, elles coïncident avec les fonctions d'ondes réelles. Dans la région de cœurs les pseudo-fonctions d'ondes doivent être lisses et sans nœuds, comme le montre la figure 2.1 :

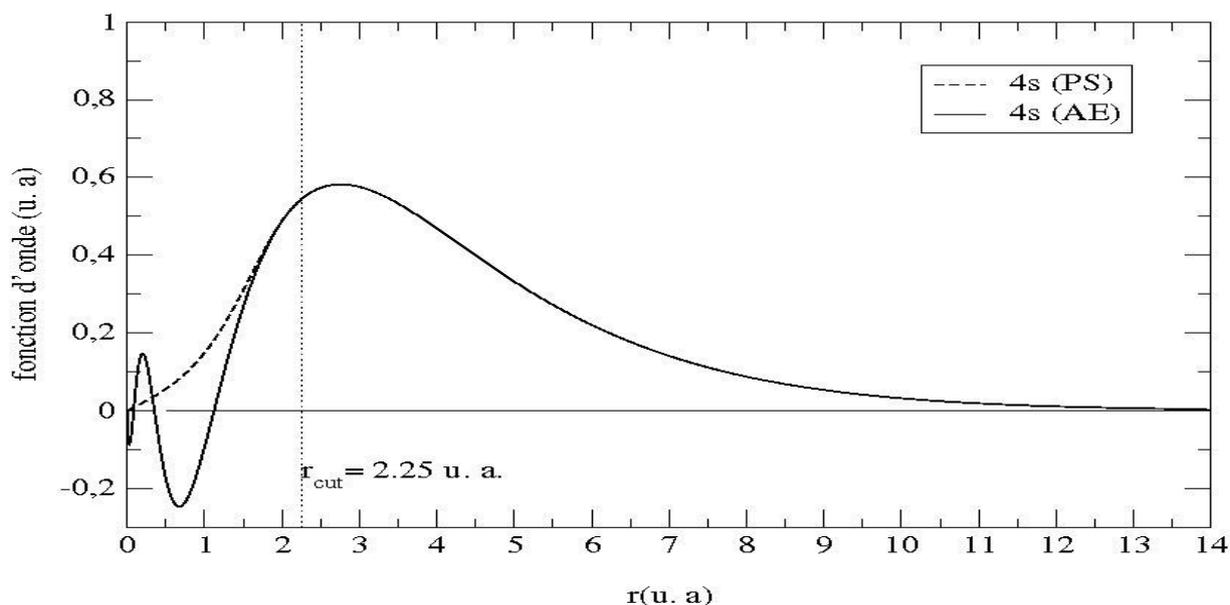


Fig. 2.1 – Fonction d'onde réelles (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS)
pour L'orbitale 4s du de Fer.

Un bon pseudo-potential 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 pseudo-potentiels permet de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans les calculs et 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 pseudo-potentiels :

- Pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamann et al. [47].
- Pseudo-potentiels "ultra-doux" introduits par Vanderbilt [48].
- Pseudo-potentiels " dual-espace gaussien" introduits par Goedecker et al. [49, 50].

Les pseudo-potentiels à norme conservée de part la simplicité de leur utilisation et leurs mise en œuvre, ils sont bien adaptés à l'étude des matériaux de transition.

2.2 Les pseudo-potentiels à norme conservée :

Pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, le pseudo-potential conduit aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres appelées pseudo-fonctions aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes au delà d'un rayon de coupure (r_c en général une à deux fois plus grand que le rayon ionique).

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

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.1)$$

$$\phi_{n,l,m}^{ps}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^{PS}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.2)$$

Où $R_{nl}(r)$ est la partie radiale et $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ la partie angulaire. On étant donné la symétrie sphérique de l'atome, on peut considérer une équation de Schrödinger radiale où n'intervient que la partie radiale R_{nl} de la fonction d'onde.

La famille des pseudo-potentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

1. L'égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles pour une configuration électronique de référence donnée :

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \quad (2.3)$$

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

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS} \quad r > r_c \quad (2.4)$$

3. la pseudo fonction d'onde est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'onde.

4. les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme)

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.5)$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$.

Une fois la pseudo-fonction d'onde obtenue, le pseudo-potentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr}^{PS}(r)$ se déduit à partir de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr}^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_L^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)]. \quad (2.6)$$

On obtient alors le pseudo-potentiel ionique en enlevant au pseudo-potentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela se fait en soustrayant le potentiel de Hartree $V_H^{PS}(r)$ et d'échange-corrélation $V_x^{PS}(r)$ calculés à partir des pseudo-fonctions d'onde

$$V_{ion}^{PS}(r) = V_{scr}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_x^{PS}(r) \quad (2.7)$$

On écrit généralement le pseudo-potentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de r seulement) et une partie non-locale qui prend en compte la dépendance en l^3

$$V_{ion}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_l V_{nonlocal,l}^{PS}(r) P_l \quad (2.8)$$

Où P_l projette la 1^{ème} composante du moment angulaire. Il existe différentes formes paramétrées des pseudo-potentiels à norme conservée ; ils ont été développés par Trouiller et Martin [54], Hamann [47]. Leur formulations sont différentes puisque la méthode de Hamann nécessite des rayons de coupure plus petits et des pseudo-fonctions d'onde se rapprochant exponentiellement des fonctions d'onde de valence au-delà de r_c , alors que la méthode de Trouiller et Martin, l'égalité est imposée pour $r > r_c$. Cependant ces deux approches présentent un cout prohibitif en temps de calcul pour les éléments de la deuxième ligne du tableau périodique.

Partant de ces conditions, de nombreuses méthodes permettant de construire des pseudo-potentiels à norme conservée, ont été développées et chacune apporte ses propres conditions supplémentaires. On citera les méthodes suivantes :

- La méthode de Hamann, Schlüter et Chiang [47].
- La méthode de Kerker [51].
- La méthode de Bachelet, Hamann et Schlüter [52].
- La méthode de Greshock, et Schlüter [53].
- La méthode de Trouiller et Martins [54].

2.2.1 Méthode de Kerker :

En 1980, Kerker [51] a proposé une méthode simple et directe, construite sur une approche qui utilise une fonction analytique pour représenter les orbitales de valence dans la région de cœur. La pseudo-fonction d'onde $R_{nl}^{PS}(r)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$R_{nl}^{PS}(\mathbf{r}) = \begin{cases} r^l e^{[p(r)]} & \text{pour } r < r_c \\ R_{nl}(r) & \text{pour } r > r_c \end{cases} \quad (2.9)$$

Ou l est le moment orbital et $p(r)$ un polynôme du quatrième degré.

$$p(r) = \lambda_0 + \lambda_2 r^2 + \lambda_3 r^3 + \lambda_4 r^4 \quad (2.10)$$

Le paramètre λ_1 est pris égale à zéro pour que $p'(r)/r$ et le pseudo-potentiel écranté noté $V_{scr\ l}^{ps}$ $[\rho(r)]$ ne présentent pas de singularité à l'origine. Les paramètres $\lambda_0, \lambda_2, \lambda_3$ et λ_4 sont déterminés de façon à satisfaire au critère de conservation de la norme ainsi qu'aux critères supplémentaires suivants :

- 1- La fonction d'onde réelle $R_{nl}(r)$ et la pseudo-fonction d'onde $R_{nl}^{PS}(r)$ doivent avoir les mêmes valeurs propres.
- 2- La pseudo-fonction d'onde ne doit pas avoir de nœuds et doit être égale à la fonction d'onde réelle pour $r > r_c$
- 3- La pseudo-fonction d'onde, sa première et sa seconde dérivée doivent être continues en $r = r_c$

La pseudo-fonction d'onde obtenue est en suite injectée dans l'équation radiale de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)] \right] R_{nl}^{PS}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}^{PS}(r). \quad (2.11)$$

Le pseudo-potentiel $V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)]$ est déterminé par inversion de l'équation (2.11) d'où :

$$V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)] = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{nl}^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{ps}(r)] \quad (2.12)$$

La forme analytique de la pseudo-fonction d'onde proposée par Kerker nous donne un pseudo-potentiel sous la forme suivante :

$$V_{scr\ l}^{ps}[\rho(r)] = \begin{cases} \varepsilon_0 + \frac{l+1}{r} p'(r) + p''(r) + [p'(r)]^2 & r < r_c \\ V_l(r) & r > r_c \end{cases} \quad (2.13)$$

Ou $V_l(r)$ est le potentiel réel (AE).

Dans le modèle de Kerker le polynôme $p(r)$ peut être mis sous la forme générale suivante

$$p(r) = \lambda_0 + \sum_{n=1}^N \lambda_n \quad (2.14)$$

Avec N pris égale à 4 et λ_1 pris égale à 0.

Cependant rien ne s'oppose à ce que N soit considéré supérieur à 4.

2.2.2 Méthode de Troullier-Martins :

N. Troullier et J.L. Martins [54] ont proposé une para-métrisation pour des pseudo-potentiels à normes conservées. Pour ce faire, ils plongent la pseudo-fonction d'onde à l'intérieur de la région du cœur par une fonction analytique qui a un comportement en " r^l " pour les petites valeurs de r et qui de plus ne possède pas de nœuds :

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & r \geq r_{nl} \\ r^l \exp(p(r)) & r \leq r_{nl} \end{cases} \quad (2.15)$$

Ou $p(r) = \sum_{i=0}^6 c_{2i} r^{2i}$ est un polynôme, à sept coefficients, du douzième degré en " r ". Les coefficients du précédent polynôme sont déterminés à partir des conditions suivantes :

i-La conservation de la norme à l'intérieure du rayon de coupure donne la relation suivante :

$$2c_0 - \text{Ln} \int_0^{r_{n,l}} r^{2l+1} \exp [2 p(r) - 2c_0] dr = \text{Ln} \int_0^{r_{n,l}} |R_l^{AE}|^2 r^2 dr \quad (2.16)$$

-ii-iii- la continuité de la pseudo-fonction d'onde et de ses quatre première dérivées en $r = r_{n,l}$:

1- la continuité de la pseudo-fonction d'onde en $r = r_{c,l}$ mène vers la relation suivante :

$$p(r_{n,l}) = \text{Ln} \left\{ \frac{p(r_{n,l})}{r_{n,l}^{l+1}} \right\} \quad (2.17)$$

2- continuité de la première dérivée de la pseudo-fonction d'onde $r = r_{n,l}$:

$$p'(r_{n,l}) = \frac{p'(r_{n,l})}{p(r_{n,l})} - \frac{l+1}{r_{n,l}} \quad (2.18)$$

3- continuité de la deuxième dérivée de la pseudo-fonction d'onde $r = r_{n,l}$:

$$p'' = p^{(2)} = 2V_{AE}''(r_{n,l}) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{n,l}} p'(r_{n,l}) - [p'(r_{n,l})]^2 \quad (2.19)$$

4- continuité de la troisième dérivée de la pseudo-fonction d'onde $r = r_{n,l}$:

$$p''' = p^{(3)} = 2V_{AE}'(r_{n,l}) + \frac{2(l+1)}{r_{n,l}^2} p'(r_{n,l}) - \frac{2(l+1)}{r_{n,l}} p''(r_{n,l}) - 2p'(r_{n,l})p''(r_{n,l}) \quad (2.20)$$

5- continuité de la quatrième dérivée de la pseudo-fonction d'onde $r = r_{n,l}$:

$$p^{(4)} = 2V_{AE}''(r_{n,l}) - \frac{4(l+1)}{r_{n,l}^3} p'(r_{n,l}) + \frac{4(l+1)}{r_{n,l}^2} p''(r_{n,l}) - \dots \\ \dots - \frac{2(l+1)}{r_{n,l}^2} p^{(3)}(r_{n,l}) - 2[p''(r_{n,l})]^2 - 2p'(r_{n,l})p^{(3)}(r_{n,l}) \quad (2.21)$$

6 -la courbure nulle du pseudo-potentiel écranté à l'origine $V_{scr,l}'' = 0$

$$c_2^2 + c_4 (2l + 5) = 0 \quad (2.22)$$

Conditionne l'obtention d'un pseudo-potentiel lisse.

ou $p(r) = rR_l^{AE}$, V_{AE} est le potentiel écranté " tous électrons " et toutes les dérivées sont effectuées par rapport à la variable r .

2.2.3 Correction non linéaire de cœur :

Quand on utilise les pseudo-potentiels, on suppose que les contributions des électrons de cœur sont séparées de celles de valence lors du calcul de l'énergie ou de la génération du pseudo-potentiel. La densité électronique est séparée en densité de cœur et une de valence :

$$\rho(r) = \rho_c(r) + \rho_v(r) \quad (2.23)$$

Ce ci revient à supposer que l'énergie est linéaire par rapport à la densité, cette approximation est valable pour les éléments légers et lorsque les densités respectives sont séparées spatialement, mais pour les éléments plus lourds comme les métaux de transition, cette relation induit une erreur sur l'énergie.

$$E_{xc} [\rho_c + \rho_v] \neq E_{xc} [\rho_v] + E_{xc} [\rho_c] \quad (2.24)$$

Nous négligeons donc la non-linéarité de l'échange et corrélation quand nous utilisons un Pseudo-potentiel. Lorsque le recouvrement ne peut pas être négligé, nous devons prendre en considération le caractère non linéaire de l'échange et corrélation [Louie-1982], pour cela on définit l'énergie d'échange et corrélation associée aux électrons de valence comme :

$$E_{xc} [\rho_v] = E_{xc} [\rho_c + \rho_v] - E_{xc} [\rho_c] \quad (2.25)$$

ρ_c est prise égale à la densité de cœur dans la configuration atomique qui a servi à générer le pseudo-potentiel. Ce qu'il faut décrire de manière précise, c'est la région en dehors de la région de 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 permettant de décrire correctement la région de recouvrement entre la valence et le cœur.

2.2.4 La séparation de Kleinman-Bylander :

En fait, le potentiel de Kleinman-Bylander est un cas particulier d'une forme beaucoup plus générale de potentiels séparables décrite dans la référence [56]. Prenons un potentiel δV quelconque et une base complète, mais pas forcément orthogonale, de fonctions d'onde ϕ_i . Soit δv_{sep} la forme séparable du potentiel δV :

$$\delta v_{sep} = \sum_{ij} |\delta V \phi_i\rangle W_{ij} \langle \delta V \phi_j| \quad (2.26)$$

Où i et j parcourent la base complète que nous avons choisie (ϕ_i) et W_{ij} est la matrice inverse du potentiel dans la base des ϕ_i ; c'est-à-dire :

$$\sum_k W_{ik} \langle \phi_k | \delta V \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.27)$$

δv_{sep} est bien sous forme séparable, puisque pour évaluer l'opérateur δv_{sep} dans une base quelconque ψ_k , il suffit de calculer les termes $\delta V \phi_j | \psi_k \rangle$. L'opérateur total s'obtient ensuite par simple multiplication suivant l'équation (2.26). Démontrons maintenant que δv_{sep} est bien un opérateur identique à δV . Soit ψ une fonction d'onde quelconque. ψ se développe sur la base complète des ϕ_i suivant $\psi = \sum_k \alpha_k \phi_k$. Alors,

$$\delta v_{sep} \psi = \sum_{ijk} \alpha_k | \delta V \phi_i \rangle W_{ij} \langle \delta V \phi_j | \phi_k \rangle = \sum_{ik} \alpha_k | \delta V \phi_i \rangle \delta_{ik} \quad (2.28)$$

$$\delta v_{sep} \psi = \sum_i \alpha_i | \delta V \phi_i \rangle = \delta V \psi$$

Dans la pratique cette écriture du potentiel sous forme séparable n'est utile que si le nombre d'états sur lesquels on projette, c'est-à-dire la taille de la base ϕ_i , est réduit. Par exemple, pour le potentiel de Kleinman-Bylander [56], on choisit de représenter le potentiel sur la base constituée d'une fonction d'onde atomique par moment angulaire.

Si on tronque la somme dans (2.26) en ne prenant que $\{\phi_1, \dots, \phi_n\}$ on constate que le potentiel séparable est identique au potentiel d'origine dans le sous-espace vectoriel engendré par $\{\phi_1, \dots, \phi_{nb}\}$ et qu'il est nul en dehors de ce sous-espace. L'approximation qui consiste à tronquer la somme n'est donc valable que si l'espace vectoriel engendré par les fonctions d'onde de Kohn et Sham du calcul est proche de l'espace vectoriel sur lequel on a créé le pseudo-potential.

2.2.5 Dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire (MD) permet de simuler le mouvement moléculaire et de calculer les propriétés thermodynamiques et statistiques d'un matériau. Le solide, liquide ou gaz est considéré comme un agrégat de particules qui obéissent aux lois classiques de Newton, ainsi, en connaissant les forces \vec{F}_i et les conditions initiales, il est en principe possible de résoudre les équations de mouvement de Newton (2-23). Pour trouver l'état d'un système à chaque instant t . Nous pouvons écrire les équations de Newton en terme de potentiel interatomique $V(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ et la force $\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ comme suit :

$$m_i \vec{\ddot{r}}_i = -\nabla V(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.29)$$

Pour $i = 1 \dots N$. m_i représente les masses des atomes.

En pratique, il est impossible de résoudre analytiquement de manière exacte les équations différentielles couplées (2-23) car on ne connaît pas la forme exacte du potentiel $V(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$, par conséquent, une forme empirique est supposée pour le potentiel, celle-ci contenant des paramètres ajustés à des données expérimentales ou à des calculs *ab-initio* de l'énergie potentielles (comme celui de Keating [57] [Keating-1992]. Plusieurs schémas d'intégration numériques sont considérés tels que Verlet [58] [Verlet-1967] ou Leapfrog et peuvent être utilisés pour résoudre l'équation (2-29). La résolution de cette équation passe par la détermination des positions atomiques et des vitesses dans des séries d'étapes temporelles discrètes.

La clé d'une simulation MD est le choix du potentiel V , selon le type de systèmes et les propriétés recherchées. Les potentiels les plus populaires sont ceux de Lennard-Jones, de Dzugutar [Dzugotov-1992], de Stillinger-Weber [Stillinger-1985] et de Keating [Keating-1992].

Les potentiels empiriques ont des problèmes de transférabilité, un autre paramètre clef est le pas temporel. Idéalement, le pas doit être large pour simuler les échelles temporelles réelles, mais la stabilité numérique requiert des étapes temporelles pas trop larges.

En utilisant la mécanique classique, il est donc possible de calculer des quantités thermodynamiques pouvant être comparées à l'expérience, comme l'énergie libre.

2.2.5.1 Algorithme de la dynamique moléculaire *ab-initio* :

L'avantage principal de la MD *ab-initio* comparée à la MD classique est que le potentiel interatomique à l'état fondamental $V(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N)$ est calculé de manière précise à partir des principes de la mécanique quantique. La transférabilité du potentiel interatomique n'est pas une finalité. La valeur du potentiel interatomique pour une configuration fixe des noyaux

$\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N$ est obtenue comme l'énergie totale du système, qui est la somme des énergies de Kohn-Sham EKS et de l'énergie potentielle répulsive noyau-noyau V_{nn} .

Les forces peuvent être calculées à partir de la fonction d'onde de l'état fondamentale et de la matrice Hamiltonienne dérivée, en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman[59] [Feynman - 1939] donnée par l'équation (2-30)

$$\vec{F} = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} H \right| \psi \right\rangle$$

La force de Hellmann-Feynman est une estimation ; pour une base de vecteurs localisés, nous avons besoin de faire une correction connue comme la correction Pulay [60-62] [Pulay-1969]. En utilisant ces forces, les ions sont déplacés par étape de la MD et à partir de cette nouvelle position la

structure électronique est calculée donnant une nouvelle valeur de l'énergie totale et le processus est répété.

Idéalement, une simulation ab-initio ne nécessite pas la connaissance préalable de l'expérience ou de la théorie, mais en pratique des approximations existent et nécessitent d'être ajustées à l'expérience ou à d'autres résultats de calcul de structure électronique, par exemple, les pseudo-potentiels. Dans un sens, l'ajustement des paramètres existe aussi comme dans le cas empirique, mais ces paramètres n'entrent pas directement dans l'expression de l'énergie potentielle puisque celle-ci est calculée à partir des premiers principes.

2.3 Les algorithmes d'ordre N et d'ordre N^3 :

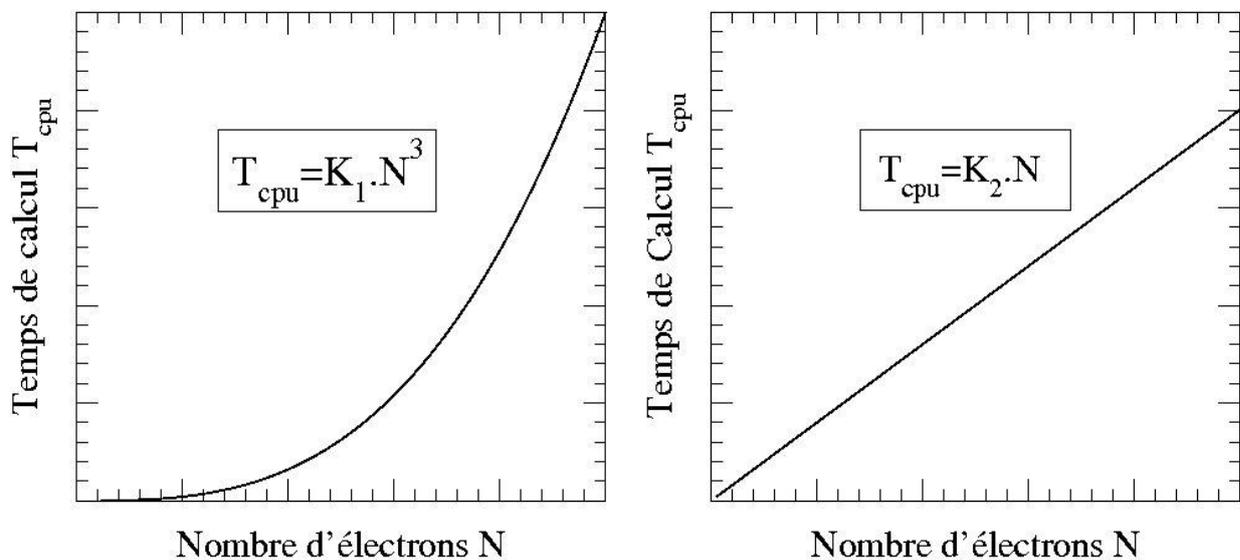


Fig. 2.2 – Croissance du temps de calcul avec le nombre d'électrons, à gauche dans le cas des méthodes d'ordre N^3 et à droite dans le cas de l'algorithme d'ordre N .

Sur la figure 2.2, les courbes de gauche et de droite représentent la croissance du temps de calcul en fonction de la taille du système en nombre d'électrons N ; respectivement dans le cas des méthodes classique de la DFT dites d'ordre N^3 et des méthodes de la DFT développés suivant l'algorithme d'ordre N .

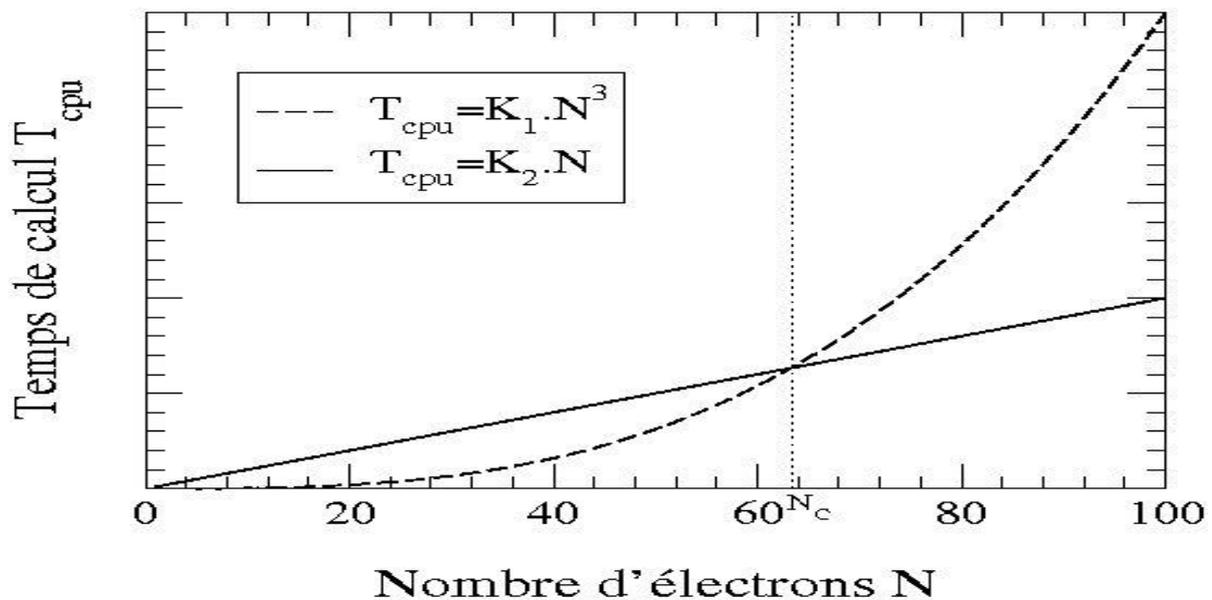


Fig. 2.3 – Comparaison de l'évolution du temps de calcul T_{cpu} en fonction du nombre d'électrons N , entre les méthodes d'ordre N et les méthodes d'ordre N^3

La figure 2.3, montre que les méthodes d'ordre N deviennent plus rapides que les méthodes d'ordre N^3 dès que le nombre d'électrons dans le système dépasse un nombre critique N_c .

Pour les systèmes complexes impliquant un très grand nombre d'électrons, les méthodes dites d'ordre N sont beaucoup plus rapides. Celle-ci s'appuient sur la nature creuse de la matrice Hamiltonienne. Dans ce cas les intégrales de recouvrement $s_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ sont nulles.

Dans les méthodes d'ordre N^3 , la recherche des valeurs propres de l'Hamiltonien du système utilise des algorithmes d'ordre cubique. Chose qui est due à la diagonalisation itérative de la matrice Hamiltonienne et au processus d'orthogonalisation des vecteurs propres de cette matrice. Ces méthodes sont plus rigoureuses et plus robustes dans le cas des systèmes dont le nombre d'électrons n'est pas très grand.

2.3.1 Code SIESTA :

Le code Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms) est un logiciel *ab initio* de calcul des structures électroniques basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant des pseudo-potentiels à normes conservées et une base constituée d'orbitales atomiques numérisées. Il est utilisé spécialement pour la simulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Il a été finalisé en 1995 par E. Artacho, P. Ordejón, D. Sanchez Portal et J. M. Soler [63, 64, 65, 66].

2.3.1.1 Approximation des pseudo-orbitales atomiques (PAO's) :

Les pseudo-potentiels 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 pseudo-potentiels avec une base d'orbitales atomiques nécessite des orbitales de bases adaptées. Pour cela nous utiliserons des pseudo-orbitales atomiques localisées (PAO's) dont le confinement est obtenu 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_l^c dit rayon de confinement, les pseudo-orbitales atomiques sont nulles (confinées). A l'intérieur de cette sphère les PAO's s'écrivent comme le produit d'une orbitale radiale ϕ_{nl} d'indice (n et l) par un harmonique sphérique Y_{lm} .

$$\phi_{nl}(r) = 0 \quad r > r_l^c \quad (2.31)$$

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.

2.3.1.2 La base simple ζ :

Dans le cas d'une base minimale (simple ζ), on utilise la méthode proposée par Sankey et Niklewski [67] ou les fonctions de base sont les pseudo-fonctions d'ondes numériques $\phi_{nl}(r)$ propres du pseudo-potentiel atomique $V_l^{ps}(r)$. Ces fonctions sont les solutions de l'équation suivante :

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] \phi_{nl}(r) = (\epsilon_{nl} + \Delta E_{PAO}) \phi_{nl}(r) \quad (2.32)$$

L'énergie d'excitation ΔE_{PAO} assure le confinement des fonctions de bases dans une sphère de rayon r_l^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_l^c adapté à chaque valeur du moment angulaire l et à chaque espèce atomique.

2.3.1.3 La base multiple ζ :

En partant de la flexibilité radiale de la base simple, une meilleure base est obtenue en ajoutant une seconde fonction par canal ; en chimie quantique, le schéma standard d'éclatement de valence (split valence méthode) est largement utilisé [Huzinaga-1984], en partant de l'extension des gaussiennes d'une orbitale atomique, des gaussiennes plus contractées sont utilisées pour définir la première orbitale de la multiple ζ et les plus étendues pour la seconde. Les premières orbitales de base sont des combinaisons linéaires de gaussiennes obtenues généralement par un calcul variationnel. La seconde orbitale est l'une des gaussiennes découpée de la combinaison contractée. Des orbitales à ζ élevé sont générées de la même manière en libérant d'avantages de gaussiennes suivant la même méthode d'éclatement de la valence [Huzinaga-1984, Artacho-1999]. Les fonctions seconde- ζ possèdent la même queue que les orbitales première- ζ mais adopte une loi polynomiale simple à l'intérieur d'un rayon d'éclatement r_l^s .

$$\phi_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^l (a_l + b_l r^2) & \text{si } r < r_l^s \\ \phi_l^{1\xi}(r) & \text{si } r \geq r_l^s \end{cases} \quad (2.33)$$

a_l et b_l sont déterminés en posant la contrainte de continuité de la valeur et de la pente r_l^s .

2.3.1.4 Les orbitales de polarisation :

Pour tenir compte de la déformation induite lors de la formation des liaisons chimiques, siesta peut aussi inclure des orbitales de différents moments angulaires. Ça concerne les orbitaux non occupés dans un atome isolé comme les orbitales 4p et 4f des atomes de la première ligne des métaux de transition. Ces orbitales peuvent être incluses dans les calculs. Elles s'appellent orbitales de polarisation et elles sont obtenues en imposant un champ électrique faible (voir l'équation suivante).

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] R_l(r) = -r R_l(r) \quad (2.34)$$

$R_l(r)$ est la partie radiale de l'orbitale qui va être polarisée.

$$\phi_{lm}(r) = R_l(r) Y_{lm}(r) \quad (2.35)$$

La nouvelle orbitale polarisée est égale à

$$\Phi_{(l+1),m}(\mathbf{r}) = CR_{l+1}(\mathbf{r}) Y_{(l+1),m}(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

C : Constante de normalisation.

Chapitre N°3

Les amas de Fe_n ($n=1,\dots,15$)

3.1 Introduction :

L'objectif principal recherché à travers ce chapitre est de déterminer les propriétés géométriques et magnétiques des agrégats de fer Fe_n d'une manière général (dans les atomes isolés) et de réserver une attention particulière pour le magnétisme de ces agrégats, étant donné que les agrégats constituent le cœur de ce manuscrit. Nous avons déjà présenté quelques notions sur la théorie du magnétisme qui seront nécessaires à la compréhension de notre travail.

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 (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.

Les propriétés géométriques et magnétiques des petits agrégats de fer possèdent des propriétés géométriques et magnétiques qui présentent une large variation en fonction de leur taille en nombre d'atomes [68].

Ils ont fait l'objet d'un intérêt particulier et ont été la cible de plusieurs études à la fois expérimentales et théoriques. Sur le plan expérimental, il y a très peu d'informations sur les agrégats de fer. Seuls quelques-unes des données sont recueillies sur le dimère et trimère [69-73]. Sur le plan théorique, plusieurs calculs ont été étudiés pour prédire les géométries ainsi que les structures électroniques des agrégats de fer. Avec un calcul tout électrons AE (**All Electrons**), Chen et al. [74], en utilisant la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomique LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) ont étudié les agrégats de Fe_n (n de 2 à 7) et cet étude a montré que ces agrégats ont un comportement ferromagnétique. On peut citer le travail de Castro et Salabub [75], Ballone et Jones [76], Gutsev et Bauschlicher [77], Dieguez et al. [78], Kohler et al. [79] et S. Yu et al. [80]. Les résultats théoriques de ces auteurs à l'exception de Fe_2 , conviennent bien, mais il y a des controverses pour des groupes d'agrégats de taille plus importante au sujet des structures de l'état fondamental.

3.2 Pseudo-potentiel et base associée au fer :

Nos calculs ont été réalisés en utilisant le code de calcul SIESTA [63-66], développé dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Ce code est basé sur l'approximation

des pseudo-potentiel et utilise la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) pour construire la base de projection. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour la fonctionnelle d'échange et corrélation paramétrée par la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof [53]. Et nous avons généré le pseudo-potentiel du fer suivant le schéma de Troullier et Martin [54] pour décrire l'interaction entre les électrons de valence et le cœur atomique.

3.2.1 Pseudo-potentiel de l'atome de fer :

Les agrégats des matériaux de transition font l'objet d'un intérêt particulier et de nombreux travaux aussi bien expérimentaux [56-61] que théoriques [66-64] sont consacrés à l'étude des propriétés de ces matériaux. Le fer se distingue du reste des métaux de transition par le fait qu'il possède une couche de valence à moitié remplie $3d^6 4s^2$, ce qui procure à l'atome isolé un moment magnétique élevé de $2.27 \mu_B$. Dans ce contexte, il existe un certain nombre de travaux expérimentaux [65-72] et théoriques [66-73] auxquels, nous allons nous référer tout au long de ce mémoire.

Pour générer un pseudo-potentiel à norme conservée suivant le schéma de Troullier Martins [54] pour l'atome de fer, nous allons procéder de la manière suivante :

1- L'atome de Fer (Fe) est assimilé à un pseudo-atome, dont le cœur est constitué du noyau plus les 18 électrons des couches internes ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), tandis que la partie de valence est formée par les six électrons des couches externes.

2- Pour les électrons de valence, on prendra la configuration électronique $4s^1 3d^7 4p^0 4f^0$.

Cette configuration a été choisie après avoir effectué des tests sur le pseudo-potentiel généré à partir de la configuration électronique $4s^2 3d^6 4p^0 4f$, se sont avérés non concluants car il prédit une distance inter atomique du dimer de fer (Fe_2) de 2,30 Å qui n'est pas en accord avec la valeur expérimentale qui est de 2,03 Å [63].

3- Les pseudo-fonctions d'ondes doivent être lisses dans la région de cœur et identiques aux fonctions d'ondes réelles "all électrons" (AE) à l'extérieur de cette région. Les pseudo-potentiels 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. Pour satisfaire à ces critères, les rayons de coupure r_c doivent être judicieusement choisis (Fig. 3.1)

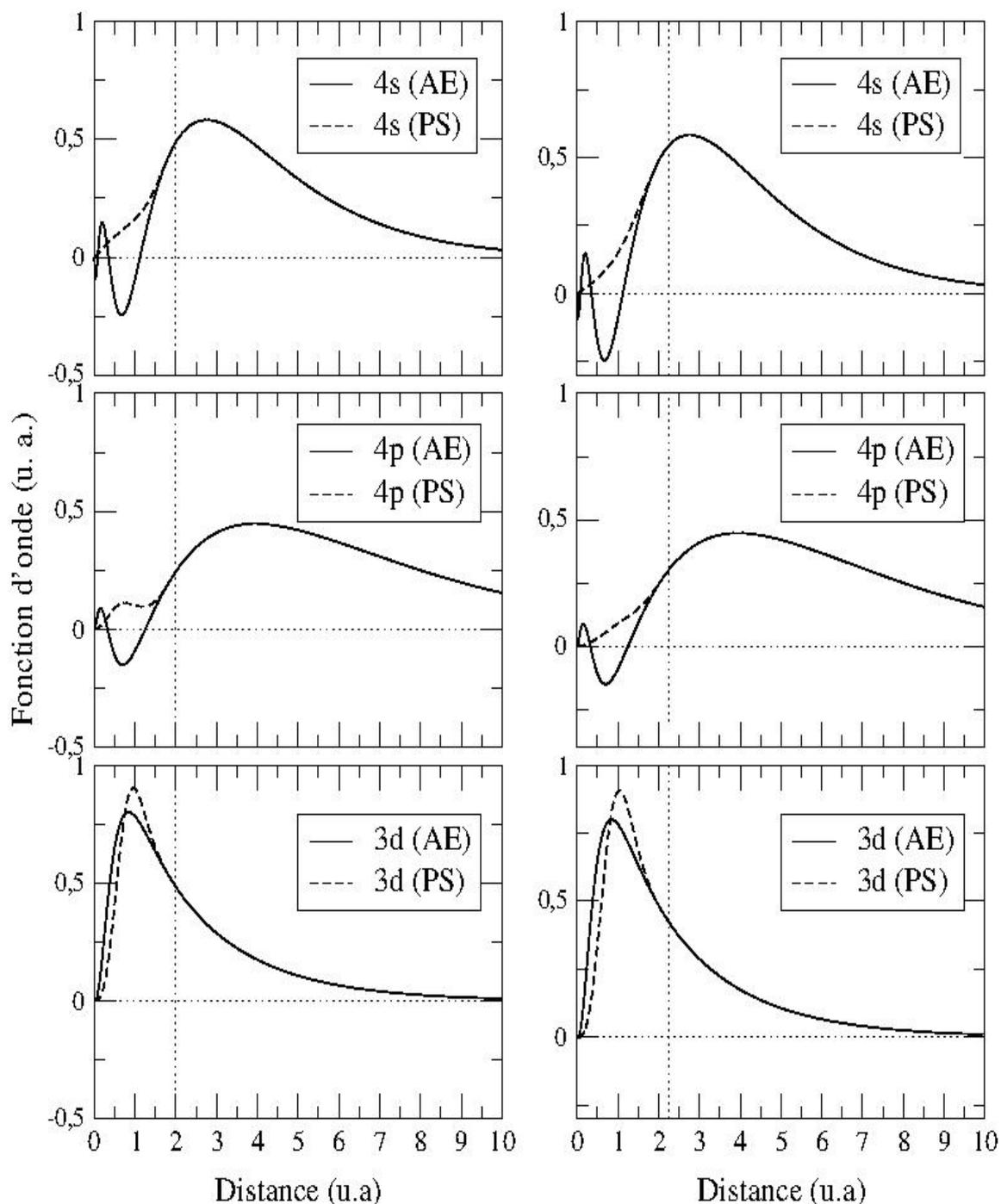


Fig. 3.1 – Les courbes en trait continu représentent les fonctions d'ondes all électrons (AE) et les courbes en trait discontinu représentent les pseudo-fonctions d'ondes (PS) des orbitales 4s, 4p et 3d. Les courbes de gauches et de droites correspondent respectivement aux rayons de coupure $r_c = 1.70$ u.a. et $r_c = 2.00$ u. a.

3.2.2 Base associée au fer :

D'un point de vue variationnel, plus la taille de la base est grande plus les calculs sont précis, mais le temps de calcul et la mémoire de stockage augmentent. 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. Pour contourner ce problème, nous devons trouver un compromis entre la précision des calculs d'un côté, et la taille de la base de l'autre.

Un choix optimisé du type des fonctions d'ondes avec lesquelles nous allons construire les bases de projection, à savoir le choix entre les bases Simple Zêta polarisée (SZP), les Double Zêta polarisée (DZP) ou bien les Triples Zêta polarisée (TZP), permettra de réduire la taille de la base donc le temps de calcul.

Mais ce choix ne doit se faire au détriment de la qualité des résultats. Donc nous avons fait une série de calculs pour déterminer le paramètre de réseau du fer en volume voir Fig 3.2

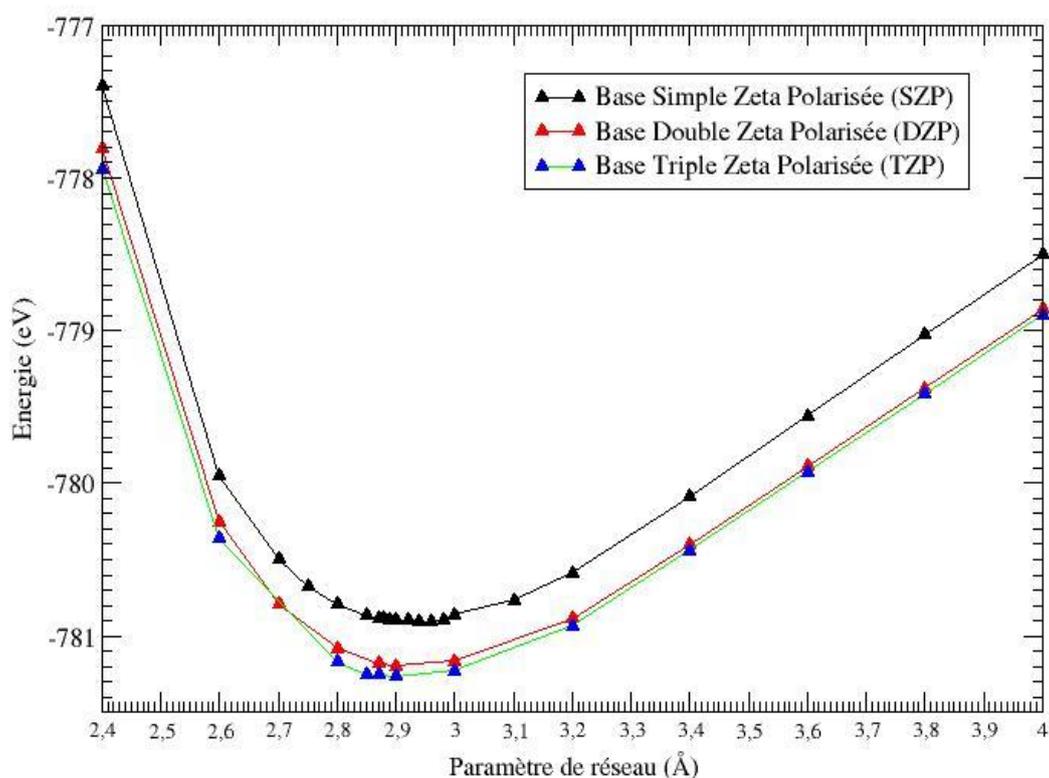


Fig. 3.2 la variation de l'énergie de cohésion de la structure cubique centrée du Fer (bcc). La valeur du paramètre de réseau obtenu dans les bases DZP et TZP est de 2,89 Å, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale qui est de 2,87 Å [81].

Les calculs réalisés dans une base Simple Zêta polarisée (SZP), prédisent un paramètre de réseau de 2,96 Å et un état ferromagnétique, soit une erreur de 3 % ce qui peut être négligé mais quand nous passons à une base Double Zêta Polarisée cette erreur passe à 0,67 % et l'énergie de cohésion baisse de 0,29 eV.

Le choix de la base Double Zêta Polarisée (DZP), est un choix judicieux car en passant à la base Triple Zêta polarisée (TZP), le paramètre de réseau reste inchangé et l'énergie de cohésion se stabilise à 0,07 eV près.

Une base optimisée doit être construite à partir de fonctions de base qui doivent permettre de minimiser la variation de l'énergie totale des systèmes simples, quand l'énergie de coupure augmente. En d'autre terme l'énergie totale est indépendante de la taille de la base.

Le tableau 3,1, récapitule les résultats des tests effectués sur le dimère de fer (Fe₂). Pour chaque valeurs de l'énergie de confinement (*Shift Energy*) comprise entre 0,0004 Ry et 0,0009Ry, nous avons calculé l'énergie de cohésion du Fe₂ dans bases dont nous avons fait varier la taille à pas de 50Ry de sorte à balayer l'intervalle allant de 100 Ry à 350Ry.

	100 Ry	150 Ry	200 Ry	250 Ry	300 Ry	350Ry
0,0004 Ry	-1555.965	-1555.880	-1555.875	-1555.856	-1555.854	-1555.856
0,0005 Ry	-1555.953	-1555,869	-1555,863	-1555,843	-1555,843	-1555,845
0,0006 Ry	-1555,942	-1555,858	-1555,832	-1555,833	-1555,833	-1555,833
0,0007 Ry	-1555,832	-1555,923	-1555,840	-1555,834	-1555,814	-1555,684
0,0008 Ry	-1555,917	-1555,832	-1555,827	-1555,807	-1555,806	-1555,808

Tableau 3,1 : récapitule les résultats des tests effectués sur le dimère de fer (Fe₂).

Ces résultats montrent que l'énergie de cohésion du Fe₂ se stabilise à partir de 200 Ry pour une énergie de confinement de 0,0006 Ry.

Une base générée avec des fonctions Double Zêta Polarisée (DZP) dont l'énergie de confinement est de 0,0006Ry, décrit correctement les la structure géométrique et magnétique du Fer en volume (Ferromagnétique avec un paramètre de réseau de 2,89 Å) et du dimère de fer (structure ferromagnétique avec une distance interatomique de 2,04 Å) et ceci avec une taille de 200 Ry, voir les Fig 3.3 dans la section suivante.

La différence entre l'énergie totale de l'agrégat Fe_n et la somme des énergies des *n* atomes libres de Fer qui le composent, représente l'énergie de cohésion de l'agrégat. Dans la suite de notre travail et pour des raisons pratiques, au lieu de donner l'énergie totale de la structure la plus stable, nous donnerons son énergie de cohésion $E_B(Fe_n)$ exprimée en eV par atome :

$$E_B(Fe_n) = (E_T(Fe_n) - n \cdot E_{at}(Fe))/n \quad (3.1)$$

Où $E_T(Fe_n)$ est l'énergie totale de l'agrégat Fe_n et $E_{at}(Fe)$ est l'énergie d'un atome libre de Fer.

Comme le code SIESTA permet la relaxation de tous les atomes de l'agrégat, les structures de départ sont choisies de manière à ce qu'elles puissent générer tous les arrangements possibles et stables. Les calculs sont faits généralement sur un grand nombre de structures pour chacun des agrégats, mais nous présentons seulement les structures dont l'énergie relative ΔE n'est pas très grande. Cette énergie est définie par l'équation 3.2 :

$$\Delta E = E_{cal}(Fe_n) - E_{basse}(Fe_n) \quad (3.2)$$

Où $E_{cal}(Fe_n)$ est l'énergie calculée pour le Fe_n et $E_{basse}(Fe_n)$ est l'énergie de la structure la plus stable.

3.3 Les agrégats de Fe_n (n=2-15) :

3.3.1 L'agrégat Fe₂ :

A partir d'une configuration initiale où deux atomes de Fer de moments magnétiques parallèles sont placés à une distance de 2.04 Å l'un de l'autre et après relaxation, nous obtenons une solution ferromagnétique stable caractérisée par un moment magnétique atomique de 3.03 μ_B avec une énergie de cohésion de 1.14 eV/atome (figure 3.13).

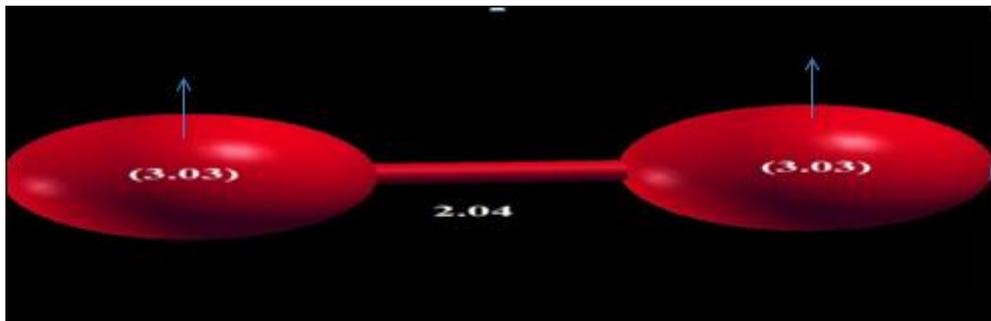


Fig. 3.3 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₂. La distance interatomique (Å) et le moment magnétique (μ_B) y sont représentés

Les calculs DFT-GGA, donnent une description correcte des propriétés magnétiques et géométriques du dimère de Fer en accord avec les résultats expérimentaux qui donnent une distance interatomique de 2.02 Å [82]. Nous obtenons une énergie de cohésion supérieure à la valeur donnée par les calculs de P. Calaminic, Chem [83] et qui est de 1.12 eV par atome.

3.3.2 L'agrégat Fe₃ :

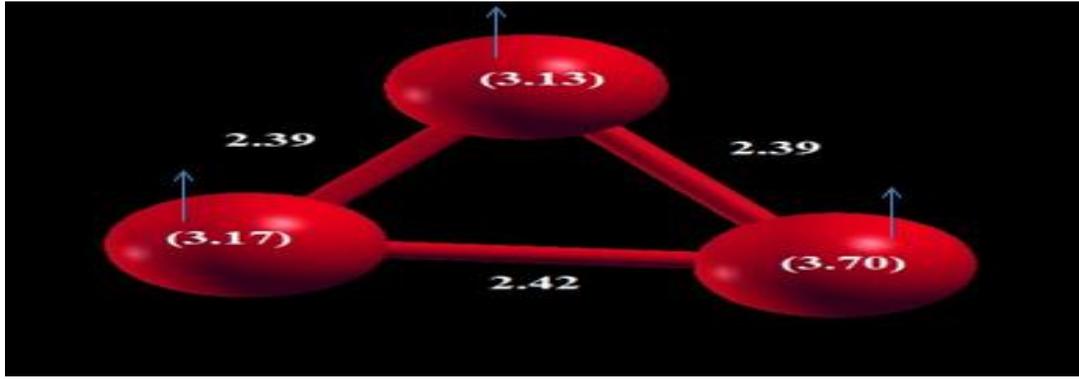


Fig. 3.4 – Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe₃. La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés.

Les seules structures géométriques possibles pour un arrangement à 3 atomes sont la chaîne linéaire et le triangle isocèle ou équilatéral. Partant d'une solution isocèle ou deux atomes sont magnétiquement frustrés (couples F), les calculs convergent vers une solution triangulaire isocèle représentée (a). Les autres structures sont moins stables. Elle est caractérisée par une énergie de cohésion de 1.50 eV/atome avec moment magnétique atomique de $3.33 \mu_B$.

3.3.3 L'agrégat Fe₄ :

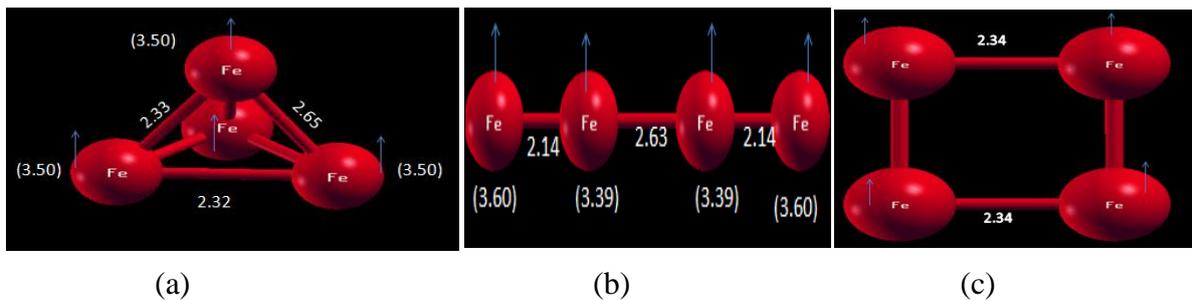


Fig. 3.5 – Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe₄. La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

Dans le cas de Fe₄ nous pouvons distinguer 3 types d'arrangements qui peuvent être pris comme structures de départ : *i*) structure ouverte (chaîne linéaire), *ii*) structure fermée carré (plane) et *iii*) structure fermée a trois dimension (tétraédrique). Dans la figure 3.5 nous avons présenté toutes les structures vers lesquelles ont convergé nos calculs, même si leurs énergies de cohésion sont très faibles.

Sur les trois structures que nous avons calculées, La structure la plus stable pour l'agrégat Fe_4 est la structure (a), Cette structure est caractérisée par son énergie de cohésion est de 1.86 eV/atome et son moment magnétique est de $3.49\mu_B$.

3.3.4 L'agrégat Fe_5 :

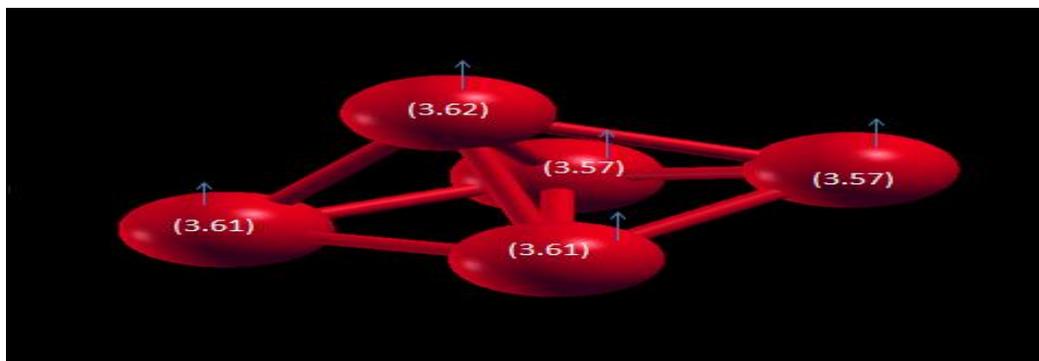


Fig. 3.6 – Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_5 . La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

La structure la plus stable de l'agrégat de Fe_5 est représentée sur la figure 3.6. Est une pyramide à base rectangulaire formée de deux dimères et le cinquième atome de fer se place au sommet de la structure.

A l'équilibre, l'agrégat de Fe_5 possède un moment magnétique total de $3.59 \mu_B$ et une énergie de cohésion de 1.25 eV/atome.

3.3.5 L'agrégat Fe_6 :

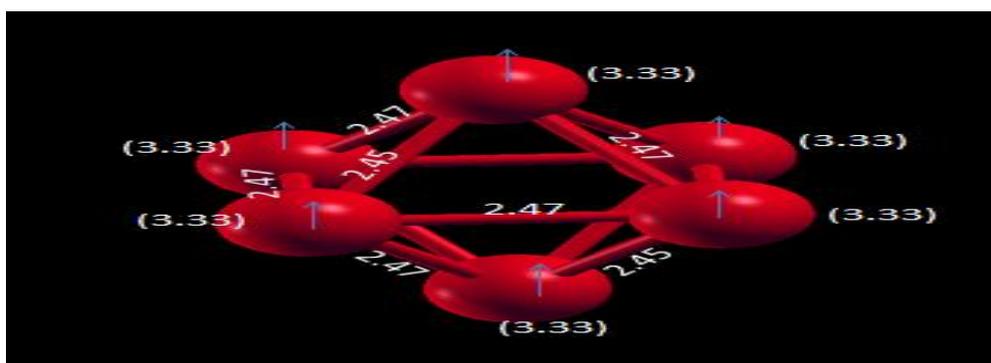


Fig. 3.7 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_6 . La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

La structure orthorhombique de la figure 3.9(b) est moins stable que la structure quadratique de la figure 3.9(a). Cette dernière est formée par quatre dimères et elle possède une énergie de cohésion de 1.64 eV/atome et un moment magnétique est de $3.00\mu_B$.

3.3.8 L'agrégat Fe_9 :

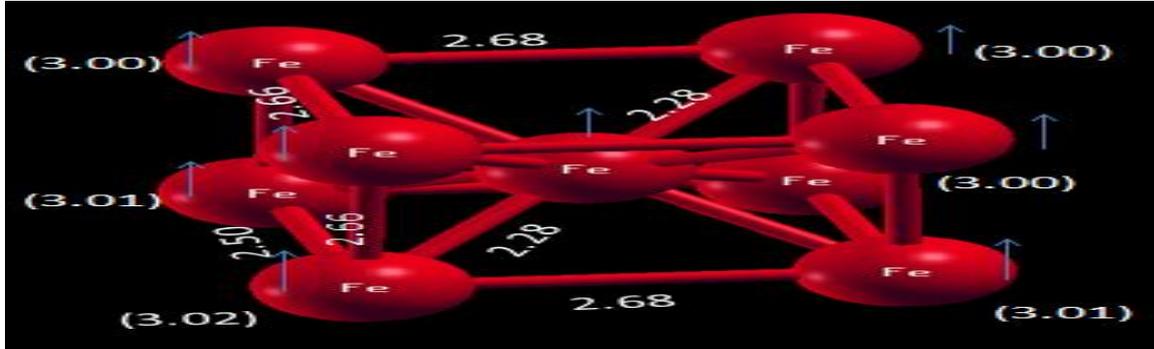


Fig. 3.10 – Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_9 . La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés.

Le fer massif possède une structure cubique centrée (cc) avec une configuration ferromagnétique. Ce qui le même cas pour l'agrégat Fe_9 , car nos calculs montrent que cette structure comme état la plus stable. L'agrégat de Fe_9 est forme de quatre dimères plus un atome se placent respectivement aux sommets et au centre de la structure. Elle est défini avec une énergie de cohésion de 2.38 eV/atome, et un moment magnétique $2.88 \mu_B$.

3.3.9 L'agrégat Fe_{10} :

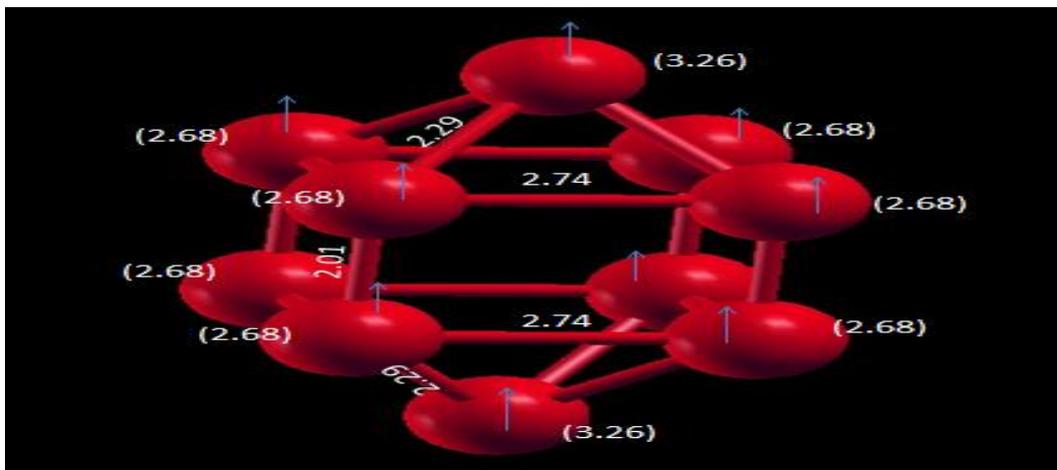


Fig. 3.11– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_{10} . La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés.

A l'équilibre, l'agrégat de Fe_{10} est formé par quatre dimères plus deux atomes non appariés, ces dimères forment deux plans carrés ferromagnétiques distants; tandis que chacun des deux atomes non appariés se place au voisinage d'une face carrée. Cette structure est caractérisée par une énergie de cohésion de 2.23 eV/atome et un moment magnétique $2.82\mu_B$.

Nous avons également obtenu une structure formée d'un cube plus deux atomes de fer en position octaédrique sur deux faces opposées mais cette structure est instable.

3.3.10 L'agrégat Fe_{11} :

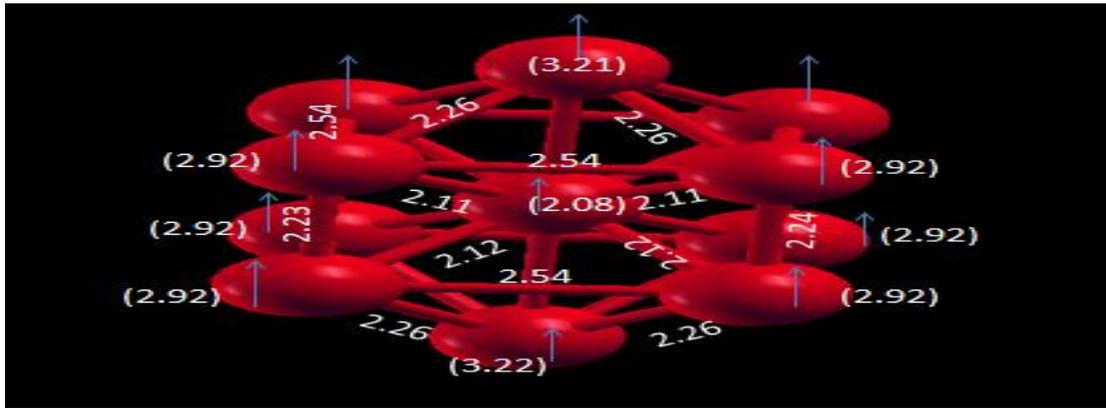


Fig. 3.12 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_{11} . La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés.

La structure géométrique obtenue représente une structure bipyramidale à base cubique centrée. Elle est caractérisée par une énergie de cohésion qui vaut 2.20 eV/atome et un moment magnétique total de $2.89 \mu_B$.

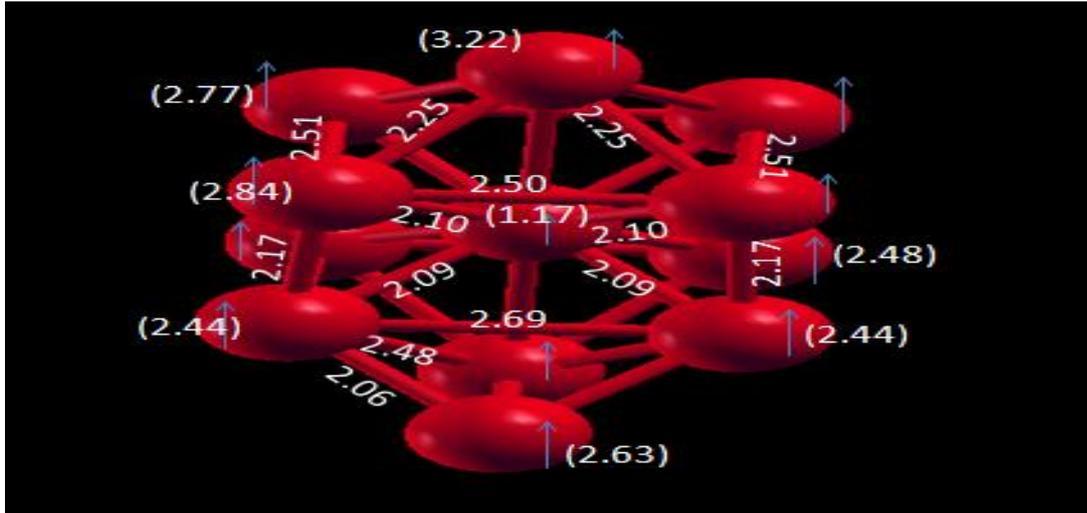
3.3.11 L'agrégat Fe_{12} :

Fig. 3.13 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_{12} . La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés.

Parmi toutes les structures programmées seule la structure représentée sur la figure (3.13) qui a été convergée ; elle est la plus stable. Elle est sous forme du tri pyramides dont deux a base d'un cube centré et l'autre à base triangulaire. Elle est défini par une énergie de cohésion de 2.08 eV/atome et un moment magnétique total de $2.71\mu_B$

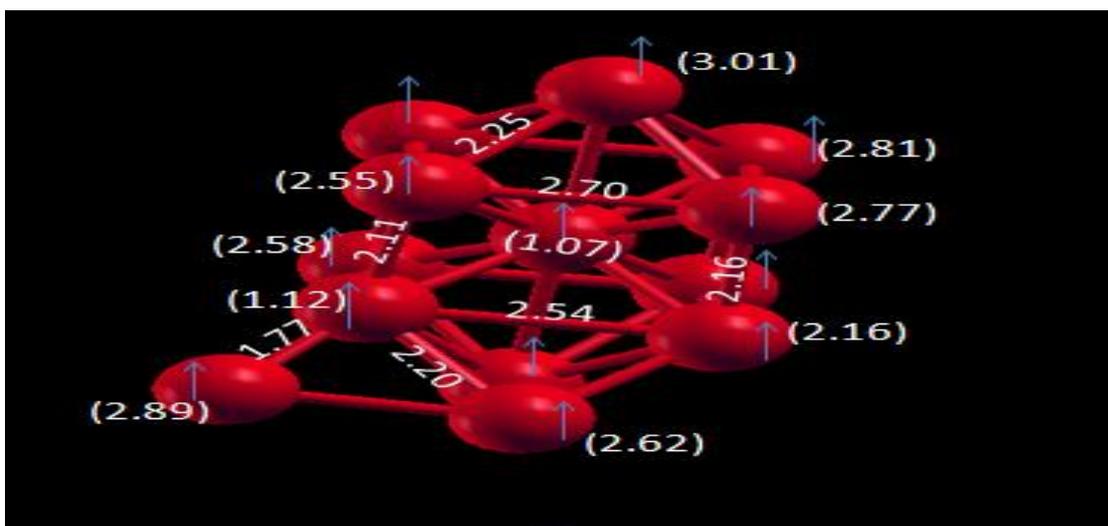
3.3.13 L'agrégat Fe_{13} :

Fig. 3.14 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_{13} . La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés.

La structure illustrée sur la figure 3.14 est la plus stable de clusters Fe_{13} . Sa structure géométrique qui converge représente une structure tri-pyramidale dont deux a base d'un cube centré et l'autre à base triangulaire non régulier. Elle est caractérisée par une énergie de cohésion de 1.97 eV/atome et un moment magnétique total de $2.38 \mu_B$.

3.3.14 L'agrégat Fe_{14} :

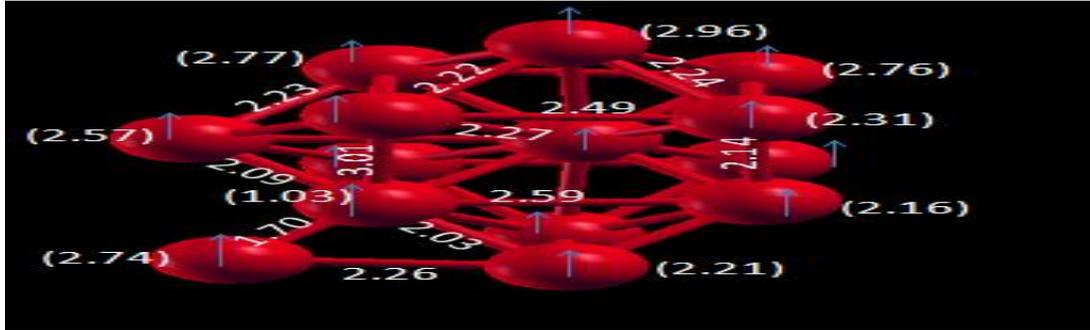


Fig. 3.15 – Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_{14} . La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentées.

Elle est caractérisée par une énergie de cohésion de 1.98 eV/atome et un moment magnétique total de $2.34 \mu_B$.

3.3.15 L'agrégat Fe_{15} :

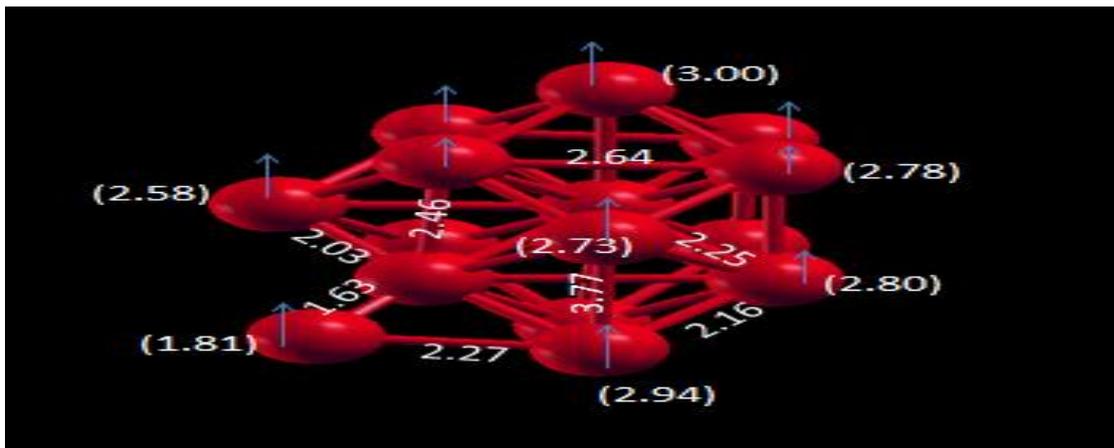


Fig. 3.16 – Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_{15} . La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentées.

Elle est caractérisée par une énergie de cohésion de 2.04 eV/atome et un moment magnétique total de $2.49 \mu_B$

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié les agrégats de Fer (Fe_n), pour n allant de 1 à 15 atomes. Nous avons commencé par tester les paramètres sur le dimère, car à notre connaissance, Fe_2 est la seule molécule synthétisée. Nos résultats montrent que le dimère de Fer possède une structure ferromagnétique avec un moment magnétique de $3.03 \mu_B$ par atome et une distance interatomique de 2.04 Å en bon accord avec l'expérience. Nous avons montré aussi que les atomes de Fer s'associent deux à deux, (par dimères) pour former les clusters de petites tailles.

3.4 Discussion des résultats :

Nous nous sommes intéressés au calcul des structures géométriques et des propriétés magnétiques des agrégats de fer dont la taille en nombre d'atome varie de 2 à 15 atomes. Pour cela, nous avons fait appel à une méthode qui utilise les pseudo-potentiels avec comme base de fonctions d'ondes une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Cette méthode nécessite l'optimisation à la fois des pseudo-potentiels et des bases associés à l'espèce atomique d'intérêt.

Nous avons commencé par générer les pseudo-potentiels et les bases de fer. Et en suite, nous avons fait des tests sur le dimère (Fe_2) et sur la structure cubique centrée du fer, dans le souci d'avoir un pseudo-potentiel optimisé qui donnera une description correcte des propriétés de ces systèmes, et d'optimiser la base de projection qui nous permettra de minimiser le temps des calculs.

Avec une énergie de cohésion est de 1,15 eV/atome. Et une distance interatomique de 2,04Å, le dimère du fer (Fe_2), présentent s des moments magnétiques parallèles de $3,03 \mu_B$ /atome. Ce résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux et bien meilleur que les résultats obtenu par M. Samah al [68]. Ces dernier on calculé pour le dimère de fer, une distance interatomique de 1,99Å.

L'énergie de cohésion des agrégats de fer en fonction de leur taille en nombre d'atome est représentée sur la figure 3,17

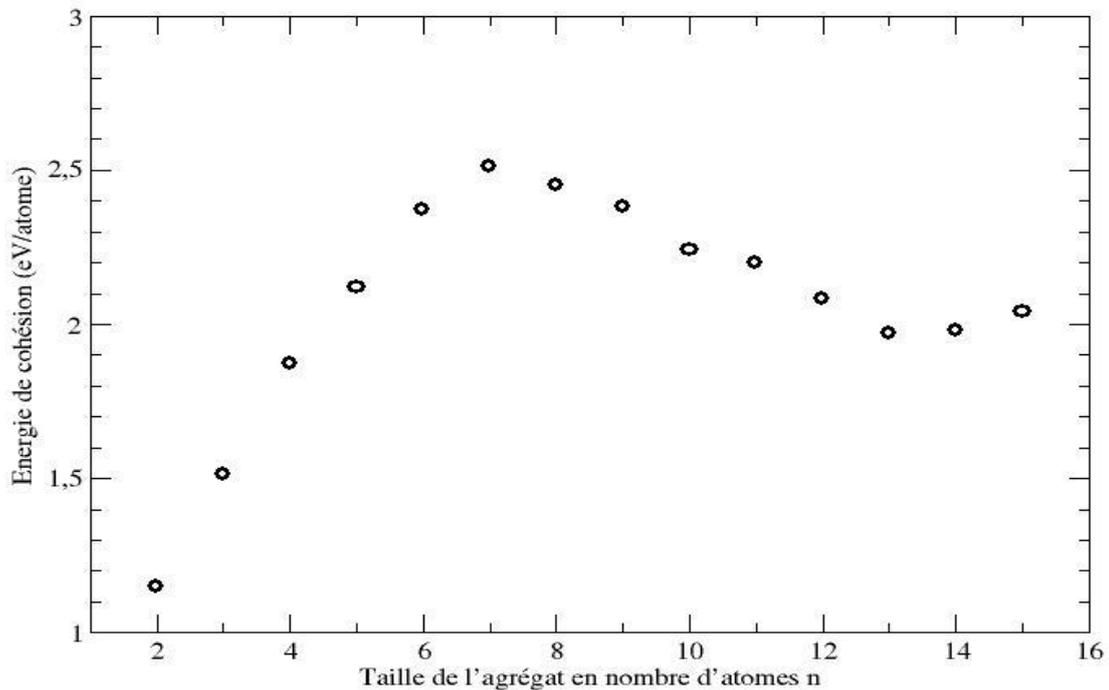


Fig 3.17 – Représentation des énergies de cohésion des agrégats de Fer (Fe_n) en fonction de leur taille en nombre d'atome

Cette énergie augmente de 1,14 eV/atome pour le Fe_2 pour passer à 2,51 eV/atome pour l'agrégat de Fe_7 , puis elle diminue pour atteindre la valeur de 1,79 eV/atome dans le cas de l'agrégat de Fe_{13} . Pour les agrégats dont la taille varie de 13 à 15 atomes, l'énergie de cohésion par atome varie très peu.

Pour la configuration magnétique, ce sont les structures ferromagnétiques qui sont les plus stables et le moment magnétique moyen par atome et de chaque agrégat est représenté sur la figure 3,18

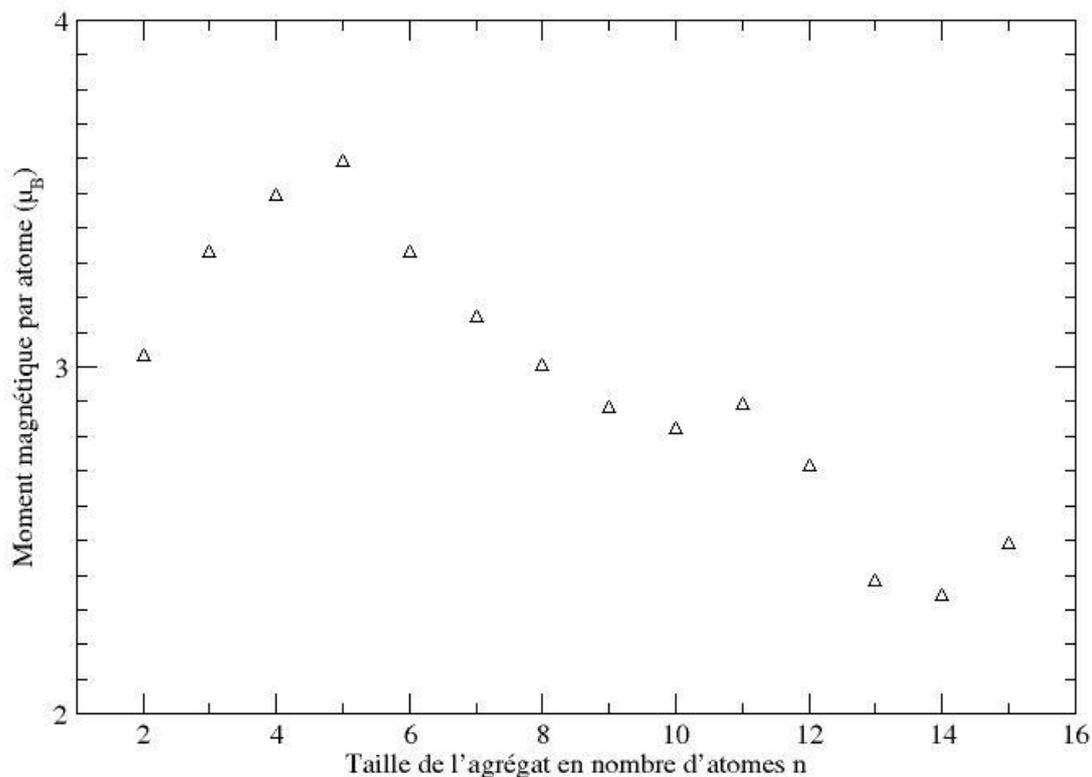
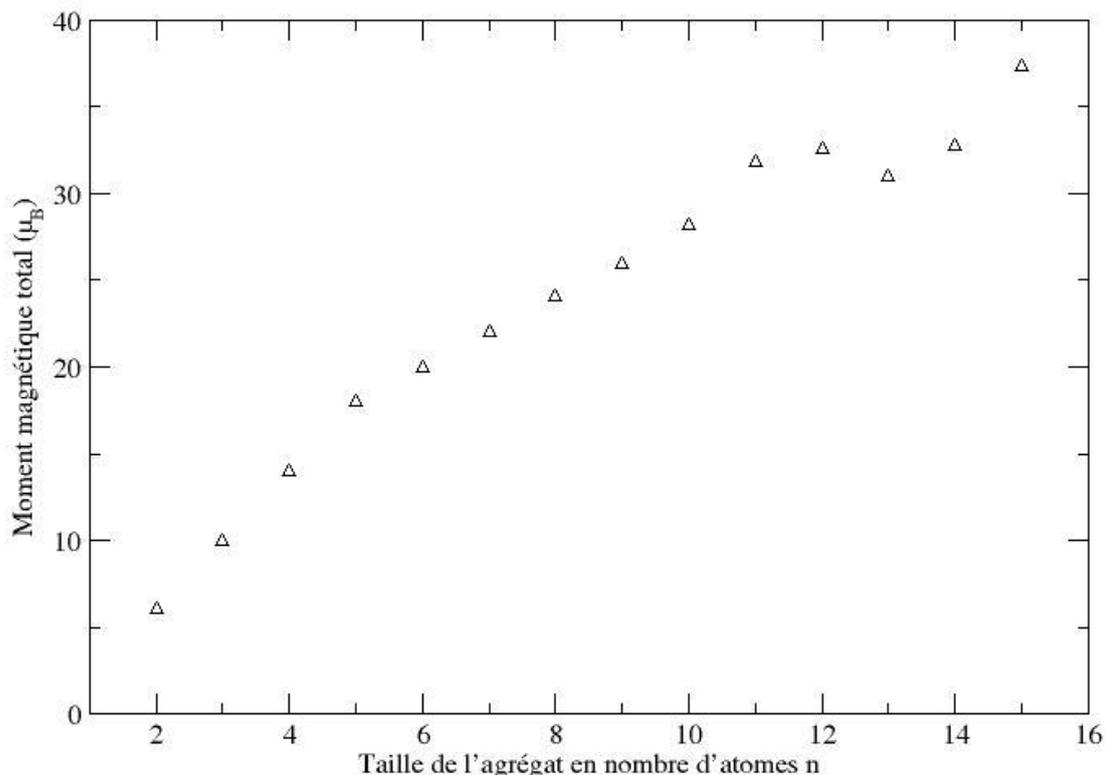


Fig 3.18 – Moment magnétique moyen par atome des petits agrégats de fer (Fe_n) en fonction de la taille en nombre d'atome.

Le moment magnétique moyen par atome varie d'un agrégat à un autre et la valeur maximal que nous avons obtenu est de $3,59 \mu_B$. Cette valeur diminue fortement pour passer à la valeur de $2,34 \mu_B$ pour l'agrégat de Fe_{14} . Nous constatons d'après nos calculs que le moment moyen par atome se stabilise pour les agrégats dont la taille varie de 13 à 15 atomes.

L'augmentation de la taille en nombre d'atome a pour effet directe d'augmenter le moment magnétique total des agrégats de Fe_n (voir Fig. 3,19).



La croissance du moment magnétique total est une conséquence directe du fait que les structures de l'état fondamental présentent une configuration ferromagnétique.

Cette croissance est assez rapide quand on passe de deux (Fe_2) à six atomes (Fe_6), ralentit légèrement en passant du Fe_6 au Fe_{10} et commence à se stabiliser au delà de 10 atomes.

Pour résumer nos résultats, nous retenons trois points essentiels :

- L'énergie de cohésion, varie très peu et commence à se stabiliser à partir de $n=13$ atomes (Fe_{13} , Fe_{14} et Fe_{15}).
- Le moment magnétique moyen, varie très peu et commence à se stabiliser à partir de $n=13$ atomes (Fe_{13} , Fe_{14} et Fe_{15}).
- L'augmentation du moment magnétique total commence à ralentir à partir de $n=10$ atomes.

Ces trois conclusions sont à prendre avec prudence et ne peuvent être généralisées sans que celle-ci ne soit vérifiée sur des agrégats de tailles plus grandes. D'où l'intérêt de poursuivre ce travail et d'aller au delà du Fe_{15} .

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur le calcul *ab initio* des structures géométriques et des propriétés magnétiques des agrégats de fer (Fe_n) pour n allant de 1 à 15. Nous avons utilisé pour cette étude le code SIESTA qui est très adapté pour ce type de calculs. Cette méthode qui permet aussi l'optimisation des structures par dynamique moléculaire, est développée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et elle utilise les pseudo-potentiels avec des fonctions d'ondes exprimées dans une base d'orbitales atomiques localisées (LCAO).

Après avoir exposé dans le première chapitre les éléments de la théorie quantique sur les quels sont fondées les méthodes de calculs *ab initio*, nous avons introduit le formalisme du pseudo-potentiel et décrit le code SIESTA dans le second chapitre. Nous avons consacré dans le troisième chapitre aux calculs des structures électroniques des petits agrégats de fer, dont la taille varie de deux à quinze atomes et ceci dans le but de déterminer leurs structures géométriques d'équilibres, de calculer leurs énergies de cohésion et déterminer leurs propriétés magnétiques.

Nous avons commencé par tester les pseudo-potentiels générés sur le dimère Fe_2 , car à notre connaissance c'est l'unique agrégat libre de fer qui est synthétisé expérimentalement. Nos résultats montrent que le dimère est ferromagnétique, et la distance interatomique calculée est de 2.02 \AA en bon accord avec la valeur expérimentale. Par la suite nous nous sommes intéressés à l'étude des agrégats de fer (Fe_n) avec n varie de 3 à 15 atomes.

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 pseudo-potentiels en l'occurrence le code SIESTA. Cependant même si nous avons obtenu des résultats satisfaisants, nous nous sommes limités aux calculs des agrégats de fer de petite taille comme nous nous sommes aussi limités au magnétisme colinéaire. Dans l'initier de tout suivre se travail au de la de Fe_{15} .

Liste des figures

Liste des figures :

- 2.1** Fonction d'onde réelles (AE) et pseudo fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4s du fer.
- 2.2** Croissance du temps de calcul avec le nombre d'électrons, gauche dans le cas des méthodes d'ordre N^3 et à droite dans le cas de l'algorithme d'ordre N
- 2.3** Comparaison de l'évolution du temps de calcul T_{cpu} en fonction du nombre d'électrons N , entre les méthodes d'ordre N et les méthodes d'ordre N^3
- 3.1** Les courbes en trait continue représentent les fonctions d'ondes all électrons (AE) et les courbes en trait discontinue représentent les pseudo-fonctions d'ondes (PS) des orbitales 4s, 4p et 3d. Les courbes de gauches et de droites correspondent respectivement aux rayons de coupure $r_c = 1.70$ u.a. et $r_c = 2.00$ u. a.
- 3.2** La variation de l'énergie de cohésion de la structure cubique centrée du Fer (bcc). La valeur du paramètre de réseau obtenu dans les bases DZP et TZP est de $2,89 \text{ \AA}$, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale qui est de $2,87 \text{ \AA}$ [].
- 3.3** Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_2 . La distance Interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- 3.4** Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_3 . La distance Interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- 3.5** Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_4 . La distance Interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- 3.6** Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_5 . La distance Interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- 3.7** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_6 . La distance Interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- 3.8** Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_7 . La distance Interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés **3.9**

Liste des figures

Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_8 . La distance Interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

3.10 Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe_9 . La distance Interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

3.11 Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_{10} . La distance Interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

3.12 Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_{11} . La distance Interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

3.13 Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_{12} . La distance Interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

3.14 Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_{13} . La distance Interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

3.15 Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_{14} . La distance Interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

3.16 Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe_{15} . La distance Interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

3.17 Représentation des énergies de cohésion des agrégats de Fer (Fe_n) en fonction de leur taille en nombre d'atome

3.18 Moment magnétique moyen par atome des petits agrégats de fer (Fe_n) en fonction de la taille en nombre d'atome

3.19 L'augmentation de la taille en nombre d'atome a pour effet directe d'augmenter le moment magnétique total des agrégats de Fe_n

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. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I – theory and methods. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 :89-110, 192
- [4] W. Pauli, *Phys. Rev.* 58, 719 (1940).
- [5] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.*, 61 :126-148, 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. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [9] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602 (1927).
- [10] P. Hohenberg, W.Kohn, *Phys. Rev.* 136, (1964).
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* A140? 1133(1965).
- [12] L. Hedin, B.I. Lundqvist. *J. Phys.* C4, 2064 (1971).
- [13] U. Von Barth, L. Hedin. *J. Phys.* C5, 1629 (1972).
- [14] J. F. Janak. *Phys. Rev.* B16, 255 (1977).
- [15] D. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett* 45, 4264 (1980).
- [16] J. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *J. Can. Phys. Rev.* 58, 1200 (1980).
- [18] S. H. Vosko and L. Wilk, *Phys. Rev. B* 22, 3812 (1980).
- [19] C. S. Wang, B. M. Klein and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1852 (1985).
- [20] D. Porezag and M.R. Perderson, *J. Chem. Phys.* 102, 9345(1995).
- [21] J. Backer, M. Muir and J. And zelm, *J. Chem. Phys.* 102, 2063(1995).
- [22] L. Fan and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10890(1992).
- [23] B. G. Johnson, P. M. W. Gill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 98, 5612 (1993).
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 97, 9173 (1992).
- [25] P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends. *Phys. Rev.* B54, 5326 (1996).
- [26] M. K^orling and J. H^aglund, *Phys. Rev.* B45, 13293 (1992).
- [27] A. Garcia, C. Als^oasser, J. Zhu, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* B46, 9829 (1992) ; 47, 4150 (1993).
- [28] D. C. Langreth and J. P. Perdew. *Phys. Rev.* B21, 5469 (1980).
- [29] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981).
- [30] C. D. Huand , D. C. Langreth. *Phys. Scr.* 32, 391 (1985).
- [31] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* B33, 8822 (1986).
- [32] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.* B33, 8800 (1986).

- [33] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [34] J. P. Perdew, Y. Wang and K. Burke, Phys. Rev. B57, 16533 (1996).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).
- [36] T. Asada and K. Terakura, Phys. Rev. B46, 13599 (1992).
- [37] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B40, 1997 (1989).
- [38] V. Ozolin's and M. Kurling, Phys. Rev. B48, 18304 (1993).
- [39] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 5188(1976).
- [40] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 18 5897(1978).
- [41] I. Shavitt. The history of evolution of Gaussian basis sets, Israel J. Chem., 33 : 357, 1993. 14, 15, 16.
- [42] E. R. Davidson and D. Feller. Basis set selection for molecular calculations. Chem. Rev, 86(4) : 681-696, 1986. 44, 45, 46.
- [43] C. Herring. A new method for calculating wave function in crystals. Phys. rev. 57, 1163-1177 (1940).
- [44] V. Heine, The pseudopotential concept, in H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, eds., solid state physics vol. 24 (Academic press, Newyork) 1-36 (1970).
- [45] U. Von Barth and C. D. Gelatt, Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. Phys. Rev. B21, 2222-2228 (1980).
- [46] W. E. Pickett. pseudopotential methods in condensed matter applications, computer physics report 9, 115-198(1989).
- [47] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [48] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [49] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter. phys. rev. B 54, 1703 (1996).
- [50] C. Hatwigsen, S. Goedecker and J. Hutter. Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [51] G. P. Kerker. J. Phys. C 13, L 189 (1980).
- [52] G. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter, Phys. Rev. B 26, 4199(1982).
- [53] H. S. Greenside and M. Schluter, Phys. Rev. B28, 535 (1983).
- [54] N. Troullier, and J.L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [55] S. G. Louie, S. Froyen and M. Cohen, Phys. Rev. B 26,1738 (1982).
- [56] L. Kleinman and D. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 (1982).
- [57] R. Car et M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).
- [58] D. Max et Hutter, In Modern Methods and Algorithms of Quantum chemistry proceeding,(Forschungszentrum J'ulich, NIC series Volume1, 2000).
- [59] K. Ohno, K. Esfarjani. Y. Kawazoe, Computation Materiels Science : From ab initio to Monte Carlo Methods(Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999).
- [60] M. P. Teter, M. C. Payn and D. C Allan, Phys. Rev. B40 , 12255- 12263(1989).

BIBIOGRAPHE

- [61] I. Stich, R. Car, M. Parrinello and S. Boroni, *Phy. Rev. B* 39, 4997-5004(1989).
- [62] M. J. Gillan, *J. Phys. : Condens Matter* 1, 689-711(1989).
- [63] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* 53, R 10441 (1996).
- [64] D. Sanchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum chem.* 65. 453 (1997).
- [65] P. Ordejón, D. A. Drabold, R. M. Martin and M. P. Grumbach, *Phys. Rev. B* 51, 1456 (1995).
- [66] P. Ordejón, *Comp. Mat Science* 12, 157 (1998).
- [67] O. F. Sankey and D. J. Nicklewski, *Phys. Rev. B* 401, 3979(1989). *Physics B4*, Vol.7, 1079-1114(1993).
- [68] M. Samah and B. Moula, *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA* 57(2) 166–171 ABRIL 2011.
- [69] P. A. Montano, *Sol. Stat. Comm.* 35 (1980) 53.
- [70] H. Purdum, P.A. Montano, G.K. Shenoy, and T. Morrison, *Phys. Rev. B.* 25 (1982) 4412.
- [71] M. Moskovits and D.P.J. Dilella, *Chem. Phys.* 73 (1980) 4917.
- [72] E. M. Nour, C. Alfaro-Franco, K.A. Gingerich, and J.J. Laane, *Chem.Phys.* 86 (1987) 4779.
- [73] T. L. Haslett, K.A. Bosnick, S. Fedrigo, and M. Moskowits, *J. Chem.Phys.* 111 (1999) 6456.
- [74] J. L. Chen, C.S. Wang, K.A. Jackson, and M.R. Pederson, *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 6558.
- [75] M. Castro and D.R. Salahub, *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 11842.
- [76] P. Ballone and R.O. Jones, *Chem. Phys. Lett.* 233 (1995) 632.
- [77] G.L. Gutsev and C.W. Bauschlicher Jr., *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 7013.
- [78] O. Dieguez, M.M.G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, and L. J. Gallego, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 205407.
- [79] C. Kohler, G. Seifert, and T. Frauenheim, *Chem. Phys.* 309(2005) 23.
- [80] S. Yu, S. Chen, W. Zhang, L. Yu, and Y. Yin, *Chem. Phys. Lett.* 446 (2007) 217.
- [81] Purdum H, Montaro PA, Shenoy Gk , Morrison *phys.Rev B* 25(7) : 4412-4417
- [82] J. P.Wang and H.L. LO, *J. Appl. phys.* 75(1994) 7428
- [83] P. Calaminic ,*Chem. phys. LH.* 387 (2004) 253.

Résumé

Résumé :

Les propriétés magnétiques ainsi que les structures géométriques des agrégats de fer Fe_n ($n=1-15$) ont été réalisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons consacré aux calculs des propriétés magnétique et électroniques des agrégats de fer Fe_n , dont la taille varie de deux à quinze atomes et ceci dans le but de déterminer leurs structures géométriques d'équilibres, de calculer leurs énergies de cohésion et déterminer leurs propriétés magnétiques.

Abstract:

The magnetic and geometric structures of iron aggregates Fe_n ($n = 1-15$) were performed in the context of the functional theory of density (DFT) properties.

We have devoted to the calculation of magnetic and electronic properties of aggregates of iron Fe_n , ranging in size from two to fifteen carbons and this in order to determine their geometric structures equilibrium, calculate their cohesive energies and determine their properties magnetic.

المخلص

تطرقنا في هذه الرسالة الى دراسة الخصائص المغناطيسية و الهندسية للجزيئات الصغيرة ذرات الحديد التي تتراوح بين 1-15. الدراسة تمت باستخدام النظرية الوظيفية للكثافة الالكترونية في الجزء الاول تطرقنا الى عرض الاجزاء الاساسية للنظرية الكمية التي تتناسس عليها برمجة الحساب. وتطور الحسابية لحل معادلات الفزياء الكمية.

كما قمنا في الجزء الثاني ببرمجة المعطيات في الحاسوب حسب القواعد الاساسية لبرنامج سيبستا لذرة الحديد مع البيانات

الهندسية

بينما قمنا في الجزء الاخير بحساب الخصائص الهندسية و المغناطيسية لجزيئات الحديد بغية الحصول على الصيغة الهندسية المتوازنة و ايجاد خصائصها المغناطيسية و حساب طاقة التماسك لذراتها.