



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 PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU
DIPLOME DE MASTER 2 EN PHYSIQUE
OPTION

Physique des Matériaux

Calculs ab-initio des structures électroniques de l'oxyde de fer

Présenté par : **Messouak Youcef**
Oularbi Abderahamane Mustapha

La Soutenance aura lieu le 20/06/2023 à 10h

Devant le jury :

Président :	Mr M. CHIBANI	M.C.A	Univ. Bouira
Rapporteur :	Mr S. BENAMARA	M.C.B	Univ. Bouira
Examineurs :	Mr Dj. ZERIRGUI	M.C.B	Univ. Bouira
	Mr H. ZITOUNE	M.C.B	Univ. Bouira

ANNEE UNIVERSITAIRE 2022/2023

Dédicace

Je dédie humblement ce travail à mes très chers parents, à qui je suis infiniment redevable. Aucune dédicace ne saurait exprimer tout ce que je leur dois. Que Dieu les garde.

À ma petite famille, Chamssou, Ibtihale, Maria, Ranime, ainsi qu'à mes amis Youcef, Bilal et Fariel. Vous êtes la source de ma confiance et de mon courage, et je vous suis reconnaissant pour tout l'amour que vous me donnez.

À tous mes amis, qui ont été présents et qui m'ont soutenu tout au long de ce travail.

Que cette dédicace témoigne de mon profond respect et de ma gratitude envers vous tous.

Merci.

- *Abderrahmane*

Dédicace

À mes chers parents, à mes frères, à mes sœurs, à leurs époux et enfants, votre amour, votre soutien et vos sacrifices ont été essentiels à ma réussite.

Ce mémoire est dédié à vous, car c'est grâce à votre présence et vos encouragements que j'ai pu réaliser ce parcours académique.

À mon binôme, ta collaboration et ton soutien inconditionnel ont été précieux tout au long de ce mémoire. Nous avons surmonté les défis ensemble et je suis reconnaissant d'avoir eu la chance de travailler à tes côtés.

À mes amis, camarades et collègues d'études, vos encouragements et votre amitié ont été une source de motivation constante. Merci d'avoir partagé ce voyage avec moi.

À mes oncles, tantes, cousins et cousines, votre soutien indéfectible a été très apprécié. Je vous remercie d'avoir cru en moi et de m'avoir soutenu tout au long de ce parcours.

À la mémoire de mon cher ami Nouri, je tiens à lui rendre hommage et à exprimer ma profonde gratitude pour l'amitié sincère et les souvenirs partagés. Ta présence et ton soutien ont marqué ma vie, et tu resteras à jamais dans nos cœurs. Ce mémoire est dédié à toi, en souvenir des moments précieux que nous avons vécus ensemble. Ta mémoire sera toujours une source d'inspiration et de motivation pour moi. Que ton âme repose en paix.

À la mémoire de mes grands-pères et grands-mères, vous avez été des modèles de sagesse, d'intégrité et de résilience. Votre héritage continue de m'inspirer et de me guider dans mes réalisations. Je suis honoré de pouvoir poursuivre vos valeurs et votre héritage à travers ce mémoire. Que vos âmes reposent en paix.

Enfin, à toutes les personnes qui ont joué un rôle dans ma vie étudiante, je vous adresse mes sincères remerciements. Votre soutien et vos encouragements ont été d'une importance capitale dans mon cheminement.

- *Youcef*

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadrant BENAMARA Salem pour l'orientation, la confiance, la patience et ses bonnes explications qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Mr M. CHIBANI, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. et également Messieurs : DJ. ZERIRGUI et H. ZITOUNE, pour avoir accepté d'examiner ces travail.

Nos vifs remerciements vont également à tous les professeurs qui nous ont enseigné. En particulier à notre enseignant Monsieur BOUHDJAR Lazher, qui était toujours à l'écoute, à côté de nous à tous moments, ainsi pour l'inspiration, l'aide et ses conseils.

Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, nous souhaitons exprimer nos chaleureux remerciements à nos familles qui ont toujours été à nos côtés et qui nous ont apporté un soutien inébranlable tout au long de la réalisation de ce mémoire. Leur amour, leur encouragement et leur compréhension ont été des piliers essentiels dans notre parcours académique. Nous leur sommes profondément reconnaissants pour leur présence constante, leurs encouragements incessants et leur confiance en nos capacités. Ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien inconditionnel et leur dévouement. Nous leur adressons nos plus sincères remerciements et notre amour éternel.

Résumé

Contexte : Le domaine de la science des matériaux et de la physique des solides nécessite une compréhension approfondie des propriétés électroniques et magnétiques des composés. L'oxyde de fer Fe_2O_3 est un matériau d'intérêt particulier en raison de ses applications potentielles dans les domaines de l'électronique, de la catalyse et de la science de l'environnement. Dans ce mémoire, nous avons utilisé des méthodes de calcul ab initio pour étudier en détail les propriétés électroniques et magnétiques de Fe_2O_3 .

Objectif : L'objectif principal de ce mémoire était d'explorer les propriétés électroniques et magnétiques de Fe_2O_3 en utilisant des calculs ab initio. Nous avons cherché à obtenir des informations sur la densité électronique, la structure de bande et l'énergie de gap du matériau. Ces résultats nous permettront de mieux comprendre les propriétés fondamentales de Fe_2O_3 et d'ouvrir la voie à des applications potentielles dans divers domaines.

Méthodologie : Pour atteindre nos objectifs, nous avons utilisé le logiciel de calcul ab initio SIESTA avec une approche basée sur l'approximation de gradient généralisé (GGA). Nous avons effectué des calculs de structure électronique en utilisant la base de projection des pseudoorbitales atomiques localisées (PAOs). Les résultats obtenus ont été analysés en détail et comparés avec des données expérimentales lorsque disponibles.

Résultats : Nos calculs ab initio ont révélé des informations précieuses sur les propriétés électroniques de Fe_2O_3 . Nous avons observé la densité électronique, la structure de bande et l'énergie de gap du matériau. Ces résultats ont confirmé certaines caractéristiques déjà connues et ont révélé de nouvelles informations sur la nature de la liaison et les interactions électroniques dans Fe_2O_3 .

Conclusion : Ce mémoire a démontré l'efficacité des méthodes de calcul ab initio pour l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux. Les résultats obtenus pour Fe_2O_3 contribuent à notre compréhension de ce matériau et ouvrent des perspectives pour de futures recherches et applications. Il est également souligné l'importance de la combinaison entre les approches théoriques et expérimentales pour une compréhension approfondie des systèmes étudiés.

Mots-clés : Calcul ab initio, Fe_2O_3 , propriétés électroniques, propriétés magnétiques, densité électronique, structure de bande, énergie de gap.

Abstract

Context : The field of materials science and solid-state physics requires a deep understanding of the electronic and magnetic properties of compounds. Iron oxide Fe_2O_3 is a material of particular interest due to its potential applications in electronics, catalysis, and environmental science. In this thesis, we employed ab initio calculation methods to study the electronic and magnetic properties of Fe_2O_3 in detail.

Objective : The main objective of this thesis was to explore the electronic and magnetic properties of Fe_2O_3 using ab initio calculations. We sought to obtain information about the electronic density, band structure, and energy gap of the material. These results would allow us to gain a better understanding of the fundamental properties of Fe_2O_3 and pave the way for potential applications in various fields.

Methodology : To achieve our objectives, we utilized the ab initio calculation software SIESTA with a generalized gradient approximation (GGA) based approach. We performed electronic structure calculations using the projected augmented wave (PAW) method. The obtained results were analyzed in detail and compared with available experimental data.

Results : Our ab initio calculations revealed valuable insights into the electronic properties of Fe_2O_3 . We observed the electronic density, band structure, and energy gap of the material. These results confirmed some known characteristics and provided new insights into the bonding nature and electronic interactions in Fe_2O_3 .

Conclusion : This thesis demonstrated the effectiveness of ab initio calculation methods in studying the electronic and magnetic properties of materials. The obtained results for Fe_2O_3 contribute to our understanding of this material and open avenues for future research and applications. The importance of combining theoretical and experimental approaches for a comprehensive understanding of the studied systems is also emphasized.

Keywords : Ab initio calculation, Fe_2O_3 , electronic properties, magnetic properties, electronic density, band structure, energy gap.

Abstract

Context : The field of materials science and solid-state physics requires a deep understanding of the electronic and magnetic properties of compounds. Iron oxide Fe₂O₃ is a material of particular interest due to its potential applications in electronics, catalysis, and environmental science. In this thesis, we employed ab initio calculation methods to study the electronic and magnetic properties of Fe₂O₃ in detail.

Objective : The main objective of this thesis was to explore the electronic and magnetic properties of Fe₂O₃ using ab initio calculations. We sought to obtain information about the electronic density, band structure, and energy gap of the material. These results would allow us to gain a better understanding of the fundamental properties of Fe₂O₃ and pave the way for potential applications in various fields.

Methodology : To achieve our objectives, we utilized the ab initio calculation software SIESTA with a generalized gradient approximation (GGA) based approach. We performed electronic structure calculations using the projected augmented wave (PAW) method. The obtained results were analyzed in detail and compared with available experimental data.

Results : Our ab initio calculations revealed valuable insights into the electronic properties of Fe₂O₃. We observed the electronic density, band structure, and energy gap of the material. These results confirmed some known characteristics and provided new insights into the bonding nature and electronic interactions in Fe₂O₃.

Conclusion : This thesis demonstrated the effectiveness of ab initio calculation methods in studying the electronic and magnetic properties of materials. The obtained results for Fe₂O₃ contribute to our understanding of this material and open avenues for future research and applications. The importance of combining theoretical and experimental approaches for a comprehensive understanding of the studied systems is also emphasized.

Keywords : Ab initio calculation, Fe₂O₃, electronic properties, magnetic properties, electronic density, band structure, energy gap.

Table des matières

1	Partie théorique	2
1.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	2
1.1.1	Thomas et Fermi	2
1.1.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	3
1.1.3	Les équations de Kohn et Sham	4
1.1.4	Les approximations de la DFT	6
1.2	Mise en oeuvre de la DFT	7
1.2.1	Les bases de projection	7
1.2.2	Base d'ondes planes	8
1.2.3	Les bases d'orbitales atomiques (LCAO)	9
2	Pseudo-potentiels et code de calcul : <i>SIESTA</i>	12
2.1	Les pseudo-potentiels	12
2.2	Les pseudo-potentiels à norme conservée	13
2.2.1	Méthode de Troullier-Martins	14
2.2.2	Correction non linéaire de cœur	15
2.2.3	Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	16
2.3	Le code SIESTA	18
3	Propriétés électroniques de l'hématite (α-Fe₂O₃)	22
3.1	Données expérimentales et théorique pour le Fe ₂ O ₃	23
3.1.1	Structure cristalline de l'hématite	23
3.1.2	Propriétés électriques et magnétiques	23
3.1.3	Quelques propriétés des oxydes de fer	23
3.2	Pseudopotentiel et Base de projection de Fe	24
3.2.1	Pseudopotentiel de Fe	24
3.2.2	Base de projection de Fe	26
3.3	Pseudopotentiel et Base de projection de O	28
3.3.1	Pseudopotentiel de O	28
3.4	Calcul des structure électronique du Fe ₂ O ₃	29
3.4.1	Structrue Géométrique	29
3.4.2	Maille conventionnelle	29
3.4.3	Maille primitive	30
3.5	Résultats	31
3.5.1	Propriétés Géométrique et Magnétique de Fe ₂ O ₃	31
3.5.2	Structure du bandes de α -Fe ₂ O ₃	32
3.5.3	La densité d'état de α -Fe ₂ O ₃	33
3.6	Discusssion des résultat	35

Table des figures

2.1	L'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire ab initio . . .	18
3.1	Structure cristallographique de l'hématite.	23
3.2	Echantillon de Fe_2O_3	24
3.3	Les fonctions d'ondes réelles pour les orbitales 4s, 4p, et 3d sont représentées en trait noir. Les pseudofonctions d'ondes associées aux orbitales 3d, 4f, 4p et 4s obtenues respectivement avec des rayons de coupures de 0.7 u.a., 2 u.a., 2.4 u.a. et 2.3 u.a sont représentées en rouge	25
3.4	Variation de l'énergie de cohésion du dimer Fe_2 en fonction de la taille de la base pour différentes énergies d'excitation E_{PAOs}	27
3.5	Les fonctions d'ondes réelles pour les orbitales 2P, 2s, 3d, 4f sont représentées en trait noir. Les pseudofonctions d'ondes associées aux orbitales 3d, 4f, 4p et 4s obtenues respectivement avec des rayons de coupures de 0.6 u.a., 0.68 u.a., 0.65 u.a. et 2 u.a sont représentées en rouge	28
3.6	La maille primitive de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec la seule constante de réseau étiquetée. Les atomes de Fe se trouvent à la position de Wyckoff (4c) et les atomes de O se trouvent à la position (6e).	30
3.7	Réseau cristallin de Fe_2O_3	30
3.8	Structure de bandes de l'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	32
3.9	contributions des orbitales 4S, 4p, et 3d à la densité d'états du fer	33
3.10	contributions des orbitales 2S, 2p, et 3d à la densité d'états de l'oxygène .	34

Liste des tableaux

3.1	Tableau des valeurs de r_{core} , distance interatomique et moment magnétique	26
3.2	Propriétés structurales des fonctionnels standards	31
3.3	Propriétés magnétiques à partir des fonctionnels standards.	31

Introduction

L'étude de la structure électronique des matériaux joue un rôle crucial dans la compréhension de leurs propriétés physiques et chimiques. Depuis plus d'un siècle, des méthodes de calcul ont été développées pour simuler la structure électronique des matériaux.

Parmi ces méthodes, on peut distinguer deux grandes catégories : les méthodes semi-empiriques et les méthodes *ab initio*. Les méthodes semi-empiriques sont basées sur des données expérimentales, tandis que les méthodes *ab initio* sont basées sur la résolution d'équations mathématiques sans ajustement de paramètres expérimentaux.

Grâce au développement de l'outil informatique, les méthodes *ab initio* ont connu un développement considérable ces dernières décennies, permettant de simuler des systèmes de plus en plus complexes avec une grande précision. dans ce contexte, que cette étude propose d'utiliser une méthode *ab initio* avancée pour étudier les propriétés structurales de l'oxyde de fer.

L'objectif de cette étude est de comprendre les propriétés électroniques, structurales et magnétiques de l'oxyde de fer en utilisant des simulations de calcul *ab initio*.

Afin de comprendre les fondements théoriques des méthodes de calcul *ab initio*, il est important d'exposer les éléments clés de la théorie quantique non relativiste.

Chapitre 1

Partie théorique

Ce chapitre est consacré la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais "Density Functional Theory") permet d'étudier les propriétés électroniques d'un système en termes de sa densité électronique. Cette théorie est basée sur l'idée que la densité électronique contient toute l'information nécessaire pour décrire complètement le système, en vertu du postulat de Thomas [1] et Fermi. Cependant, il a fallu attendre 1964 pour que les physiciens Hohenberg et Kohn [2] formulent une première version rigoureuse de la DFT, énonçant que l'énergie totale d'un système quantique peut être exprimée comme une fonctionnelle de sa densité électronique. Depuis lors, la DFT a connu un grand développement et est devenue l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour le calcul de propriétés électroniques et structurales de systèmes complexes.

1.1.1 Thomas et Fermi

Dans l'approche de Thomas [1] et Fermi [3], un système présentant une densité électronique non uniforme et une variation lente dans l'espace est divisé en petits volumes élémentaires d^3r . Dans chaque volume, les électrons sont supposés se comporter de la même manière que s'ils évoluaient dans un gaz homogène, caractérisé par une densité constante $\rho(\vec{r})$, sans interaction, dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ donné par l'équation suivante :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.1)$$

La théorie de Thomas et Fermi repose sur une approche de la fonctionnelle de la densité où les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées en fonction de la densité électronique.

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d^3r \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.2)$$

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

La théorie de Thomas et Fermi ne tient pas compte des interactions d'échange et de corrélation. Cependant, elle a l'avantage d'avoir introduit une idée novatrice qui a donné naissance, en 1964, à une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.1.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le postulat de Thomas et Fermi stipule que propriétés électroniques d'un système en interaction sont entièrement déterminées par la densité électronique. En 1935, Hohenberg et Kohn [2] ont montré l'existence d'une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée au principe variationnel.

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur deux théorèmes mathématiques rigoureux : le premier théorème d'existence stipule qu'une densité électronique unique détermine l'état fondamental du système, tandis que le second théorème variationnel indique que l'état fondamental est atteint lorsque la densité électronique minimise la fonctionnelle d'énergie.

Ces deux théorèmes permettent ainsi de déterminer les propriétés électroniques d'un système de manière exacte et sans avoir besoin d'une connaissance complète de la fonction d'onde électronique.

1.1.2.1 Théorème 1

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré dans un potentiel extérieur sont entièrement déterminées par la densité électronique totale en chaque point $\rho(r)$. En effet, il n'existe qu'une seule densité électronique pour l'état fondamental, ce qui implique l'unicité de l'énergie totale E . Autrement dit, deux potentiels extérieurs différents ne peuvent donner lieu à la même densité pour l'état fondamental. L'énergie totale d'un système polyélectronique en interaction à l'état fondamental s'exprime alors comme une fonctionnelle de la densité électronique, comme le montrent les équations suivantes :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r) \rho(\vec{r}) d^3r. \quad (1.3)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.4)$$

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

1.1.2.2 Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ du système polyélectronique est minimale quand la densité électronique $\rho(\vec{r})$ coïncide avec celle de l'état fondamental. On applique le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré $E[\rho(\vec{r})]$, avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable variationnelle :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu \quad (1.5)$$

où μ est une constante qui impose la conservation du nombre de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \quad (1.6)$$

on obtient l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (1.7)$$

La résolution de cette équation nécessite de connaître la fonctionnelle universelle C'est ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

1.1.3 Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [4] ont développé une approche dans laquelle ils utilisent un système fictif d'électrons sans interaction baignant dans un potentiel extérieure V_{ext} tel que le système sans interaction a la même densité à l'état fondamental que celle du système réel en interaction. En appliquons les théorèmes de Hohenberg et Kohn, l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.8)$$

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 $T_0[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.9)$$

est remplacé par un système fictif sans interaction dans un champs effectif V_{eff} et l'équation (1.28) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (1.10)$$

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

$$\left[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.11)$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.12)$$

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

$$\left[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \right] \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}). \rho(\vec{r}) = \varrho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}). \quad (1.13)$$

où $\varrho^{\uparrow}(\vec{r})$ 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 $E_{xc}[\varrho(\vec{r})]$.

1.1.4 Les approximations de la DFT

1.1.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont proposé une approximation de la densité locale (LDA) pour les systèmes peu homogènes. Selon cette approximation, la densité électronique peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int |\nabla\rho(\mathbf{r})|^2\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (1.14)$$

où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange et de corrélation.

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

$$E_{xc}[\varrho(\vec{r})] = \int \varrho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\varrho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (1.15)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'équation suivante :

$$V_{xc}[\varrho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\varrho(\vec{r})]}{\delta\varrho(\vec{r})} = \frac{\delta(\varrho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\varrho(\vec{r})])}{\delta\varrho(\vec{r})} \quad (1.16)$$

La LSDA (local spin density approximation) correspond à la généralisation de l'approximation de la densité locale (LDA) aux systèmes magnétiques de spins polarisés (up, down). Les équations suivantes permettent de définir la fonctionnelle d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\varrho(\vec{r})] = \int \varrho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\varrho(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (1.17)$$

$$\varrho(\vec{r}) = \varrho^{\uparrow}(\vec{r}) + \varrho^{\downarrow}(\vec{r}). \quad (1.18)$$

$$V_{xc}[\varrho^{\uparrow}(\vec{r}), \varrho^{\downarrow}(\vec{r})] = \frac{\delta(\varrho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\varrho^{\uparrow}(\vec{r}), \varrho^{\downarrow}(\vec{r})])}{\delta\varrho(\vec{r})}. \quad (1.19)$$

Comparée à la méthode Hartree-Fock, l'approximation de la densité locale (LDA) généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés (LSDA) est une méthode ab initio très pratique pour les calculs numériques. Elle fournit des résultats précis pour les systèmes dont la densité varie lentement.

Cependant, cette approximation conduit à une surestimation des énergies de liaison des molécules, entraînant ainsi un raccourcissement des distances de liaison. En revanche, elle sous-estime les barrières de potentiel (gaps) dans les semi-conducteurs et les isolants. De plus, elle prédit à tort que la structure cfc est plus stable pour le fer, alors que la structure bcc est en réalité la plus stable à température ambiante [5, 6] .

Depuis 1985, des recherches ont été menées pour améliorer l'approximation de la densité locale. Celles-ci ont conduit à l'émergence d'une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation qui prennent en compte à la fois la densité électronique et son gradient.

1.1.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La méthode GGA est une amélioration de la méthode LDA (Local Density Approximation) qui prend en compte le gradient de la densité électronique. Elle permet une meilleure description des liaisons covalentes, des états de transition et des propriétés de surface.

La fonctionnelle d'échange-corrélation GGA est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.20)$$

Où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique, ϵ_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation dépendant de la densité électronique et de son gradient.

Les fonctionnelles GGA les plus couramment utilisées sont la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [7] et la fonctionnelle de Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP). En utilisant l'approximation de la GGA-PBE, il est possible d'obtenir des résultats de calculs corrects pour les matériaux de transition ainsi qu'une meilleure description de leurs propriétés magnétiques [8]. Nous utiliserons cette approximation pour nos calculs.

1.2 Mise en oeuvre de la DFT

Les méthodes de calcul basées sur la DFT ont révolutionné la modélisation des matériaux en permettant d'obtenir des résultats précis pour une grande variété de systèmes, allant des métaux aux molécules organiques en passant par les matériaux composites. Grâce à la DFT, il est possible de prédire les structures cristallines, les énergies de formation, les propriétés électroniques et magnétiques, ainsi que les spectres vibratoires et optiques des matériaux. Les calculs DFT ont également l'avantage d'être relativement rapides et peu coûteux en termes de temps de calcul par rapport à d'autres méthodes de simulation telles que les calculs *ab initio* ou les simulations moléculaires. Cela en fait un outil précieux pour la conception de nouveaux matériaux et la compréhension des propriétés des matériaux existants.

1.2.1 Les bases de projection

Pour résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham (1.34), il faut choisir une base pour les fonctions d'onde $\phi_n(\vec{r})$ que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\phi_n = \sum_p C_p^n \phi_p^{base} \quad (1.21)$$

Où les ϕ_p^{base} , sont les fonctions de base et C_p^n les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_p^n pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

A décomposition exacte des fonctions d'onde mono-électroniques $\phi_n(\vec{r})$ implique que le nombre de fonctions de base doit être infini. Nous serons donc amenés à limiter le développement en utilisant certains critères pour pouvoir mener le calcul numérique et résoudre le système d'équations suivant :

$$\sum_j [\langle \phi_i | H_n | \phi_j \rangle - \varepsilon_n \langle \phi_i | \phi_j \rangle] C_j^n = 0 \quad (1.22)$$

1.2.2 Base d'ondes planes

Dans le cas des systèmes réguliers comme les solides, il est courant d'utiliser une décomposition des fonctions d'ondes propres ϕ_n sur une base de fonctions d'ondes planes, qui s'exprime de la manière suivante :

$$\phi_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \cdot C_n(\vec{k}, \vec{G}). \quad (1.23)$$

$$\phi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \phi_n(\vec{k}, \vec{G}) e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}}. \quad (1.24)$$

où \vec{k} est un vecteur de la première zone de Brillouin et \vec{G} un vecteur du réseau réciproque.

Théoriquement une telle expansion nous permet de résoudre les équations de Kohn et Sham, cependant en pratique deux considérations se présentent. D'une part, il y a une infinité de vecteurs dans le réseau réciproque, et d'autre part, les vecteurs \vec{K} appartenant à la zone de Brillouin sont également en nombre infini. Par conséquent il existe une infinité d'états propres de l'Hamiltonien.

Pour résoudre numériquement les équations de Kohn et Sham, nous procédons en résolvant ces équations pour une grille de points k et pour une énergie de coupure E_{cut} donnée, tout en fixant un critère de convergence. Nous considérons que le calcul a convergé si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil. En d'autres termes, nous nous limitons aux vecteurs du réseau réciproque \vec{G} contenus dans une sphère de rayon G_{max} .

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 G_{\text{max}}^2}{2m_e} \quad (1.25)$$

La méthode utilisée pour décomposer la zone de Brillouin et choisir les points k dans ce manuscrit est celle de Monkhorst-Pack [9, 10].

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 :

$$N_{pw} = N_k \frac{\Omega}{2m_e} E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (1.26)$$

où 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 $\Gamma(\vec{k} \neq \vec{0})$

Les fonctions d'ondes planes présentent une forme mathématique aisée à manipuler, facilitant la simulation numérique. Le critère de convergence peut être amélioré en augmentant l'énergie de coupure E_{cut} . Cependant, ces fonctions ne sont pas localisées et ne permettent pas de distinguer clairement les régions présentant une forte densité électronique des régions présentant une faible densité. Par conséquent, leur utilisation est inappropriée pour représenter et décrire les systèmes électroniques localisés, comme les métaux de transition.

1.2.3 Les bases d'orbitales atomiques (LCAO)

La méthode LCAO (Linear Combinations of Atomic Orbitals) consiste à exprimer la fonction d'onde de la molécule ou du solide en termes de fonctions d'onde atomiques de base. Les fonctions d'onde atomiques sont souvent des orbitales atomiques, qui sont les fonctions d'onde des électrons dans les atomes individuels. Ces orbitales atomiques sont ensuite combinées de manière linéaire pour former des orbitales moléculaires, qui sont les fonctions d'onde des électrons dans la molécule ou dans le solide (gaussiennes).

1.2.3.1 Les fonctions de type Slater

Les fonctions S.T.O. (Slater type orbitals) ont des propriétés physiques intéressantes, avec un point de rebroussement à l'origine et une décroissance exponentielle loin du noyau. Elles sont considérées comme un choix naturel de base, comme décrit par Davidson et Feller [11]. Ces fonctions sont définies en coordonnées sphériques par :

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = C^{m-1} \exp(-\zeta r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.27)$$

où ζ , est un paramètre de décroissance exponentielle et $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ l'harmonique sphérique définie par :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-1)!}{(l+m)!}} P_m^l(\cos(\theta)) \exp(im\varphi). \quad (1.28)$$

$$P_m^l(\cos(\theta)) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1 - \cos(\theta))^{m/2} \frac{\delta^{l+m}}{\delta \cos^{l+m}(\theta)} \left[(\cos^2(\theta) - 1)^l \right]. \quad (1.29)$$

Néanmoins, l'utilisation des fonctions S.T.O. pour représenter les orbitales atomiques est peu courante dans les programmes moléculaires *ab initio* en raison de la complexité des calculs d'intégrales moléculaires sur cette base. Afin de faciliter et d'accélérer les calculs d'intégrales, les théoriciens ont donc exploré d'autres voies. Ainsi, Boys [12] fut le premier à suggérer l'utilisation de fonctions Gaussiennes, celle-ci facilitent efficacement le calcul des intégrales moléculaires grâce au fait que le produit de deux Gaussiennes est aussi une Gaussienne. Cependant, contrairement aux S.T.O., les fonctions G.T.O. ne reproduisent pas de manière satisfaisante la région proche du noyau et les grandes distances, et leur utilisation requiert un nombre beaucoup plus élevé de fonctions pour atteindre l'énergie HF sur une base G.T.O. C'est pourquoi les théoriciens ont développé les fonctions gaussiennes contractées, qui sont une combinaison de plusieurs fonctions G.T.O. pour reproduire une orbitale atomique de Slater .

1.2.3.2 Les fonctions de type Gaussiennes

Les fonctions de type G.T.O. (Gaussian type orbitals) sont définies en coordonnées cartésiennes telles que décrites par Shavitt [13] :

$$\chi_{L,\alpha} = C x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} Y_{l,m} \quad (1.30)$$

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

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

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

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

Les fonctions de type Gaussiennes sont caractérisées par la propriété que le produit de deux Gaussiennes est également une Gaussienne , ce qui facilite les calculs d'intégrales moléculaires multicentriques. Cependant, contrairement aux Orbitales Atomiques de Slater (STO), les fonctions GTO ont un comportement physique insatisfaisant car elles reproduisent mal la région proche du noyau et les grandes distances. Huzinaga a proposé de combiner plusieurs fonctions GTO pour reproduire une STO, donnant ainsi naissance aux fonctions gaussiennes contractées qui nécessitent un plus grand nombre de fonctions

pour atteindre l'énergie HF par rapport aux fonctions STO. Ces fonctions sont appelées « fonctions gaussiennes contractées » .

Les bases d'orbitales atomiques peuvent être distinguées selon leur dimension : les bases minimales ne prennent en compte que les orbitales atomiques occupées à l'état fondamental de l'atome, avec l'ajout d'orbitales inoccupées de la couche de valence décrites par une seule fonction. Les bases étendues sont obtenues à partir de la base minimale, avec l'ajout d'orbitales excitées situées au-delà de la couche de valence appelées orbitales de polarisation, décrites par au moins deux fonctions. Les bases de valence comprennent uniquement les orbitales de la couche de valence décrites par une seule fonction de base par orbitale, sans la description explicite des électrons de cœur qui sont reproduits par un potentiel appelé pseudo-potentiel. Le choix de la base d'orbitales atomiques est important pour la précision des résultats et le temps de calcul.

Chapitre 2

Pseudo-potentiels et code de calcul : *SIESTA*

Dans ce chapitre, nous présentons le formalisme des pseudo-potentiels ainsi que les différentes méthodes de génération de ces derniers. Enfin, nous terminerons par la présentation du code SIESTA.

2.1 Les pseudo-potentiels

Les pseudo-potentiels sont des approximations utiles en physique du solide. Ils sont utilisés pour simuler les propriétés électroniques des matériaux. Et cela, sans avoir à considérer explicitement les électrons de cœur. Ce sont les électrons de valence, qui sont responsables des propriétés physiques des matériaux. Ils sont peu affectés par les électrons de cœur.

Les pseudo-potentiels remplacent donc les interactions coulombiennes entre les électrons de valence et les électrons de cœur. Ce qui permet de simplifier considérablement les calculs des structures électroniques du solide.

Cette méthode repose sur l'approximation des cœurs gelés. Cette dernière a été proposée tout d'abord en 1934, par Fermi [3], puis développée par Hellmann en 1935. Afin de simplifier les calculs de la structure électronique en éliminant les états de noyau, car ils présentent de fortes oscillations.

Le pseudo-potential se définit comme un potentiel effectif d'un noyau criblé par les électrons de cœur. Ce qui conduit, pour un atome isolé aux valeurs propres exactes, et à des fonctions d'ondes lisses et sans nœuds. Ces derniers sont appelés pseudo-fonctions, pour les états de valence dans la région centrale, tout en faisant correspondre la fonction d'onde réelle au-delà d'un certain rayon choisi. Ce rayon est appelé rayon de coupure r_c (il définit la région de cœur).

Il existe trois différents types de pseudo-potentiels :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée (introduits par Hamann et al [14].
- Les pseudo-potentiels "ultra-doux" introduits par Vanderbilt [15].
- Les pseudo-potentiels "dual-space Gaussian" introduit par Goedecker et al [16].

Les pseudo-potentiels à norme conservée sont adaptés à l'étude des matériaux de transition en raison de leur simplicité d'utilisation et de mise en œuvre.

2.2 Les pseudo-potentiels à norme conservée

En 1979, Hamann et Al. [14] ont introduit les pseudo-potentiels à norme conservée afin de prendre en compte de manière plus précise le critère de transférabilité et la conservation de la charge dans la région du cœur atomique. Ces pseudo-potentiels offrent une approche efficace pour modéliser les interactions électroniques dans les matériaux, en réduisant la complexité des calculs tout en maintenant une bonne précision.

Dans un formalisme non relativiste, un atome isolé est décrit par les nombres quantiques (n, l et m). Les orbitales atomiques $\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ et les pseudo-orbitales $\phi_{nlm}^{PS}(r, \theta, \varphi)$ s'écrivent :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.1)$$

$$\phi_{nlm}^{PS}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^{PS}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.2)$$

où $R_{nl}(r)$ est la partie radiale et $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ la partie angulaire.

Dans le cas d'une symétrie sphérique les équations monoélectroniques de Kohn et Sham s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) \right] R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (2.3)$$

Le pseudo-potentiel à norme conservée est généré pour un atome isolé dans une configuration de référence afin de satisfaire aux conditions suivantes :

1- Les valeurs propres de l'Hamiltonien associées à $R_{nl}^{PS}(r)$ et à $R_{nl}(r)$ sont égales :

$$\varepsilon_{nl}^{PS} = \varepsilon_{nl} \quad (2.4)$$

2- Les fonctions d'ondes réelles $R_{nl}(r)$ et les pseudo-fonctions d'ondes $R_{nl}^{PS}(r)$ sont égales à l'extérieur de la sphère de rayon r_c :

$$R_{nl}^{PS}(r) = R_{nl}(r) \quad \text{pour} \quad r > r_c \quad (2.5)$$

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

4- Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo sont en accord pour chaque état de valence, ce qui assure la (conservation de la norme) :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 [R_{nl}^{PS}(r)]^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 [R_{nl}(r)]^2 \quad (2.6)$$

La pseudo-fonction d'onde $R_{nl}^{PS}(r)$, qui satisfait aux quatre conditions précédentes, donnent une densité de charge identique à la densité de charge réelle.

Ces conditions garantissent la qualité des pseudo-potentiels, mais laissent une grande flexibilité dans la région du cœur. Afin de remédier, de nombreuses méthodes ont été développées pour générer des pseudo-potentiels à norme conservée, chacune imposant ses propres conditions. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, on trouve :

- La méthode de Hamann, Schlüter et Chiang [14].
- La méthode de Kerker [17].
- La méthode de Bachelet, Hamann et Schlüter [18].
- La méthode de Greshock, et Schlüter [19].
- La méthode de Troullier et Martins [20].

2.2.1 Méthode de Troullier-Martins

En s'appuyant sur les travaux de Kerker, Troullier et Martins [20] ont utilisé la même forme analytique pour la pseudo-fonction d'onde. Ils ont imposé que cette pseudo-fonction ainsi que ses quatre premières dérivées soient continues au point $r = r_c$. De plus, ils ont exigé que le pseudo-potentiels ait une courbure nulle à l'origine ($r = 0$). Ces conditions visent à obtenir des potentiels de plus en plus sophistiqués en utilisant un nombre réduit de fonctions de base.

Pour satisfaire à ces nouveaux critères, le polynôme $p(r)$ est écrit sous la forme suivante :

$$P(r) = \lambda_0 + \sum_{\alpha=1}^6 \lambda_{2\alpha} r^{2\alpha} \quad (2.7)$$

où les coefficients $\lambda_0, \lambda_2, \lambda_4, \lambda_6, \lambda_8, \lambda_{10}$ et λ_{12} , doivent être calculés de manière à conserver la norme.

Le potentiel V_{scr}^{ps} , qui influence un électron, est composé de deux termes distincts. La première partie est le potentiel d'écrantage, qui prend en compte les interactions entre

les électrons et est recalculée en fonction de chaque nouvel environnement chimique. La deuxième partie est le potentiel ionique $V_l^{ps}(r)$, qui représente l'attraction du noyau et reste inchangé indépendamment de l'environnement extérieur.

Il faut désécranter le potentiel $V_{scr,l}^{ps}[\rho(r)]$ pour que le terme ionique $V_l^{ps}(r)$ soit calculé :

$$V_l^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)] - V_{xc}[\rho(r)] \quad (2.8)$$

Des équations (2.7) et (2.11), le pseudo-potentiel désécranté $V_l^{ps}(r)$ peut être écrit comme suit :

$$V_l^{ps}(r) = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{ps}(r)] - V_H[\rho(r)] - V_{xc}[\rho(r)] \quad (2.9)$$

Le potentiel calculé par l'équation (2.15) donnera alors la valeur propre de l'énergie ε_{nl} et la pseudo-fonction d'onde $R_{nl}^{ps}(r)$ correspondante.

Maintenant, il est nécessaire de choisir une configuration électronique de référence à partir de laquelle des pseudo-potentiels transférables peuvent être générés. Comme le montre l'équation (2.12), le pseudo-potentiel dépend de la valeur de l'énergie ε_{nl} , qui peut varier avec la configuration électronique.

Afin d'obtenir des pseudo-potentiels plus optimisés, des tests sont réalisés pour sélectionner la configuration et les rayons de coupure r_c les plus appropriés. Cependant, il est également nécessaire d'introduire la correction non linéaire de cœur pour améliorer la précision des calculs.

2.2.2 Correction non linéaire de cœur

La Correction Non Linéaire de cœur (NLCC) vient corriger l'approximation de séparation entre les électrons de cœur et les électrons de valence. L'approximation de séparation suppose que l'interaction entre les électrons de cœur et les électrons de valence peut être traitée de manière indépendante Louie et al [21] . proposèrent d'exprimer le pseudo-potentiel ionique sous la forme :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) + V_{H,l}^{PS}(r) + V_{xc,l}^{PS}(\rho_c(r) - \rho_v(r)) \quad (2.10)$$

avec $\rho(r) = \rho_c(r) - \rho_v(r)$

Le pseudo-potentiel utilisé dans cette approche prend en compte les densités de valence (ρ_v) et de cœur (ρ_c). Cela conduit à un calcul du terme d'échange-corrélation pour tous les électrons lors du calcul des ondes planes. Cependant, l'utilisation de la densité de cœur présente des défis importants, notamment la nécessité d'un grand nombre d'ondes planes oscillantes pour une description précise.

Heureusement, l'effet de charge du cœur n'est significative que dans les régions où il y a un chevauchement avec la densité de valence, tandis qu'il est presque négligeable dans les régions proches du noyau atomique où se trouvent la grande majorité des charges de cœur. Ce constat simplifie les calculs, car il permet de limiter l'impact de la densité de cœur aux régions où elle est réellement nécessaire.

La pseudo-densité s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \rho_c^{PS} &= A \sin(Br)/r \quad \text{si } r \leq r_c \\ \rho_c^{PS} &= \rho_c(r) \quad \text{si } r > r_c \end{aligned} \quad (2.11)$$

A et B sont obtenus en appliquant la condition de la continuité à la densité de cœur et à son gradient au point $r = r_c$.

Cependant, ce formalisme qui implique un recouvrement spatial entre les orbitales de cœur et les orbitales de valence introduit des erreurs dans le calcul de l'énergie totale du système. Cela rend le pseudo-potential moins transférable, c'est-à-dire que les résultats obtenus peuvent être moins précis et moins généralisable d'un système à un autre.

Donc, l'utilisation du pseudo-potential implique la prise en compte des densités de valence et de cœur, mais la densité de cœur est particulièrement délicate à modéliser en raison de son impact localisé autour du noyau atomique. Cette approche introduit des erreurs dans l'énergie totale du système, ce qui peut affecter la transférabilité des résultats.

2.2.3 Dynamique moléculaire *ab initio*

La dynamique moléculaire classique repose sur l'utilisation d'un potentiel analytique ajusté à partir de données expérimentales pour dériver les forces d'interaction entre les atomes. Cette approche permet de simuler des systèmes de grande taille en calculant directement les forces. Cependant, ses prédictions sont limitées aux conditions thermodynamiques proches de celles des expériences utilisées pour ajuster le potentiel analytique.

Depuis l'approche Car-Parrinello [22], la dynamique moléculaire *ab initio* a connu un développement significatif sur le plan méthodologique ainsi que dans ses applications et prédictions. Dans cette approche, les fonctions d'onde sont considérées comme des variables dynamiques du système, avec des degrés de liberté fictifs. Cette description quantique, associée à la résolution des équations classiques de Newton, permet d'explorer les différentes trajectoires et évolutions des systèmes moléculaires [23].

La dynamique moléculaire *ab initio* offre une description plus précise des interactions moléculaires, en prenant en compte les effets quantiques et les interactions électroniques de manière rigoureuse. Elle permet d'étudier des phénomènes tels que les réactions chimiques, les transitions de phase, les mouvements des atomes, et d'autres processus moléculaires avec une grande précision.

2.2.3.1 Algorithme de la dynamique moléculaire *ab initio*

On part d'une géométrie initiale donnée. Ensuite, pour obtenir la densité de charge $\rho_0(r)$ associée aux orbitales $\varphi_{01}(r), \dots, \varphi_{0n}(r)$, on minimise l'énergie totale (Figure 2.2).

L'énergie totale de Kohn et Sham [4] , est donnée par la formule suivante :

$$E_{KS} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \int \frac{H^3 V(r) \rho(r)}{\rho(r)} dr + \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + \int \varepsilon_{xc} (\varepsilon_{xc} - V_{xc}(r)) \rho(r) d^3r \quad (2.12)$$

où i et j sont les indices des atomes et ε^{xc} la densité d'énergie d'échange et corrélation.

Les noyaux sont considérés comme des particules classiques et les forces qui agissent sur eux peuvent être calculées à partir du théorème de Hellman-Feynman [24].

$$F_i = - \frac{\partial E}{\partial R_i} \delta \phi_0 \quad (2.13)$$

La dynamique moléculaire *ab initio* consiste à traiter les fonctions d'onde comme des variables dynamiques du système, leur attribuant ainsi des degrés de liberté fictifs. Ces degrés de liberté fictifs sont ensuite traités à l'aide de la mécanique classique. Cela permet d'étudier l'évolution temporelle des fonctions d'onde et d'obtenir des informations sur les propriétés dynamiques des systèmes moléculaires à l'échelle atomique. Cette approche combine la description quantique des électrons avec la résolution des équations classiques de Newton pour modéliser le comportement des molécules de manière réaliste.

Lorsque les ions sont libres de se déplacer, il devient facile d'explorer les différents minimums structuraux, et pas seulement le minimum global. Il suffit de choisir différentes configurations géométriques comme points de départ. En ajustant correctement les paramètres de simulation, le système se détendra ensuite vers la position d'équilibre la plus stable. La figure (2.1) illustre cette approche.

Il est nécessaire de discrétiser les équations différentielles dans le temps afin de les intégrer numériquement. Il existe plusieurs algorithmes numériques pour intégrer les équations du mouvement de Newton et minimiser l'énergie, dont l'algorithme de Verlet. Dans le cadre de notre approche, nous utiliserons spécifiquement l'algorithme du gradient conjugué [25, 26, 27] qui est implémenté dans le code *SIESTA*.

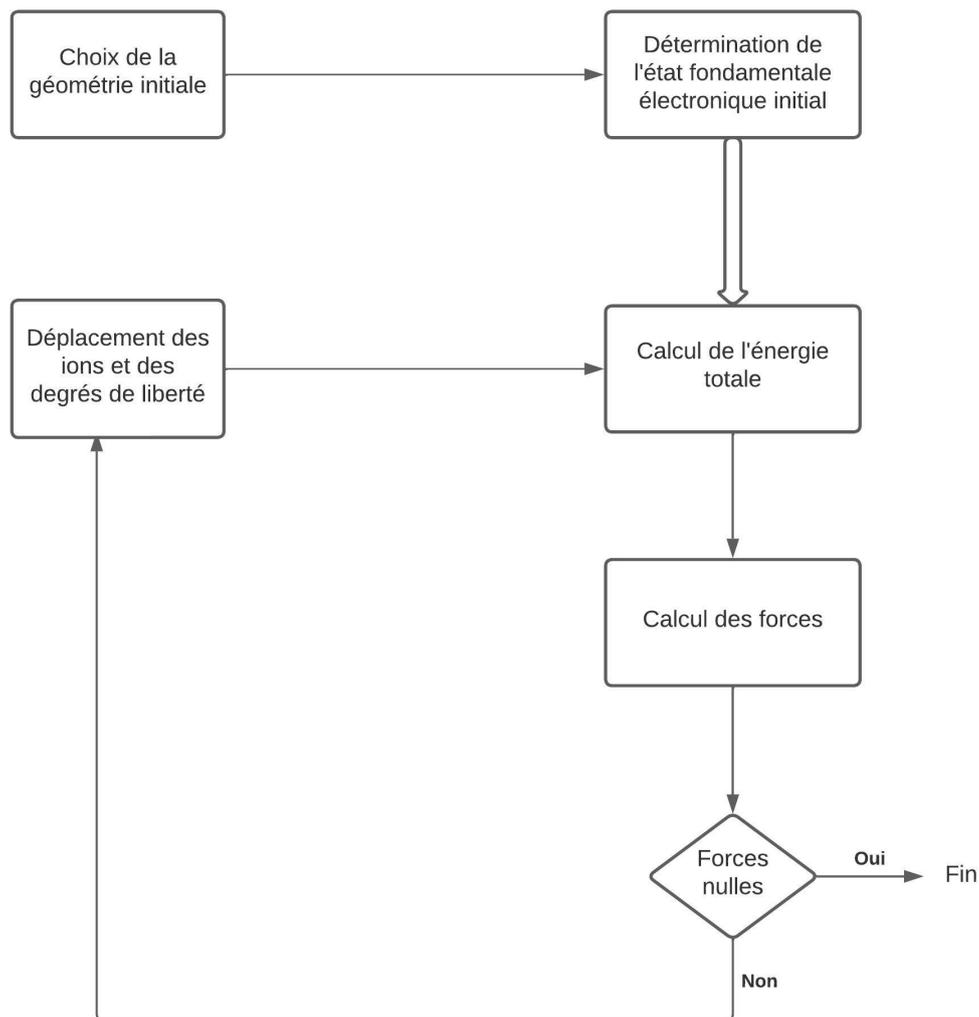


FIGURE 2.1 – L'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire ab initio

2.3 Le code SIESTA

Le code de calcul SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est un outil puissant pour mener des études ab initio basées sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il permet d'effectuer des simulations électroniques et atomiques pour analyser les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il a été développée par un groupe de chercheurs espagnols à partir de 1995 (E. Artacho, P. Ordejón, D. Sánchez Portal et J. M. Soler) [28, 29, 30, 31].

Le code SIESTA repose sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui est combinée avec le formalisme des pseudo-potentiels pour traiter les interactions électroniques. Il utilise deux types d'approximations pour aborder le problème de l'échange et de la corrélation électronique, à savoir l'approximation de la densité locale (LDA-LSDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Il utilise une approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour résoudre les équations de Kohn-Sham qui décrivent le comportement des électrons dans un matériau. Il repose sur une discrétisation de l'espace réel en une grille de points et utilise des orbitales atomiques localisées pour

représenter les fonctions d'onde électroniques. Cette approche permet de réduire considérablement la taille des systèmes étudiés, ce qui rend SIESTA particulièrement adapté aux simulations de systèmes de grande taille.

L'une des forces de SIESTA réside dans sa capacité à calculer des propriétés électroniques et structurales avec une grande précision. Il peut fournir des informations sur les structures électroniques, les densités d'états, les forces atomiques, les énergies potentielles, les spectres d'absorption, les conductivités, les constantes diélectriques, entre autres. Il permet également d'effectuer des relaxations géométriques pour déterminer les configurations les plus stables des systèmes étudiés.

En tant qu'outil open source, SIESTA bénéficie d'une communauté de chercheurs active qui contribue au développement et à l'amélioration continues du code. Il est largement documenté et offre une interface conviviale pour la préparation des systèmes, l'exécution des calculs et l'analyse des résultats.

2.3.0.1 Approximation des pseudo-orbitales atomiques(PAO's)

L'utilisation de pseudo-potentiels dans les calculs ab initio n'est pas limitée à une seule base d'ondes planes. En réalité, il est possible d'associer les pseudo-potentiels à différentes formes de fonctions de base, telles que les gaussiennes ou les orbitales atomiques. Le choix de la base a un impact significatif sur la précision des résultats obtenus ainsi que sur les temps de calcul nécessaires.

Dans le cadre de l'utilisation des pseudo-potentiels avec une base d'orbitales atomiques, il est nécessaire d'utiliser des orbitales de base adaptées. Pour ce faire, nous pouvons utiliser des pseudo-orbitales atomiques localisées (PAOs). Les PAOs sont des fonctions d'onde qui sont confinées autour des atomes et qui sont construites pour représenter de manière précise les propriétés électroniques des atomes individuels.

L'une des caractéristiques clés des PAOs est qu'elles sont générées en ajoutant un paramètre appelé (énergie d'excitation ou shift energy) à la fonctionnelle d'énergie de Kohn et Sham. Ce paramètre permet de contrôler le degré de confinement des PAOs et d'ajuster leur comportement afin de mieux représenter les propriétés électroniques locales.

A l'extérieur d'une sphère de rayon r_l^c , appelé rayon de confinement, les pseudo-orbitales atomiques sont nulles (confinées). A l'intérieur de cette sphère, les PAOs sont exprimées comme le produit d'une orbitale radiale ϕ_{nl} d'indice (n, l) par un harmonique sphérique Y_{lm} .

$$\phi_{nl}(\mathbf{r}) = 0 \text{ pour } r > r_l^c$$

Le choix de l'énergie d'excitation (ΔE_{PAO}) affecte le rayon de confinement de l'orbitale 1. Plus cette énergie d'excitation est petite, plus le rayon de confinement est grand, ce qui conduit à des calculs plus rigoureux.

En ce qui concerne les bases utilisées, nous avons les types suivants :

- Base simple ζ (SZ) : Dans cette base, il n'y a qu'une seule fonction radiale par moment angulaire (l,m) . . Cela signifie qu'il y a une seule fonction radiale pour chaque combinaison de nombre quantique azimuthal l et magnétique m . . Cette base est généralement moins précise que les autres bases, mais elle est souvent utilisée pour des calculs plus rapides.

- Base double ζ (DZ) : Dans cette base, il y a deux fonctions radiales par moment angulaire (l,m) . . Cela signifie qu'il y a deux fonctions radiales pour chaque combinaison de nombres quantiques azimuthaux l et magnétiques m . . Cette base offre une meilleure précision que la base simple, mais nécessite un coût de calcul plus élevé.

- Base multiple ζ : Dans cette base, il y a plusieurs fonctions radiales par moment angulaire (l,m) . . Cela signifie qu'il y a plusieurs fonctions radiales pour chaque combinaison de nombres quantiques azimuthaux l et magnétiques m . . Cette base offre la plus grande précision parmi les bases mentionnées, mais elle nécessite également un coût de calcul plus élevé en raison du plus grand nombre de fonctions radiales.

En résumé, les pseudo-orbitales atomiques utilisées dans le code SIESTA sont nulles en dehors d'une sphère de rayon de confinement r_l^c . À l'intérieur de cette sphère, les PAOs sont déterminées par le produit d'une orbitale radiale et d'un harmonique sphérique. Le choix de l'énergie d'excitation affecte le rayon de confinement et la précision des calculs. Différentes bases, telles que la base simple, la base double et la base multiple, sont utilisées pour représenter les pseudo-orbitales atomiques avec différentes précisions et coûts de calcul.

2.3.0.2 La base simple ζ

Dans le cas d'une base minimale, appelée base simple ζ , la méthode proposée par Sankey et Niklewski est utilisée. Cette méthode repose sur l'utilisation des pseudo-fonctions d'ondes numériques $\phi_l(r)$ qui sont propres au pseudo-potentiel atomique $V_{l_{ps}}(r)$. Ces fonctions sont les solutions de l'équation suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] \phi_{nl}(r) = (\varepsilon_{nl} + \Delta E_{PAO}) \phi_l(r). \quad (2.14)$$

où ε_{nl} représente les énergies des états électroniques et ΔE_{PAO} est l'énergie d'excitation qui assure le confinement des fonctions de base à l'intérieur d'une sphère de rayon r_{cl} .

Dans le code SIESTA, la même énergie d'excitation ΔE_{PAO} est utilisée pour toutes les orbitales l , ce qui permet d'obtenir un rayon de confinement r_{lc} adapté à chaque valeur du moment angulaire l et à chaque espèce atomique. Ainsi, chaque espèce aura un rayon de confinement spécifique pour chaque moment angulaire l , permettant une description précise des propriétés électroniques des systèmes étudiés.

2.3.0.3 Les orbitales de polarisation

Les orbitales de polarisation sont introduites pour prendre en compte la déformation des orbitales atomiques de valence lors de la formation des liaisons chimiques. Ces orbitales ne sont pas identiques aux orbitales de l'atome isolé. Pour augmenter la flexibilité de la base utilisée et tenir compte de ces distorsions, des fonctions correspondant à des orbitales atomiques sont introduites. Ces orbitales sont inoccupées à l'état fondamental et présentent une valeur plus élevée pour le nombre quantique l par rapport aux orbitales occupées.

Il existe deux méthodes pour ajouter une orbitale correspondant à un moment angulaire supérieur :

- La première méthode consiste à utiliser une pseudo-orbitale obtenue pour un moment $l+1$. Cependant, une telle orbitale est souvent trop étendue et peut être non liante.
- la deuxième méthode consiste à prendre une pseudo-orbitale atomique $\phi_{lm} = \phi_l \cdot Y_{lm}$ correspondante à la valeur maximale du moment angulaire l . Cette orbitale est polarisée par l'application d'un faible champ électrique dans la direction z . En appliquant la théorie des perturbations au premier ordre, au lieu d'avoir une superposition de deux orbitales associées à ϕ_l et centrées respectivement sur le premier et le second atome, on obtient plutôt une superposition de deux orbitales ϕ_{l+1} et ϕ_l centrées toutes les deux sur le premier atome. L'énergie de cet atome est abaissée d'une quantité E_l .

Chapitre 3

Propriétés électroniques de l'hématite (α -Fe₂O₃)

L'étude des propriétés électroniques de l'hématite (α -Fe₂O₃) avec les méthode ab initio, telles que le code de calcul SIESTA et l'approximation de gradient généralisé (GGA), revêt une importance particulière en raison des caractéristiques uniques de ce matériau.

L'hématite présente plusieurs caractéristiques qui en font un matériau d'intérêt pour de nombreuses applications, notamment sa large bande interdite, sa stabilité chimique et sa disponibilité en abondance dans la nature. En outre, l'hématite est un photocatalyseur prometteur pour la réaction d'évolution de l'oxygène, une étape clé dans la division photoélectrochimique de l'eau utilisant l'énergie solaire. Cependant, malgré ses avantages potentiels, les performances de l'hématite sont limitées en raison du taux élevé de recombinaison volumique des porteurs de charge après l'excitation optique, ce qui limite le nombre de porteurs de charge atteignant la surface pour effectuer les réactions de réduction-oxydation.

C'est ici que les études ab initio des propriétés électroniques de l'hématite prennent tout leur sens. En utilisant des méthodes de calcul avancées, telles que SIESTA basé sur la DFT et l'approximation de gradient généralisé, il est possible d'analyser en détail la structure électronique de l'hématite et d'identifier les facteurs clés qui limitent ses performances catalytiques. Ces approches théoriques nous permettent de comprendre les mécanismes de recombinaison des porteurs de charge, les transitions électroniques et les excitations de charge dans l'hématite, et de proposer des stratégies pour améliorer ses performances catalytiques.

Grâce aux calculs ab initio, il est possible d'obtenir des informations importante sur la structure de bande électronique, les niveaux d'énergie des orbitales atomiques, les densités d'états électroniques et d'autres propriétés électroniques de l'hématite. Ces résultats théoriques peuvent ensuite être comparés aux expériences et utilisés pour guider le développement de nouvelles approches expérimentales visant à améliorer les performances de l'hématite en tant que catalyseur.

En conclusion, l'étude des propriétés électroniques de l'hématite à l'aide de méthodes ab initio, telles que SIESTA et l'approximation de gradient généralisé, offre une compréhension approfondie des mécanismes sous-jacents à ses performances catalytiques. Ces études nous permettent de concevoir de nouvelles stratégies pour améliorer les performances de l'hématite en tant que photocatalyseur, ouvrant ainsi la voie à des avancées significatives dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire et de la production durable d'hydrogène.

3.1 Données expérimentales et théorique pour le Fe_2O_3

3.1.1 Structure cristalline de l'hématite

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est la forme la plus stable de l'oxyde de fer, et il est connue sous le nom de *l'hématite*. Elle est caractérisé par une structure cristallographique rhomboédrique. Dont les paramètres de maille sont $a = b = 5.038 \text{ \AA}$ et $c = 13.776 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \pi/2$ et $\gamma = 2\pi/3$. Cette structure est formée par un empilement compact d'anions d'oxygène O^{2-} . où les cations Fe^{3+} occupent les $2/3$ des sites octaédriques. Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O^{2-} (Figure 3.1)

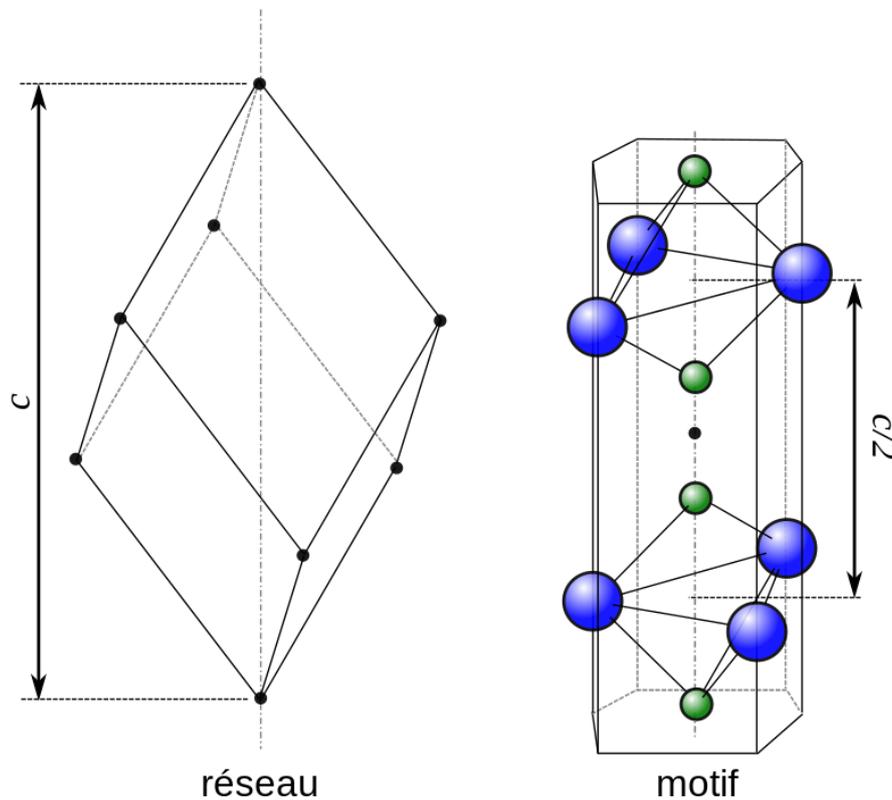


FIGURE 3.1 – Structure cristallographique de l'hématite.

3.1.2 Propriétés électriques et magnétiques

L' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peut être considéré comme étant un semiconducteur, du moment qu'il est caractérisé par un gap supérieurs à 2 eV.

Cet oxyde est classé comme étant un matériau antiferromagnétique. Il est caractérisé par une température de Curie est de 675°C .

3.1.3 Quelques propriétés des oxydes de fer

Nom : Hématite.

Formule Chimique : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Système cristallin : Trigonal

Type de maille : Hexagonal

Groupe d'espace : $R\bar{3}C$

Couleur : du noir à l'acier ou au gris argenté, du marron au brun rougeâtre, ou rouge.

Propriétés électroniques : Semiconducteur (n) Gap = 2.2 eV.

Température critiques : TC = 948 K.

Paramètres de maille :

— $a = b = 5.035\text{\AA}$

— $c = 13.748\text{\AA}$

— $\alpha = \beta = 90$

— $\gamma = 120$



FIGURE 3.2 – Echantillon de Fe_2O_3 .

3.2 Pseudopotentiel et Base de projection de Fe

3.2.1 Pseudopotentiel de Fe

Pour générer un pseudopotentiel à norme conservée selon le schéma de Troullier-Martins [20] pour l'atome de fer, nous allons suivre les étapes suivantes :

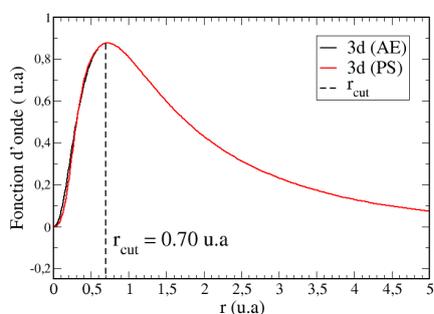
1- L'atome de fer est représenté comme un pseudo-atome, composé du noyau et des 18 électrons des couches internes ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Les huit électrons des couches externes constituent la partie de valence.

2- Pour les électrons de valence, nous considérons la configuration de l'état fondamental ($4s^2 3d^6 4p^0 4f^0$). Si les tests effectués avec le pseudopotentiel généré à partir de cette configuration ne sont pas concluants, d'autres configurations seront explorées.

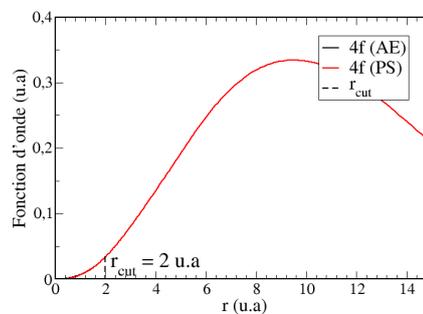
La distance interatomique expérimentalement mesurée pour le dimère de fer est de 2.02 Å [32]. Cependant, en utilisant un pseudopotentiel généré à partir de la configura-

tion électronique de l'état fondamental, nous obtenons une distance interatomique de 2.13 Å pour le dimère de fer. Un deuxième pseudopotentiel, basé sur une nouvelle configuration électronique de valence ($4s^1 3d^7 4p^0 4f^0$), donne une distance interatomique de 2.02 Å pour le dimère de fer, en accord avec la valeur expérimentale [32].

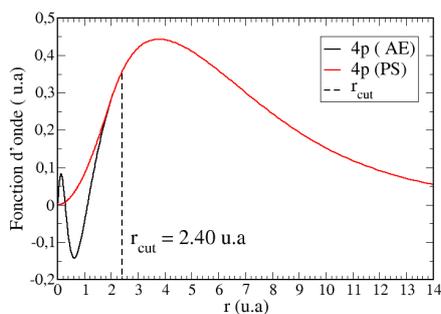
3-Les fonctions d'onde associées aux électrons de valence présentent des oscillations rapides dans la région du cœur et comportent des nœuds. La représentation et la description de ces fonctions nécessitent un grand nombre de fonctions de base. Pour surmonter ce problème, nous remplaçons les fonctions d'onde réelles (AE) par des pseudofonctions d'onde lisses et sans nœuds dans la région du cœur. Ces pseudofonctions d'onde (PS) doivent être identiques aux fonctions d'onde réelles (AE) à l'extérieur de cette région. Afin de satisfaire à ces critères, les rayons de coupure doivent être optimisés pour chaque orbitale de valence (4s, 3d, 4p et 4f), comme illustré dans la Figure 3.3 ci-dessous :



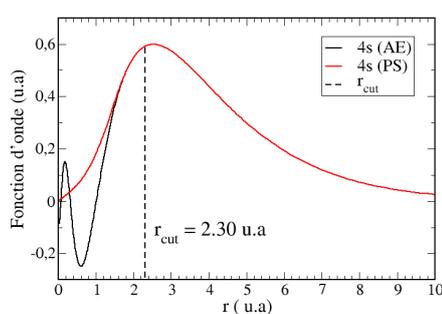
(a) Figure 1



(b) Figure 2



(c) Figure 3



(d) Figure 4

FIGURE 3.3 – Les fonctions d'ondes réelles pour les orbitales 4s, 4p, et 3d sont représentées en trait noir. Les pseudofonctions d'ondes associées aux orbitales 3d, 4f, 4p et 4s obtenues respectivement avec des rayons de coupures de 0.7 u.a., 2 u.a., 2.4 u.a. et 2.3 u.a sont représentées en rouge

À partir des fonctions radiales tous électrons (AE) et les pseudo-fonctions d'onde (PS) représentées sur la figure 3.3. Si pour les orbitales 4s et 4p, le choix du rayon de coupure est assez classique, i.e. qu'on le prend légèrement inférieur au dernier pic de la fonction d'onde radiale. En revanche pour l'orbitale 4d, ce choix est un peu plus délicat. En effet, contrairement aux orbitales 4s et 4p, la fonction d'onde de l'orbitale 4d ne possède pas

de nœuds et elle est très piquée.

On remarque que pour $r_c = 2.00$ u.a., les pseudo-fonctions d'ondes associées aux orbitales 4s et 4p sont lisses dans la région de cœur et les pseudo-potentiels varient plus lentement avec une courbure nulle à l'origine. Donc qu'en ajustant le rayon de coupure à $r_c = 2.00$ u.a.. Ce choix donne un meilleur compromis. Le quatrième paramètre qui doit être optimisé est le rayon de cœur r_{core} (core radius). Pour cela, nous avons réalisé des tests avec les valeurs de 0.40, 0.60, 0.70, 0.80, et 0.90 Å. Les résultats des tests réalisés sur le dimer du fer Fe₂ sont récapitulés dans le Tableau 3.1.

r_{core} (Å)	0.40	0.60	0.70	0.80	0.90
Distance interatomique (Å)	2.16	2.04	2.04	2.02	2.03
Moment magnétique μ_B	3.18	3.04	3.04	3.02	3.04

TABLE 3.1 – Tableau des valeurs de r_{core} , distance interatomique et moment magnétique

Le pseudopotentiel généré avec un rayon de cœur de 0.80 Å prédit une distance interatomique de 2.02 Å pour le dimer de fer. Ce résultat est en accord avec la valeur expérimentale

3.2.2 Base de projection de Fe

Le confinement des orbitales atomiques est obtenu par l'ajout d'un terme supplémentaire d'énergie dans l'expression du hamiltonien. Cette énergie est connue sous l'appellation énergie d'excitation, et elle est notée E_{PAOs} (Shift Energy). Plus l'énergie d'excitation est grande, plus les rayons de confinement sont faibles et les calculs sont plus rigoureux. Cependant, le choix d'une telle énergie a pour inconvénient d'alourdir les calculs en termes de temps et de mémoire. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la rigueur des calculs et leur faisabilité. Le critère d'un choix optimal consiste à choisir une énergie E_{PAOs} aussi faible que possible sans perdre en précision.

Dans cet ensemble, les atomes de fer peuvent être placés dans un environnement qui les polarise dans une certaine direction. Par conséquent, l'utilisation de bases telles que DZ ne permettra pas de décrire cette déformation, car les orbitales s ont une symétrie sphérique. En revanche, l'ajout d'une fonction de type p permet de décrire la polarisation, car le mélange d'une orbitale p avec une orbitale s brise la symétrie.

Nous avons réalisé une série de tests visant à calculer l'énergie de cohésion du dimère (Fe₂) et à observer sa variation en fonction de la taille de la base pour une valeur donnée de l'énergie d'excitation E_{PAOs} . Les résultats de ces tests sont illustrés dans la figure 3.4.

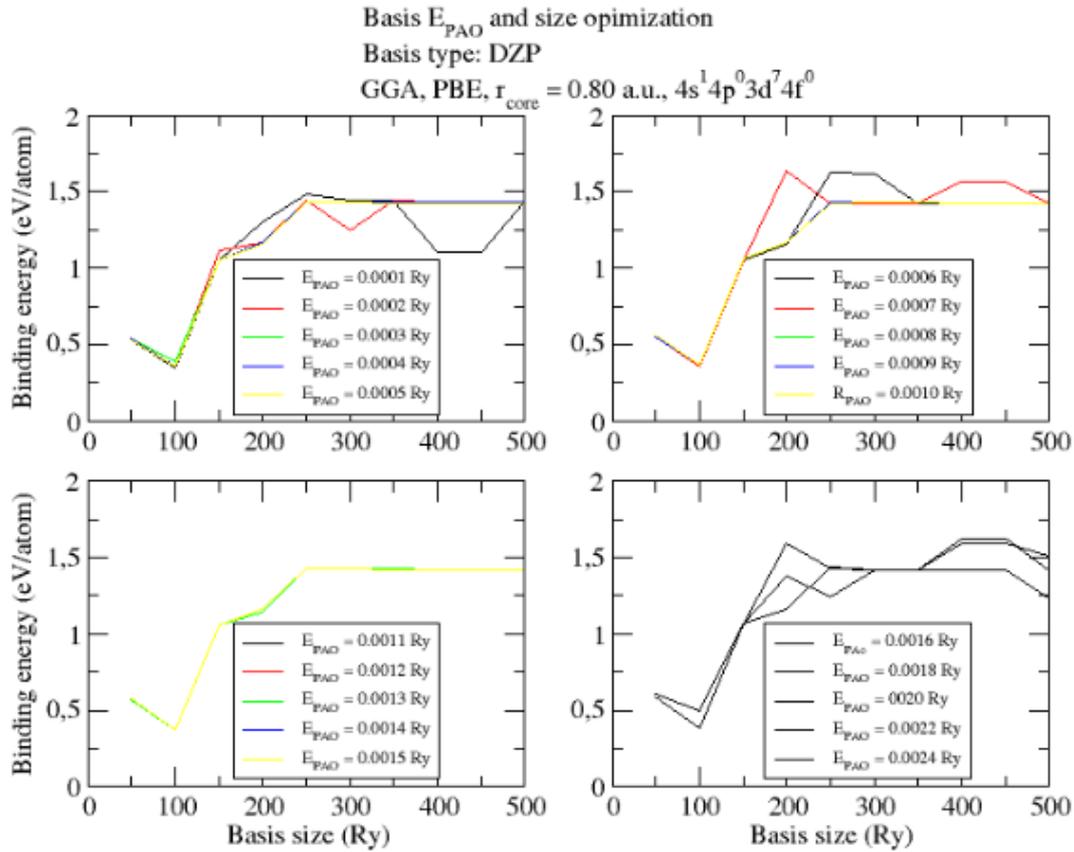


FIGURE 3.4 – iVariation de l'énergie de cohésion du dimère Fe_2 en fonction de la taille de la base pour différentes énergies d'excitation E_{PAOs} .

Les courbes illustrées dans la Figure 3.4 révèlent que lorsque les bases sont générées avec des énergies d'excitation de 0.0001 Ry et 0.0010 Ry, l'énergie de cohésion du dimère de fer varie considérablement en fonction de la taille de la base et ne se stabilise qu'à partir d'une taille de base de 350 Ry. Cela indique que cette plage d'énergies d'excitation ne permettra pas d'obtenir des résultats fiables et stables. De manière similaire, pour la plage d'énergie d'excitation située entre 0.0016 Ry et 0.0024 Ry, l'énergie de cohésion présente une variation nette et ne se stabilise plus. En revanche, pour des énergies E_{PAOs} comprises entre 0.0011 Ry et 0.0015 Ry, la variation de l'énergie de cohésion est négligeable avec une base dont la taille dépasse 250 Ry.

Afin de mieux affiner le choix de l'énergie d'excitation à partir de laquelle les fonctions de base seront construites et d'obtenir des résultats fiables, nous avons sélectionné une valeur d'énergie d'excitation dans cette plage, à savoir 0.0012 Ry. Ainsi, nous pouvons affirmer qu'une base générée avec des fonctions Double Zêta Polarisée (DZP) ayant une énergie de confinement de 0.0012 Ry et une taille fixée à 300 Ry peut correctement décrire la structure géométrique et magnétique du fer en volume.

Pour garantir à la fois l'efficacité de la base et la transférabilité des pseudopotentiels générés, nous pouvons effectuer des calculs sur des grandeurs caractéristiques du métal telles que le volume d'équilibre ou le module d'incompressibilité. Nous constaterons qu'un calcul basé sur un pseudopotentiel offre un niveau de précision similaire aux calculs prenant en compte tous les électrons par rapport aux résultats expérimentaux, tout en

offrant une plage d'étude plus large et une plus grande flexibilité de traitement.

Nous avons effectué des calculs sur le système le plus petit basé sur le dimère de fer Fe2 (voir Figure 3.5), ainsi que sur un système plus volumineux représentant le fer massif (calcul du module d'incompressibilité du fer bcc, Figure 3.6).

3.3 Pseudopotentiel et Base de projection de O

3.3.1 Pseudopotentiel de O

L'atome de l'oxygène est représenté comme un pseudo-atome, composé du noyau et des 8 électrons des couches internes ($2s^1 2p^3 3d^2$). Les six électrons des couches externes constituent la partie de valence.

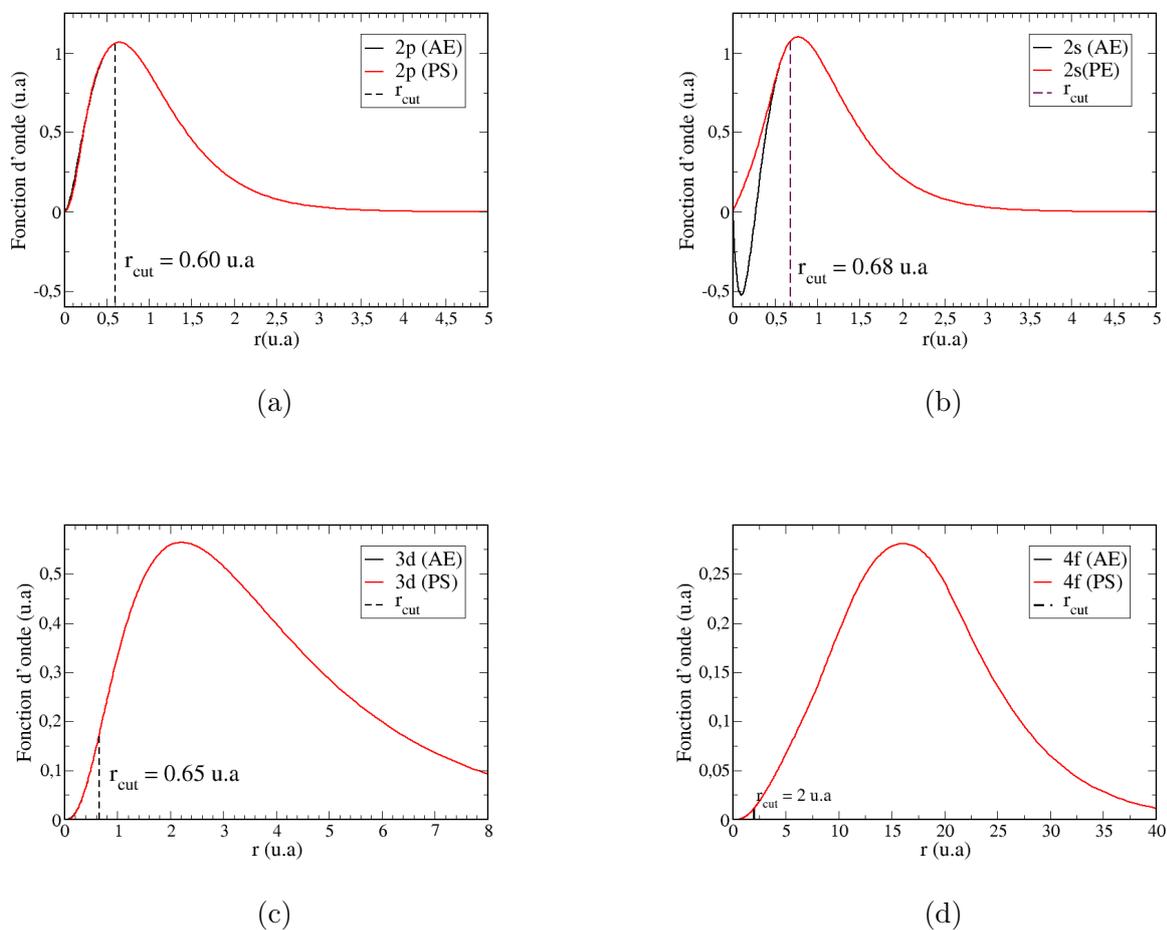


FIGURE 3.5 – Les fonctions d'ondes réelles pour les orbitales 2P, 2s, 3d, 4f sont représentées en trait noir. Les pseudofonctions d'ondes associées aux orbitales 3d, 4f, 4p et 4s obtenues respectivement avec des rayons de coupures de 0.6 u.a., 0.68 u.a., 0.65 u.a. et 2 u.a sont représentées en rouge

3.4 Calcul des structure électronique du Fe₂O₃

3.4.1 Structure Géométrique

La structure cristalline de Fe₂O₃, également connue sous le nom d'oxyde de fer(III) ou hématite, est un exemple courant de cristal ionique. L'hématite est un oxyde de fer où chaque atome de fer est lié à trois atomes d'oxygène.

La structure de cristal de Fe₂O₃ est basée sur un arrangement cristallin appelé structure rhomboédrique, qui est une variante de la structure hexagonale compacte. Dans cette structure, les ions fer (Fe³⁺) occupent les sites octaédriques et les ions oxygène (O²⁻) occupent les sites tétraédriques.

Chaque ion Fe³⁺ est entouré de six ions oxygène, tandis que chaque ion oxygène est entouré de quatre ions fer. Cette arrangement crée une structure tridimensionnelle solide et stable.

3.4.2 Maille conventionnelle

La maille conventionnelle de Fe₂O₃ est une maille rhomboédrique. Cela signifie que les paramètres de maille, les angles et les positions des atomes sont définis selon une maille rhomboédrique.

La structure cristalline de Fe₂O₃ est appelée hématite et elle est constituée d'ions fer (Fe) et d'ions oxygène (O). La maille rhomboédrique de Fe₂O₃ contient deux formules unitaires, ce qui signifie qu'il y a deux ions Fe pour chaque trois ions O.

Les paramètres de maille conventionnels pour la structure rhomboédrique de Fe₂O₃ sont généralement donnés comme suit :

Longueur de la maille (a) : environ 5,035 Å Angle entre les axes (α) : environ 55,28 degrés

Veuillez noter que ces valeurs sont approximatives et peuvent varier légèrement en fonction des références et des méthodes expérimentales utilisées.

Dans la maille rhomboédrique de Fe₂O₃, les atomes de fer occupent certains sites dans la structure cristalline, tandis que les atomes d'oxygène occupent d'autres sites. Les positions spécifiques des atomes dans la maille peuvent être décrites en utilisant des coordonnées fractionnaires ou des vecteurs de translation. Pour une représentation plus détaillée de la structure rhomboédrique de Fe₂O₃, il est recommandé de consulter des sources spécialisées telles que des articles scientifiques ou des bases de données cristallographiques.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de travailler avec une maille primitive de l'oxyde de fer Fe₂O₃, composée de 10 atomes, au lieu de la maille conventionnelle qui en compte 30. La maille primitive représente une simplification de la structure cristalline et contient le plus petit nombre d'atomes nécessaires pour décrire la symétrie et la répétition périodique du matériau. Cette décision a été motivée par des contraintes de temps et la nécessité d'obtenir rapidement des résultats.

Cependant, il convient de noter que la réduction de la taille de la maille peut entraîner des simplifications dans la description des propriétés électroniques et magnétiques du matériau. Les interactions entre les atomes voisins peuvent être influencées par la taille de la maille, ce qui peut potentiellement affecter les résultats obtenus.

Il est donc important de reconnaître cette limitation lors de l'interprétation des résultats obtenus à partir de la maille primitive de 10 atomes (4 atomes de fer et 6 atomes

d'oxygène). Certaines nuances des propriétés électroniques et magnétiques de l'oxyde de fer Fe_2O_3 pourraient ne pas être correctement représentées avec une maille réduite.

L'utilisation de la maille primitive a été une décision pragmatique pour optimiser le temps de calcul. Cependant, il est essentiel de garder à l'esprit les simplifications et les limites associées à cette approche lors de l'analyse des résultats.

3.4.3 Maille primitive

La maille utilisée dans cette étude est une maille primitive trigonale à cause de temps limitée on a travaillé avec une maille primitive avec 10 atomes pour réduire le temps de calcul. donc notre structure est la représentation la plus simple de la structure cristalline de l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Cette maille est caractérisée par ses paramètres de maille a, b, c et les angles α, β, γ :

$$a = b = c = 5.495032 \text{ \AA}.$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 55.35354^\circ$$

Les paramètres de maille a, b, c déterminent les longueurs des côtés de la maille trigonale, tandis que les angles α, β, γ déterminent les angles entre ces côtés.

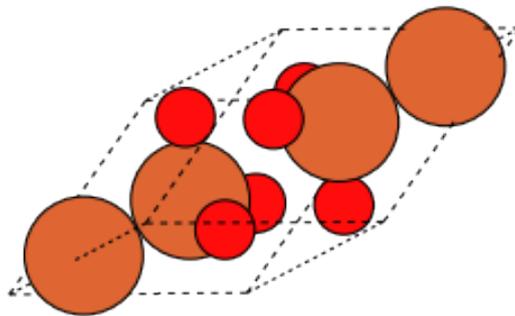


FIGURE 3.6 – La maille primitive de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec la seule constante de réseau étiquetée. Les atomes de Fe se trouvent à la position de Wyckoff (4c) et les atomes de O se trouvent à la position (6e).

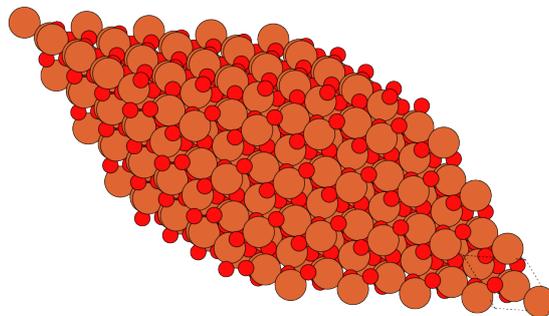


FIGURE 3.7 – Réseau cristalline de Fe_2O_3

3.5 Résultats

3.5.1 Propriétés Géométrique et Magnétique de Fe_2O_3

Les prédictions du GGA ont chacune démontré qu'elles prédisent avec précision certaines propriétés électroniques et physiques de l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Nous avons réalisé une comparaison des fonctionnels DFT standard PBE, afin de comparer les propriétés calculées avec les expériences et d'échange.

La maille primitive de l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ contient quatre atomes de fer ordonnés le long de [111] avec un axe court entre les paires de centres de fer et un axe plus long séparant ces paires. Chaque atome de fer est entouré de six centres d'oxygène présentant une géométrie octaédrique déformée, avec trois liaisons Fe-O ayant une longueur de liaison raccourcie.

TABLE 3.2 – Propriétés structurales des fonctionnels standards

	PBE	expérimentale	PBE Nos Résultat
[33]	PBE Nos Résultat		
Fe-Fe (A) [Å]	2.95	2.88	2.78
Fe-Fe (B) [Å]	3.99	3.98	3.91
Fe-O (A) [Å]	1.94	1.99	1.88
Fe-O (B) [Å]	2.15	2.06	3.50

Le choix du fonctionnel et de la quantité d'échange exact incluse a un impact significatif sur les propriétés électroniques, optiques et magnétiques. Les centres Fe sont formellement Fe^{3+} avec une valence d^5 à spin élevé, avec un ordre de $+- - +$ le long de [111] dans la maille primitive. Le spin total par atome est alors $S = \frac{5}{2} = 5\mu_B$. Cependant, expérimentalement, le moment magnétique par atome est d'environ $4.6\mu_B$ [34] car toutes les charges de spin-up ou de spin-down ne sont pas localisées sur un seul centre Fe.

À partir du tableau 3.3, il est évident que le GGA-DFT sous-estime la localisation de la charge de spin-up ou de spin-down sur chaque centre Fe, et qu'une augmentation de la quantité d'échange exact se rapproche du moment magnétique correct.

Les quatre atomes de fer dans la maille primitive ont des moments magnétiques identiques leur spin-up égale 4.92 et le spin-down égale 4.01, donc le moment magnétique égale $4.92-4.01 = 0.91 \times 4$ atomes de fer égale $3.64 \mu [\mu_B]$. L'expression $\mu [\mu_B/\text{Fe atome}]$ fait référence à la notation du moment magnétique par atome de fer (Fe) en unité de Bohr magnétique (μ_B).

Le symbole μ représente le moment magnétique, tandis que $[\mu_B/\text{Fe atome}]$ indique l'unité utilisée pour exprimer ce moment magnétique spécifique. Dans ce cas, il s'agit de Bohr magnétique (μ_B) par atome de fer (Fe).

L'unité de Bohr magnétique (μ_B) est une unité couramment utilisée pour quantifier le moment magnétique des particules subatomiques. Elle est basée sur le magnéton de Bohr, qui est une constante physique utilisée pour mesurer le moment magnétique.

Ainsi, lorsque l'on écrit $\mu [\mu_B/\text{Fe atome}]$, cela indique le moment magnétique spécifique par atome de fer en unité de Bohr magnétique.

TABLE 3.3 – Propriétés magnétiques à partir des fonctionnels standards.

	PBE	PBE (Nos Résultat)	Expérimentale
[34] height $\mu [\mu_B/\text{Fe atome}]$	3.60	3.64	4.64

3.5.2 Structure du bandes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La structure des bandes est d'une importance fondamentale pour déterminer les propriétés électroniques et les caractéristiques des matériaux. Elle fournit des informations cruciales sur la conductivité, la magnétisme, l'optique et d'autres propriétés électroniques des matériaux. La structure des bandes permet de déterminer l'énergie de gap, qui est l'écart d'énergie entre la bande de valence la plus élevée (bande remplie d'électrons) et la bande de conduction la plus basse (bande vide ou partiellement remplie). L'énergie de gap influence les propriétés de conduction électrique et optique des matériaux. Un matériau avec un gap direct a des propriétés de semi-conducteur ou d'isolant, tandis qu'un matériau avec un gap indirect peut avoir des propriétés de semi-conducteur plus complexes.

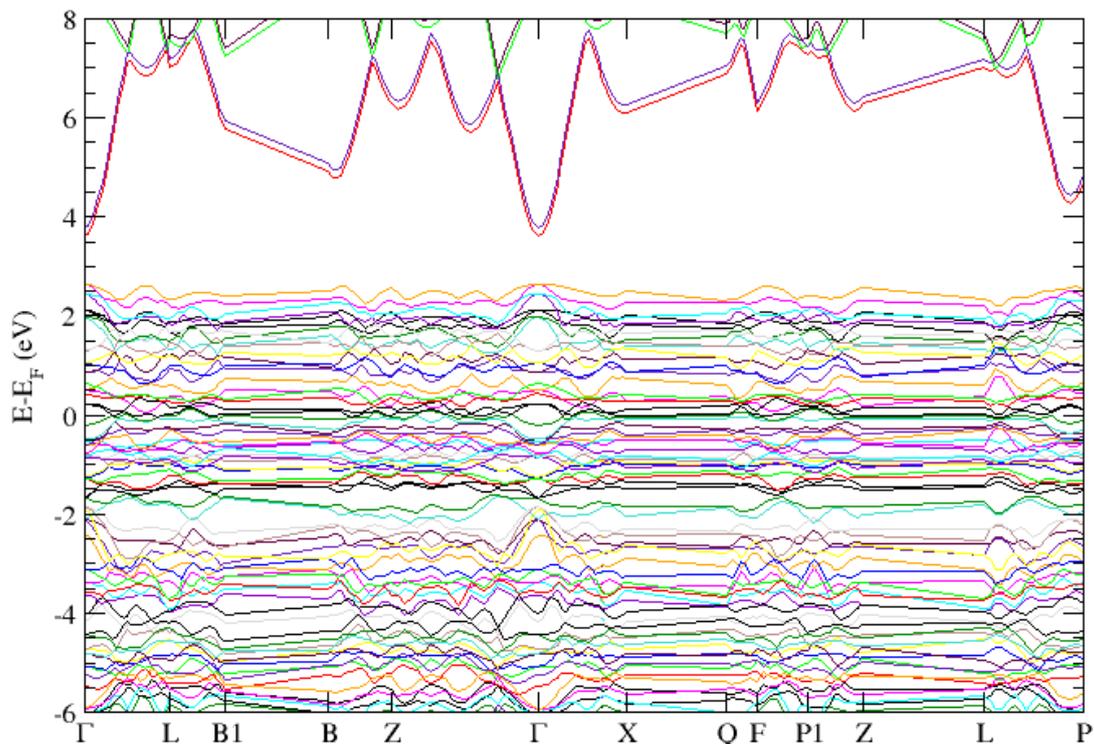


FIGURE 3.8 – Structure de bandes de l'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

D'après la Figure 3.8 on peut voir que la bande de valence la plus élevée a son maximum au point Γ avec une très faible dispersion sauf le long de la ligne $\Gamma - L$ et $L - P$, ce qui est synonyme d'une importante et anisotrope masse effective de trou pour ce matériau. Les états électroniques de la bande de valence proviennent principalement des orbitales 2p de l'oxygène, 3d de Fer qui sont représentée dans les figures 3.9 et 3.10, avec une petite contribution avec de très petites contributions des états Fe 4p et 4s qui sont représentés

dans la figure 3.10 . Le bas de la bande de conduction, en revanche, a beaucoup de grandes courbures , avec un minimum presque parabolique au point Γ , synonyme d'une masse effective d'électron presque isotrope. La bande interdite GGA-PBE que nous avons obtenue était de 0,92 eV, une valeur un peu inférieure à la valeur trouvée dans une étude par méthode PBE de 1.17 ev [35]. et à celle de l'expérimentale 2.7 [36] probablement en raison de différences de pseudopotentiels, de la taille de la base, et /ou de la densité de points dans la première zone d Brillouin. Le minimum de la bande de conduction a une très faible densité d'états (environ 1 électron/eV), avec une contribution dominante des états Fe (4s), suivis par O (2s) et une très petit apport des états 4p du Fe. Une bande de conduction secondaire au point P avec une énergie de 1,76 eV.

3.5.3 La densité d'état de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La densité d'états (DOS) est peut-être le concept le plus important pour comprendre les propriétés physiques des matériaux, car elle fournit un moyen simple de caractériser les structures électroniques complexes. Les aspects clés qui sous-tendent les propriétés électriques et optiques des matériaux sont visuellement apparents à partir de la DOS, notamment la bande interdite et les masses effectives des porteurs [37].

3.5.3.1 Projection des densités d'état pour le fer

Sur la figure 3.9, on peut observer une contribution de la densité d'états d'orbitale 3d dans la zone de bande de valence et de la bande de conduction. Cela indique qu'il existe un écart d'énergie entre ces deux bandes, ce que l'on appelle un gap. Cependant, dans les autres orbitales, on peut constater un manque de présence de densité d'états, ce qui entraîne l'absence d'un gap dans ces orbitales se qui nous conduit a nous lorsque on faire une observation dans notre figure de structure une présence d'un gap dans cette région

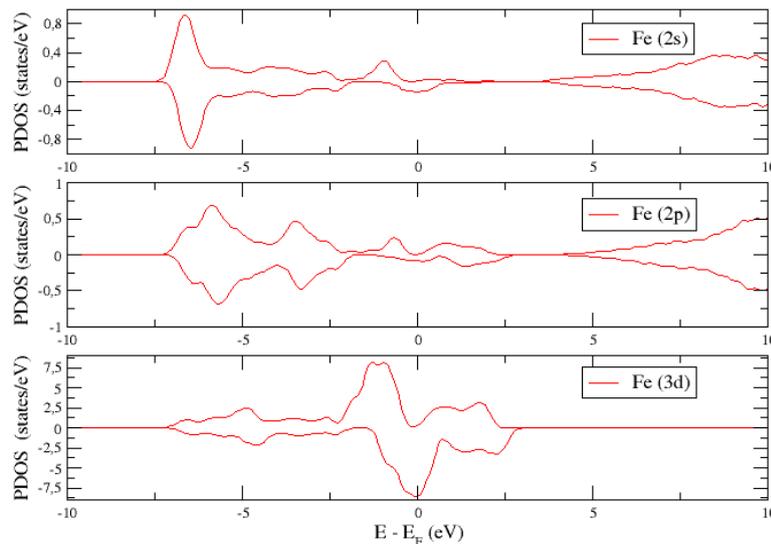


FIGURE 3.9 – contributions des orbitales 4s, 4p, et 3d à la densité d'états du fer

3.5.3.2 Projection des densité de état de oxygène

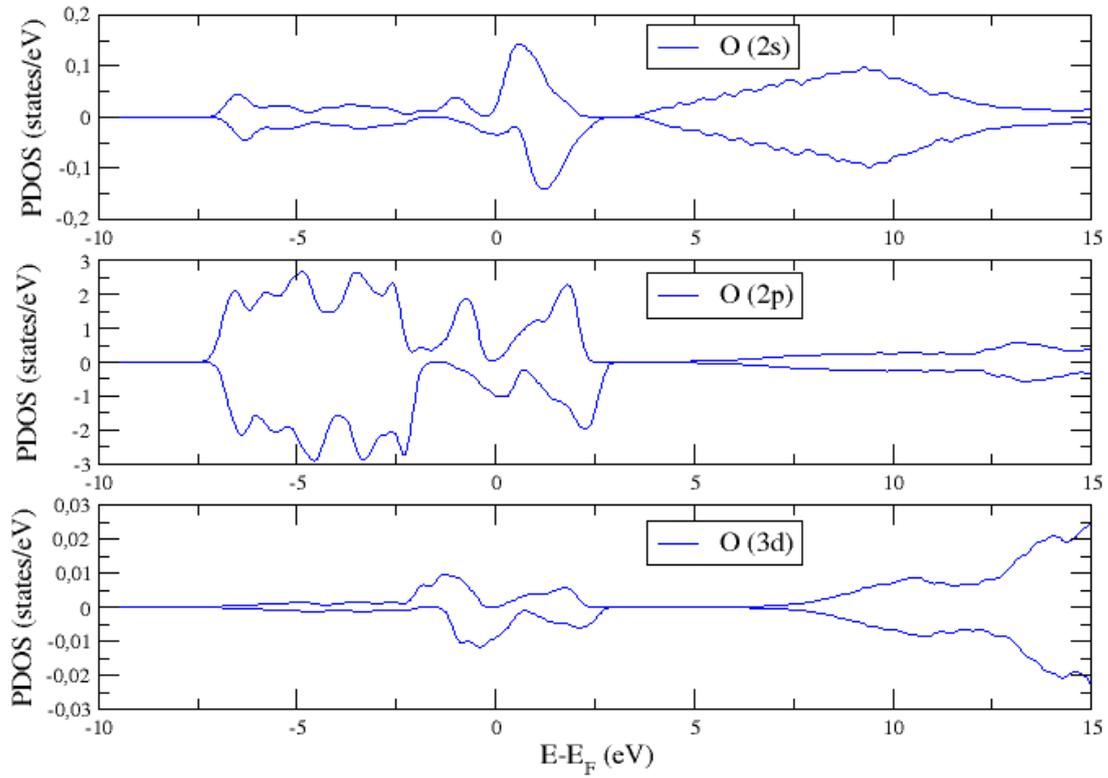


FIGURE 3.10 – contributions des orbitales 2S, 2p, et 3d à la densité d'états de l'oxygène

Pour le faire l'oxygène, la contrubtion principale vient de l'orbitale 2p.

3.6 Discussion des résultats

Le moment magnétique de l'hématite que nous allons calculer est de $3.64 \mu_B/\text{Fe}$ atome et pour l'oxygène le moment magnétique est de $0.12 \mu_B/\text{O}$ atome (la contribution de l'oxygène au moment magnétique est faible). Ce résultat est en accord avec le précédent calcul de PBE /REF qui donne une valeur de $3.60 \mu_B/\text{atome de Fe}$. Cependant, ce résultat est inférieur au moment calculé expérimentalement [34].

La structure de bande montre la présence d'une bande interdite avec une hauteur de 0.92 eV . Ceci, confirme que l'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un matériau semiconducteur. Le gap que nous avons obtenu a une valeur de 0.92 eV , et ce résultat est inférieur au calcul de PBE 1.17 eV [35] et au résultat de l'expérimentale 2.7 eV [36].

Il est bien connu que la théorie de la fonctionnelle de la densité sous-estime le gap des semiconducteurs. Quant à la différence par rapport aux précédents calculs PBE, plusieurs paramètres peuvent l'expliquer.

Nos résultats, peuvent être améliorés en augmentant d'avantage la taille de la base de projection et/ou la densité de points k dans la première zone de Brillouin

Conclusion

L'un des objectifs majeurs de notre étude était de caractériser les propriétés électroniques du matériau Fe_2O_3 , notamment en ce qui concerne son gap énergétique. Le gap, également appelé bande interdite, est l'écart d'énergie entre la bande de valence, occupée par les électrons, et la bande de conduction, vide ou partiellement remplie. Il est crucial pour déterminer les propriétés de conductivité et d'optique d'un matériau. En utilisant des calculs *ab initio*, nous avons pu déterminer avec précision la valeur du gap de $\text{Fe}_2\text{O}_3=0.92$ eV. Ces résultats contribuent à notre compréhension de la nature semiconductrice de Fe_2O_3 .

Notre étude sur les calculs *ab initio* des structures électroniques et magnétiques de l'oxyde de fer Fe_2O_3 a démontré l'efficacité et la pertinence de ces méthodes pour la caractérisation des matériaux. Les résultats obtenus ont fourni des informations précieuses sur la densité électronique, la structure de bande et l'énergie de gap de Fe_2O_3 , ce qui contribue à une meilleure compréhension des propriétés électroniques de ce matériau. Nous avons utilisé le Code SIESTA avec une approche basée sur l'approximation de gradient généralisée (GGA) pour calculer la structure électronique de Fe_2O_3 . Cette méthode, qui intègre les approximations de densité locale (LDA-LSDA) et de gradient généralisé (GGA), prend en compte l'échange et la corrélation électroniques ainsi que la polarisation du spin. En utilisant une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) comme base de projection, nous avons pu obtenir des résultats précis et fiables sur les propriétés électroniques du matériau. L'utilisation de pseudopotentiels dans les calculs *ab initio* offre une flexibilité en permettant l'association avec différentes bases d'ondes planes. Dans notre étude, nous avons utilisé des pseudopotentiels à norme conservée, combinés avec des orbitales atomiques adaptées, notamment les pseudoorbitales atomiques localisées (PAOs). Les PAOs, qui représentent de manière précise les propriétés électroniques des atomes individuels, permettent de capturer efficacement les interactions électroniques locales, améliorant ainsi la précision des calculs et la représentation des systèmes moléculaires complexes. Malgré les contraintes temporelles, notre choix de travailler avec la maille primitive de rhomboédrique et une taille de base réduite s'est avéré judicieux pour optimiser nos calculs et obtenir des résultats significatifs. Cependant, pour des études futures, il serait bénéfique d'augmenter la taille de la maille et la densité d'états afin de capturer plus finement les propriétés du système étudié. Cela permettrait une modélisation plus réaliste des propriétés électroniques de Fe_2O_3 et une meilleure compréhension des phénomènes observés.

Bibliographie

- [1] L.H. Thomas. Proc. cambridge philos. soc. 23 :542, 1928.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. rev. b. 136 :864, 1964.
- [3] E.Z. Fermi. Phys. rev. 48 :73, 1928.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham. Phys. rev. a. 140 :1133, 1965.
- [5] S.H. Vosko and L. Wilk. Phys. rev. b. 22 :3812, 1980.
- [6] C.S. Wang, B.M. Klein, and H. Krakauer. Phys. rev. lett. 54 :1852, 1985.
- [7] J. P. Perdew and Y. Wang. 33 :8800, 1986.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. 78 :1396, 1997.
- [9] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. 13 :5188, 1976.
- [10] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. 18 :5897, 1978.
- [11] E. R. Davidson and D. Feller. *Chem. Rev.*, 86(4) :681–696, 1986.
- [12] S Francis Boys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063) :542–554, 1950.
- [13] I. Shavitt. *Israel J. Chem.*, 33 :357, 1993.
- [14] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. 43 :1494, 1979.
- [15] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 41 :7892, 1990.
- [16] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. *Phys. Rev. B*, 54 :1703, 1996.
- [17] G. P. Kerker. *J. Phys. C*, 13 :L 189, 1980.
- [18] G. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, 26 :4199, 1982.
- [19] H. S. Greenside and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, 28 :535, 1983.
- [20] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 42 :1993, 1991.
- [21] S. G. Louie, S. Froyen, and M. Cohen. *Phys. Rev. B*, 26 :1738, 1982.
- [22] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471, 1985.
- [23] D. Max and J. Hutter. Modern methods and algorithms of quantum chemistry. In *Proceedings of the Forschungszentrum Jülich, NIC Series*, volume 1, 2000.
- [24] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe. *Computational Materials Science : From ab initio to Monte Carlo Methods*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [25] M. P. Teter, M. C. Payne, and D. C. Allan. *Phys. Rev. B*, 40 :12255–12263, 1989.
- [26] I. Stich, R. Car, M. Parrinello, and S. Boroni. *Phys. Rev. B*, 39 :4997–5004, 1989.
- [27] M. J. Gillan. *J. Phys. : Condens Matter*, 1 :689–711, 1989.
- [28] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. *Phys. Rev. B*, 53 :R 10441, 1996.

- [29] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. *Int. J. Quantum Chem.*, 65 :453, 1997.
- [30] P. Ordejón, D. A. Drabold, R. M. Martin, and M. P. Grumbach. *Phys. Rev. B*, 51 :1456, 1995.
- [31] P. Ordejón. *Comp. Mater. Sci.*, 12 :157, 1998.
- [32] P. A. Montano. Title of the article. *Solid State Communications*, 35 :53, 1980.
- [33] Linus Pauling and Sterling B Hendricks. The crystal structures of hematite and corundum. *Journal of the American Chemical Society*, 47(3) :781–790, 1925.
- [34] JMD Coey and GA Sawatzky. A study of hyperfine interactions in the system (fe1-xrx) 2o3 using the mossbauer effect (bonding parameters). *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 4(15) :2386, 1971.
- [35] Zachary D Pozun and Graeme Henkelman. Hybrid density functional theory band structure engineering in hematite. *The Journal of chemical physics*, 134(22) :224706, 2011.
- [36] JA Glasscock, PRF Barnes, IC Plumb, A Bendavid, and PJ Martin. Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition. *Thin Solid Films*, 516(8) :1716–1724, 2008.
- [37] Michael Y Toriyama, Alex M Ganose, Maxwell Dylla, Shashwat Anand, Junsoo Park, Madison K Brod, Jason M Munro, Kristin A Persson, Anubhav Jain, and G Jeffrey Snyder. How to analyse a density of states. *Materials Today Electronics*, 1 :100002, 2022.