



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



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER EN PHYSIQUE

OPTION

Physique des Matériaux et Nanomatériaux

THEME

**L'effet du dopage par un atome de soufre sur les petits agrégats de
fer Fe_nS pour n varie de 1 à 15**

Présenté par : Mme AZRARAK Saliha

Devant le jury :

Président : M. MADI DJAMEL Université de Bouira

Rapporteur : M. BENAMARA Salem Université de Bouira

Examineurs :

M. ZIRERGUI Djamel Université de Bouira

M. BOUCHERAB Malika Université de Bouira

**Ce ne sont pas les perles qui font le collier
C'est le fil
Gustave FLAUBERT**

Dédicace

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

A mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager et à me protéger.

Que dieu les gardes et les protège

A mes adorables sœurs

A mes frères

A mes amies.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre »

Marie Curie

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier énormément Monsieur Benamara Salem pour avoir accepté de rapporter cette thèse ainsi que pour, son aide précieuse, ses conseils et ses grandes qualités scientifiques qui m'ont permis de mener à bien terminer cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Benaïche Salim pour ses encouragements et ses aides, notamment pour la partie Théorique.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à l'université de Bouira.

J'adresse le plus grand merci à ma famille (mes parents, mes frères, mes sœurs) qui m'a soutenu durant toutes ces années et sans lesquels je n'aurais pas pu aller au bout de mes projets.

J'aimerais du fond du cœur remercier toutes les personnes qui m'ont aidé

**La théorie c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.**

Einstein, Albert

**« Je n'ai pas échoué, J'ai juste trouvé 10000 moyens qui
Ne fonctionnent pas »**

Thomas Edison

Table des matières

Table des matières

Table des matières	i
Introduction générale	01
1-Les outils théoriques	03
1.1 Introduction	04
1.2 L'équation de Schrödinger	05
1.3 Les approximations fondamentales	05
1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	05
1.3.2 Approximation de Hartree.....	06
1.3.3 Approximation de Hartree-Fock.....	07
1.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X [®]).....	08
1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	08
1.4.1 Approche de Thomas et Fermi.....	09
1.4.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	09
1.4.3 Les équations de Kohn et Sham.....	11
1.4.4 Les approximations de la DFT.....	12
1.4.5 Mise en œuvre de la DFT.....	14
1.5 Les bases de projection	14
1.5.1 Base d'ondes planes.....	14
1.5.2 Les bases d'orbitales atomiques (LCAO).....	16
2-Pseudo potentiels et code de calcul : SIESTA	19
2.1 Les pseudo-potentiels	20
2.2 Les pseudo-potentiels à norme conservée	21
2.2.1 Méthode de Kerker.....	22
2.2.2 Méthode de Troullier-Martins.....	23
2.2.3 Correction non linéaire de cœur.....	24
2.2.4 La séparation de Kleinman –Bylander.....	25
2.2.5 Dynamique moléculaire.....	26
2.3 Les algorithmes d'ordre N et d'ordre N³	28
2.3.1 Code SIESTA.....	29
3-Les amas de Fe_nS (m=1,...,15)	32
3.1 Introduction	33
3.2 Les agrégats binaires Fe_nS n =1,...,15	35

Table des matières

3.2.1 Paramètres de calculs	35
*Pseudo-potentiel du Fe.....	37
* Pseudo-potentiel du S	37
* Base associée au S.....	37
3.3.3 L'agrégat Fe ₁ S	40
3.3.4 L'agrégat Fe ₂ S.....	40
3.3.5 L'agrégat Fe ₃ S.....	41
3.3.6 L'agrégat Fe ₄ S.....	42
3.3.7 L'agrégat Fe ₅ S.....	42
3.3.8 L'agrégat Fe ₆ S	43
3.3.9 L'agrégat Fe ₇ S.....	44
3.3.10 L'agrégat Fe ₈ S	44
3.3.11 L'agrégat Fe ₉ S.....	45
3.3.12 L'agrégat Fe ₁₀ S.....	46
3.3.13 L'agrégat Fe ₁₁ S.....	46
3.3.14 L'agrégat Fe ₁₂ S.....	47
3.3.15 L'agrégat Fe ₁₃ S.....	48
3.3.16 L'agrégat Fe ₁₄ S.....	48
3.3.17 L'agrégat Fe ₁₅ S.....	49
3.3.18 discussion des résultats.....	50
Conclusion générale	53
Liste des figures	
Bibliographie	
Résumé	

INTRODUCTION GENERALE

L'agrégat, nanoparticule composée de deux à quelques milliers d'atomes, un édifice suscite l'enthousiasme et sur lequel repose beaucoup d'espoir quant à l'exploitation de ses performances futures. Ce "amas d'atomes" représente, à lui seul, un lien direct entre la physique et la chimie, entre l'atome et le solide et entre la physique fondamentale et la physique dite plus expérimentale. C'est dire toute l'étendue des domaines explorables grâce à la physique des nanoparticules. Fortes de ces étroites connexions, les propriétés de ces petites briques élémentaires permettent bien souvent d'expliquer le comportement global de l'édifice macroscopique qu'elles composent.

Une autre raison de son succès est liée à l'évolution générale des sciences ainsi qu'à la versatilité des hommes. Le progrès des nanotechnologies doit beaucoup à l'invention du microscope à effet tunnel dans les laboratoires d'IBM, à Zurich, en 1981 [1,2]. Ce microscope et ses dérivés, que nous verrons plus tard, ont permis des manipulations et des caractérisations de tous petits éléments, jusque là irréalisables. De plus, l'agrégat s'insère dans le monde des nanotechnologies et donc devient grâce à ce préfixe "nano" une particule à la "mode". Nous vivons dans un nano-monde, cherchant à résoudre nos nano-problèmes sur des sujets tels que les nano-communications, les nano-ordinateurs, les nano-virus etc...Le préfixe nano n'est pas toujours utilisé à bon escient mais pour l'instant, il est porteur en termes de marketing.

Vers la fin des années cinquante et durant les années soixante, les grandes échelles émerveillaient les hommes et on rêvait plutôt d'immenses buildings et de conquêtes spatiales. Les projets lunaires engloutissaient la plupart des fonds réservés aux sciences et l'heure n'était pas à la miniaturisation. Dès lors, au moment même où J.F. Kennedy se fixait pour objectif de poser un homme sur la lune avant 1970, R. Feynman et son célèbre "There is Plenty of Room at the Bottom" prononcé en 1959, faisait vraiment figure de visionnaire et lançait l'ère du micro et nanotechnologies. Pour illustrer toute la "place" disponible à l'échelle nano, Feynman donna l'exemple suivant : en utilisant un cercle d'une superficie de 1000 atomes par point d'impression, il serait possible d'imprimer toutes les pages de l'Encyclopedia Britannica sur la tête d'une épingle. Cet exemple révèle les potentialités énormes d'une maîtrise de l'espace à ces dimensions. On est encore loin de cette capacité de stockage, mais grâce à la miniaturisation de dispositifs magnétiques et à la découverte, en 1988, de la magnétorésistance géante (A. Fert [3] et P. Grünberg [4]), on augmente sans cesse le nombre d'informations contenues dans un centimètre carré. On peut désormais stocker magnétiquement plus de 200 Gbits/cm².

Introduction générale

Avec la physique des agrégats, ce paramètre de taille est essentiel. Il faut bien avoir à l'esprit qu'un agrégat de 2 atomes n'aura pas du tout les mêmes propriétés qu'un agrégat de 20 atomes, lui-même bien différent d'un de 200 atomes ou d'un autre de 2000. Toutes ces nanoparticules à dimensions finies présenteront des caractéristiques propres à leurs tailles. Généralement bien différentes du solide massif considéré comme infini.

Ainsi, l'idée de "bâtir" de nouveaux matériaux à partir de ces briques élémentaires, constituées d'un nombre variable mais limité d'atomes, était assez stimulante. Il était alors nécessaire de générer des agrégats de tous types de matériaux dans une large gamme de taille contrôlée.

Grâce aux progrès réalisés dans l'avènement et le développement de l'outil informatique, ainsi qu'au développement des méthodes de simulation moyennant certaines approximations, on peut de nos jours aisément investir le monde des nanomatériaux et accéder aux différentes propriétés des agrégats (géométrique, magnétique, optique,..) et ceci en s'affranchissant des méthodes expérimentale très coûteuse en temps et argent. Ainsi, on peut prédire uniquement par calcul des propriétés de plus en plus complexes et de proposer à "a priori" de nouveaux matériaux possédant des propriétés optimisées. C'est cette philosophie qui motive notre présent travail.

Dans le cadre de ce projet de fin d'étude, nous commençons par présenter dans le premier chapitre les outils théorique sur lesquels est basé le code de calcul que nous présenterons dans le deuxième chapitre. Et pour finir, nous allons présentés les résultats des calculs des propriétés géométriques et magnétiques des agrégats binaires de Fe_nS , dont la taille varie de 2 à 15 atomes (les sulfures de fer).

Chapitre N°1

LES OUTILS THEORIQUES

1.1 Introduction

Il est intéressant d'étudier les atomes et en particulier leur structure électronique afin de pouvoir expliquer et prédire leur comportement et leurs propriétés magnétiques lorsqu'ils engagent une liaison avec d'autres atomes. Cependant quand il s'agit d'un système à plus de deux corps en interaction ; la résolution analytique exacte de hamiltonien du système est impossible. Pour cela des nombreuses techniques de calcul de structures électroniques fréquemment utilisées [en physique, et en science des matériaux] ont été développées et améliorées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La compréhension des propriétés complexes des atomes, des molécules et des nanostructures à la surface nécessitent une connaissance à la fois macroscopique et microscopique des états électroniques régissant leurs mouvements et leurs interactions mutuelles.

Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une branche qui est née au cours du siècle dernier et qui a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années, parallèlement au développement de l'informatique à travers la puissance de calcul des ordinateurs. De nombreux physiciens théoriciens et chimistes ont contribué à cet essor depuis l'avènement de la mécanique quantique jusqu'au prix Nobel de chimie de W. Kohn en 1998. Le point de départ de tous ces développements est l'équation de Schrödinger.

Dans cette thèse nous allons utiliser la méthode **ab initio** pour calculer les structures géométriques et les propriétés magnétiques des agrégats de sulfure de fer. Les méthodes de structure électronique **ab initio** ont l'avantage de pouvoir être conçues pour converger vers la solution exacte non-relativiste de l'équation de Schrödinger, lorsque toutes les approximations sont suffisamment faibles en intensité, cependant le défaut majeur de ces méthodes est leur coût numérique. Elles nécessitent parfois des quantités énormes de temps de calcul, de mémoire, et d'espace disque.

Ce chapitre sera dédié à l'étude des lois et des théorèmes de la mécanique quantique et de la physique statistique sur les quelles se basent les techniques de calcul des structures électroniques : approximation de Born-Oppenheimer, approximation Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

1.2L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la théorie quantique. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées à un système composé de N_i noyaux et n_e électrons en interaction la fonction d'onde attribuée à ce système est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [5] suivante :

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

E est l'énergie du système et H l'hamiltonien du système. La fonction Ψ des coordonnées des noyaux et des électrons. La fonction d'onde Ψ solution de l'équation de Schrödinger est particulièrement complexe, elle dépend simultanément de la position des électrons ($r_{e1}, r_{e2}, \dots, r_{eN}$) et des noyaux ($R_{i1}, R_{i2}, \dots, R_{iN}$)

L'opérateur Hamiltonien pour tel système s'écrit :

$$\begin{aligned} H\Psi = & \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \\ & = T_e(\mathbf{r}) + T_i(\mathbf{R}) + U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ii}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (1.2)$$

Ou $T_e(\mathbf{r})$, $T_i(\mathbf{R})$, $U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, $U_{ee}(\mathbf{r})$ et $U_{ii}(\mathbf{R})$ respectivement l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, les trois termes qui suivent représentent l'énergie potentielle d'interaction attractive entre les noyaux et les électrons ; l'énergie potentielle d'interaction répulsive entre les électrons ; l'énergie potentielle d'interaction répulsive entre les noyaux.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de $(n_e + N_N)$ corps en interaction s'avère trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer

1.3 Les approximations fondamentales

1.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer :

On note tout d'abord que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons ($m_i = 1836m_e$). La masse apparaissant au dénominateur dans l'opérateur d'énergie cinétique, $T_i(\mathbf{R})$ peut être dissociée des autres termes dans l'hamiltonien et en la considérant comme étant une petite perturbation.

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + T_i(\mathbf{R}) \quad (1.3)$$

$$H_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{ii}(\mathbf{R}) \quad (1.4)$$

La première approximation que nous pouvons appliquer a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927[6]. L’approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger l’énergie cinétique des noyaux et à considérer H_{e+i} comme l’hamiltonien du système.

Comme H_{e+i} n’inclut pas d’opérateur différentiel par rapport aux positions atomiques, à son niveau, les positions des noyaux apparaissent comme de simples paramètres de l’hamiltonien. On peut donc écrire hamiltonien séparable comme une sommation de l’équation de Schrödinger électronique et de l’équation de Schrödinger nucléaire :

$$H_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{ii}(\mathbf{R}) \tag{1.5}$$

$$E_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + E_{ii}(\mathbf{R}) \tag{1.6}$$

$E_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ désigne l’énergie des système.

La fonction d’onde $\Psi_g(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$ du système peut s’écrire comme le produit de deux fonctions d’ondes :

$$\Psi_g(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) = \phi_N(\mathbf{R}_k) \cdot \Psi_{RN}(\mathbf{r}_i) \tag{1.7}$$

$$H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{RN}(\mathbf{r}_i) = E_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{RN}(\mathbf{r}_i) \tag{1.8}$$

- $\phi_N(\mathbf{R}_k)$: la fonction d’onde des noyaux considérés fixes $H_N \phi_N(\mathbf{R}_k) = E_i \phi_N(\mathbf{R}_k)$
- $\Psi_{RN}(\mathbf{r}_i)$: la fonction d’onde représentant les électrons $H_{el} \Psi_{RN}(\mathbf{r}_i) = E_{el} \Psi_{RN}(\mathbf{r}_i)$

La résolution de l’équation de Schrödinger se réduit grâce à la résolution de l’équation électronique considérée (1.8). La présence du terme $U_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ associé à l’interaction électron-électron rend la résolution analytique de cette équation impossible.

1.3.2 Approximation de Hartree

L’approximation de Hartree [7] ; élaborée en 1928 et généralisée en 1930 par Slater et Fock, consiste à considérer un électron quelconque d’un atome poly-électronique ; se mouvant dans un champ moyen produit par les autres électrons et de supposer une fonction d’onde Ψ_g solution de l’équation de Schrödinger limitée à l’hamiltonien électronique, s’écrit sous forme d’un produit des fonctions d’onde de chaque électron.

$$\Psi_g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\mathbf{r}_i) \tag{1.9}$$

Dans ce cas l’hamiltonien du système s’écrit comme une somme des hamiltoniens mono-électroniques.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2me} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \tag{1.10}$$

Avec

$$U_i(\mathbf{r}) = \sum \frac{2Z}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad \text{représente le potentiel produit par tous les noyaux}$$

$V_i(\mathbf{r}) = \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}'$ le potentiel produit par les autres des électrons appelé **potentiel de Hartree**

$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$ représente la densité électronique

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont interdépendants et il n'existe aucune méthode directe permettant de les calculer simultanément d'où le caractère auto cohérent des équations de Hartree. La fonction d'onde donnée n'est pas complète, car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [8]. Celui-ci a montré que pour les fermions, un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. L'approximation de Hartree ne fournit pas en général de bon résultats car elle ne tient pas en compte le principe de Pauli, ce défaut est corrigé dans l'approximation de Hartree Fock.

1.3.3 Approximation de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock [9] est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N corps utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater construit sous les états mono-électroniques :

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\xi_1) & \phi_2(\xi_1) & \dots & \phi_N(\xi_1) \\ \phi_1(\xi_2) & \phi_2(\xi_2) & \dots & \phi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\xi_N) & \phi_2(\xi_N) & \dots & \phi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (1.11)$$

$\phi_i(\xi_j)$ représente les fonctions d'ondes spin-orbitales. Le principe variationnel permet de calculer la fonction d'onde Ψ^{HF} en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques. On ramène alors à l'équation de Hartree généralisée par Slater et Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2me} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Avec $V_x(\mathbf{r})$ représente l'opérateur de potentiel non local d'échange introduit par Fock, la correction à ce potentiel due à l'antisymétrie :

$$V_x(\mathbf{r})\phi_i(\xi_1) = \int \phi_i^*(\xi_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} \phi_i(\xi_1) \phi_j(\xi_1) d\xi_2 \quad (1.13)$$

La méthode de Hartree-Fock est une approximation de champ moyen à particules indépendantes. L'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions. La méthode de résolution la plus utilisée est la méthode du champ auto-cohérent. Il s'agit d'une méthode itérative où l'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération avec les spins orbitaux

calculés à l'itération précédente. Le calcul est arrêté lorsqu'une convergence satisfaisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, etc.) est obtenue.

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

Pour franchir l'obstacle inhérent du caractère non local du potentiel d'échange et résoudre les équations de Hartree-Fock (HF), Slater [10] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local. Contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\mathbf{r}) = -6\alpha \left[\frac{2\rho(\mathbf{r})}{4\pi} \right]^{1/3} \quad (1.14)$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(r)$ la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction.

On sait que les interactions électron-électron produisent deux énergies : énergie d'échange introduit par Fock et l'énergie de corrélation (énergie négative).

La méthode X_α de Slater soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'AHF (due au fait qu'il est local) ; deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation qui apparait le fait que les électrons sont des fermions et par conséquent obéissent au principe d'exclusion de Pauli [11]. On définit cette énergie comme étant la différence entre énergie totale exacte E_{ex} et celle donnée par l'approximation de Hartree-Fock E_H . Autrement dit c'est la somme d'énergie d'échange introduit par Fock notée E_x et l'énergie de corrélation notée E_{cor} .

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

$$E_{xc} = E_x + E_{cor} \quad (1.16)$$

1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(\mathbf{r})$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde ψ . Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent *L. H. Thomas* et *E. Fermi* en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle a été amélioré par *P. A. Dirac* en 1930 avec un terme d'échange. Mais la DFT a véritablement commencé avec les théorèmes fondamentaux de *Hohenberg* et *Kohn* en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

1.4.1 Approche de Thomas et Fermi

La méthode de Thomas [12]-Fermi [13] repose sur un modèle statistique à fin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace volumique d^3r .

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} \rho_f^3(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

La résolution de cette équation pour p_f et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[\mathbf{n}] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (1.18)$$

De cette manière, il est possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique

$$T_{TF}[\mathbf{n}] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.19)$$

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

La précision de l'équation de Thomas-Fermi, reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange des électrons, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique.

1.4.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [14] est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964[15].

***Premier théorème**

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être calculée, exactement en théorie, par le biais de la densité électronique de cet état fondamental. En effet, le Hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur V_{ext} , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Il est possible de démontrer qu'à une densité $\rho(\mathbf{r})$ donnée coïncide un unique potentiel extérieur (à une constante près). La connaissance de la densité entraîne ainsi celle du potentiel, qui entraîne celle du Hamiltonien, et donc des valeurs moyennes associées. la fonctionnelle énergie s'exprime

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.20)$$

Avec : $T[\rho(\mathbf{r})]$ fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})]$ le potentiel d'interaction et $V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$ le potentiel externe.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle F_{HK} , indépendante du potentiel extérieur et l'équation (1.20) sera écrite comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.21)$$

***Deuxième théorème :**

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, exactement en théorie, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. C'est-à-dire que pour la densité $\rho(\mathbf{r})$ on a :

$$E_0 < E[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.22)$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie :

$$\left[\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] = 0 \quad (1.23)$$

La minimisation de l'énergie passe par l'intermédiaire de l'utilisation du formalisme de Lagrange :

$$L[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \quad (1.24)$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange. La minimisation du Lagrangien implique

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} [E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right]] = 0 \quad (1.25)$$

Comme la différentielle d'une fonctionnelle s'exprime sous la forme :

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(\mathbf{x})} \delta f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0 \quad (1.26)$$

On peut ainsi réécrire (1.23) comme :

$$\int \left[\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu \right] \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (1.27)$$

Cette dernière formule est nommée équation fondamentale de la DFT, et implique que :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.28)$$

La résolution de cette équation nécessite de connaître la fonctionnelle universelle E_{HK} . C'est ce que ne donnent pas les Théorèmes de Hohenberg et Kohn.

1.4.3 Les équations de Kohn et Sham

Compte tenu du fait qu'il n'existe qu'une solution unique de $\rho(\mathbf{r})$ pour l'état fondamental, il suffit alors de donner une méthode pratique pour calculer cette densité. Kohn et Sham [15] ont proposé en 1965 une méthode élégante pour la mise en œuvre de la théorie de Hohenberg et Kohn. L'idée de base est de remplacer formellement le système d'électrons en interaction par un système d'électrons sans interaction, se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} de telle sorte que la densité d'électrons correspondante soit la même que celle de système réel des électrons en interaction. La fonctionnelle de Kohn et Sham s'écrit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{EXT}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.29)$$

T_{KS} est l'énergie cinétique de Kohn et Sham du système d'électron sans interaction.

$$T_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \phi_{\vec{r}}|^2 \quad (1.30)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_{\vec{r}}|^2 \quad (1.31)$$

$\phi_{\vec{r}}$ Est la fonction d'onde associée aux particules sans interaction

$E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie classique de Hartree d'interaction électron-électron donné :

$$E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.32)$$

$E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation. Toute les complications de problème à N corps réside dans la connaissance de cette fonctionnelle. Le minimum d'énergie du système est déterminé par la méthode variationnelle en tenant compte de la contrainte de normalisation de la densité $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ (1.33)

Au final, on obtient le système d'équation de Kohn et Sham [en unité atomique] :

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})]\phi(\vec{r}) = \epsilon\phi(\vec{r}) \quad (1.34)$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{EXT}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \quad (1.35)$$

$$V_{\text{XC}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.36)$$

(ϵ, ϕ) Étant respectivement, les valeurs propres et les vecteurs propres de Kohn et Sham à partir desquelles on détermine la densité $\rho(\mathbf{r})$ avec la formule (1.29). Il faut signaler que si la fonctionnelle $E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$ était connue de façon exacte alors l'énergie et la densité calculées à partir des équations de Kohn et Sham seraient exactes. Cependant l'expression explicite de

cette fonctionnelle n'étant pas connue, il est nécessaire dans la pratique d'associer aux particules sans interaction se contenter d'approximation pour l'évaluer.

1.4.4 Les approximations de la DFT

*Approximation de fonctionnelle locale : LDA

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, Kohn et Sham ont proposé dès 1965 l'approximation de la densité locale LDA(Local Density Approximation) qu'est historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Mais pour comprendre toute la philosophie de la LDA, il est important de rappeler que dans l'approximation de Thomas Fermi donne l'expression de l'énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$ d'un gaz inhomogène d'électrons comme suit :

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi)^{2/3} [\rho(\mathbf{r})]^{5/3} \quad (1.37)$$

Avec $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. En intégrant l'équation (1.34) dans tout l'espace, on obtient l'énergie totale dans le formalisme de la LDA

$$T^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi)^{2/3} \int d^3\mathbf{r} [\rho(\mathbf{r})]^{5/3} \quad (1.38)$$

Dans cette approche, les énergies cinétiques calculées sont nettement moins bonnes comparées à celles tirées des équations de Kohn-Sham. Cependant la LDA permet de calculer l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Cette énergie comporte deux composantes : pour l'échange, on sait l'écrire que pour un système inhomogène dont la densité dépend de r :

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3\mathbf{r} [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} \quad (1.39)$$

$$E_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.40)$$

Par contre la détermination de l'énergie de corrélation $E_c[\rho(\mathbf{r})]$ n'est pas une tâche facile même si quelques approximations ont été formulées sur la base de la théorie des perturbations. C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer $E_c[\rho(\mathbf{r})]$. Elle a été proposée par Kohn et Sham pour un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons varie peu. Dans cette approximation, la fonctionnelle peut s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.41)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$. Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la Densité Locale de Spin LSDA (Local Spin Density Approximation) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})] \quad (1.42)$$

$$\rho = \rho\uparrow + \rho\downarrow \quad (1.43)$$

Avec $\rho\uparrow, \rho\downarrow$ désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up* (\uparrow) et *down* (\downarrow).

On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [16] et ceux de Moruzzi et al. (1978) ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides avec une bonne précision. Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris depuis 1985 et ont donné naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation, qui tiennent compte de la densité électronique et de son gradient.

*Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale.

Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité, mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première) [17-19]. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \mathbf{X}(\mathbf{r})) \quad (1.44)$$

$\mathbf{X} = |\nabla[\rho(\mathbf{r})]| / [\rho(\mathbf{r})]^{4/3}$ est une variable sans dimension appelée gradient de la densité réduit.

Dans la pratique, les fonctionnelles GGA donnent de meilleurs résultats que les fonctionnelles LDA mais ne conduisent pas à une description précise de toutes les propriétés des molécules. C'est notamment le cas des spectres UV/visible pour lesquels les énergies de transition électronique restent sous-estimées. Il existe également des fonctionnelles meta-GGA, où la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend, en plus de la densité et de son gradient, de la dérivée seconde de la densité électronique. Des exemples de ce type de meta-GGA sont celles élaborées par van Voorhis et Scuseria : la fonctionnelle VSXC, celle de Handy et de TPSS. Cette dernière fonctionnelle donne de très bons résultats pour décrire la liaison hydrogène

mais ne décrit pas correctement les angles de torsion des molécules présentant des systèmes π conjugués. Avec l'approximation de la GGA-PBE, On obtient des résultats de calculs corrects pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques C'est cette approximation que nous allons utiliser pour nos calculs [20-24].

1.4.5 Mise en œuvre de la DFT

Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs DFT et en donnant de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration,...etc) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode DFT souffre encore de plusieurs défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires.

1.5 Les bases de projection

Les traitements mathématiques induits par la résolution de l'équation de Schrödinger Électronique ou des équations Kohn-Sham nécessitent par commodité de développer les orbitales ϕ_i sur une base de fonctions choisies et fixées X_p . Dans le cas général, pour représenter une fonction des trois coordonnées de l'électron, on devrait normalement utiliser un très grand nombre de termes dans le développement afin que la fonction ϕ_i soit correctement décrite. C'est uniquement parce que l'on suppose à l'avance que l'orbitale ϕ_i ne prendra des valeurs importantes qu'au voisinage des atomes où entre les atomes sur les liaisons chimiques que l'on peut espérer utiliser un nombre beaucoup plus restreint de fonctions de base. A condition toutefois de choisir pour base des fonctions X_p appropriées. On utilise en général des fonctions décrivant les orbitales des différents atomes de la molécule.

1.5.1 Base d'ondes planes

En supposant connues les fonctionnelles d'échange-corrélation, il est possible de déduire un hamiltonien approché du système à étudier. Celui-ci est la somme des hamiltoniens mono-électroniques h_m satisfaisant l'équation aux valeurs propres

$$h_m \phi_m = \epsilon_m \phi_m \quad (1.45)$$

Deux difficultés majeures doivent être surmontées : les fonctions d'onde ϕ_m doivent être calculées pour un grand nombre d'électrons et pour une base infinie. Les deux problèmes peuvent être surmontés en développant les calculs sur des systèmes périodiques comme dans le cas des cristaux parfaits. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui s'énonce : dans tout matériau périodique, toute fonction propre de

l'hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane :

$$\Phi_{nB, \vec{K}} = e^{i(\vec{r} \cdot \vec{K})} \phi_{nB, \vec{K}} \quad (1.46)$$

Où ϕ est la fonction d'onde du système périodique, k un vecteur de l'espace réciproque du cristal et Φ une fonction périodique, de même périodicité que le système étudié, associé à une bande B_n . L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (PZB). Et chaque reproduction de la PZB est une zone de Brillouin.

Pour déterminer ϕ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier :

$$\Phi_{nB, \vec{K}} = \sum C_{nB, \vec{g}}(\vec{g}) e^{i(\vec{r} \cdot \vec{g})} \quad n_B = 1, 2, \dots, n_B \quad (1.47)$$

Où \vec{g} représente un vecteur du réseau réciproque et \vec{K} un vecteur de la zone de Brillouin.

D'où l'expression de la fonction d'onde totale :

$$\Phi_{nB, \vec{K}} = \sum C_{nB, \vec{g}}(\vec{g}) e^{i \vec{r} \cdot (\vec{K} + \vec{g})} \quad (1.48)$$

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples. Deux considérations font obstacle. D'une part, il existe une infinité de vecteurs \vec{K} appartenant à la PZB ; d'autre part les vecteurs \vec{g} sont aussi en nombre infini. Pour résoudre ce problème, en ne s'intéressant qu'aux fonctions d'ondes planes d'énergie cinétique $E = \frac{1}{2} (\vec{K} + \vec{g})^2$ inférieure, en particulier, à une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{1}{2} G_{cut}^2$. Cela revient à sélectionner une sphère de rayon dans le réseau réciproque [25-26]. La valeur de l'énergie de coupure dépend du système étudié et en particulier du choix des pseudo-potentiels pour la description de l'interaction cœur -valence. Pour un pseudo-potentiel donné le choix de déterminer la fiabilité des calculs.

Quelques avantages des fonctions des ondes planes :

- il n'y a pas de problèmes de superposition de bases puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace.
- la convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'ondes planes

L'utilisation des fonctions d'ondes planes mène à quelques désavantages

- Leur nombre augmente très rapidement pour des systèmes localisés.

- aucune différence n'est faite entre les zones où la densité électronique est importante et les zones quasiment vides ; d'où un coût important dans les calculs.
- les conditions aux frontières périodiques imposent, pour l'étude des molécules isolées et chargées, de prendre toujours la cellule de simulation de taille suffisante afin que le système étudié ne soit pas trop perturbé par des répliques périodiques

1.5.2 Les bases d'orbitales atomiques (LCAO)

D'une manière pratique, la résolution des équations Hartree-Fock se fait en réécrivant la partie spatiale des Orbitales Moléculaires (OM) sous la forme d'une combinaison linéaire d'Orbitales Atomiques (OA). Ce développement est appelé méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO). La forme des OM étant généralement compliquée, il est utile de les approximer par l'utilisation de fonctions sur lesquelles il sera plus facile de réaliser des opérations mathématiques. Ces fonctions peuvent être par exemple des exponentielles, des gaussiennes, des polynômes.

*Les fonctions de type Slater (STO)

Les fonctions de Slater (STO) sont dérivées des solutions exactes pour l'atome d'hydrogène elles ont été le premier type de fonctions utilisées couramment pour les calculs moléculaires, comme décrites par Davidson et Feller [27] s'écrivent dans leur forme générale :

$$X_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \zeta) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \zeta) \quad (1.49)$$

N est une constante de normalisation. n, l et m sont les nombres quantiques principal effectif, secondaire et magnétique, r, θ et ζ sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron, $Y_{lm}(\theta, \zeta)$ sont les harmoniques sphériques et ξ est l'exposant de Slater

$$Y_{lm}(\theta, \zeta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-1)!}{4\pi(l+m)!}} P'_m \cos(\theta) e^{im\zeta} \quad (1.50)$$

$$P'_m \cos(\theta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1-\cos \theta)^{m/2} \frac{\delta^{1+m}}{\delta[\cos \theta]^{l+m}} (\cos^2 \theta - 1)^l \quad (1.51)$$

La dépendance exponentielle de la distance entre le noyau et les électrons est celle des orbitales de l'atome d'hydrogène. Ainsi, une combinaison linéaire de plusieurs STO permet de reproduire correctement les orbitales réelles. Le calcul des intégrales à trois ou quatre centres (comme les intégrales bi-électroniques) n'est pas possible analytiquement. Ainsi, ces orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et di-atomiques où une grande précision de calcul est exigée.

Les bases de Slater sont moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs Numériques. On résout pratiquement ces difficultés en utilisant le plus souvent des

combinaisons linéaires de fonctions de Slater comme fonctions de bases atomiques, qui permet d'obtenir des représentations précises des orbitales atomiques de Hartree-Fock-Roothaan. Il existe plusieurs types de bases STO :

- Bases dites simple zeta (SZ) dans lesquelles chaque orbitale de Hartree-Fock, est décrite par une seule fonction.
- Bases dites double zeta (DZ), triples zeta (TZ), quand elles sont représentées par 2, 3 STO. Quand on utilise une seule STO pour représenter chaque orbitale interne et 2, 3, ... STO pour représenter les orbitales de valence. La base de fonctions obtenue est dite Split valence (SV-DZ, SV-TZ, ...).

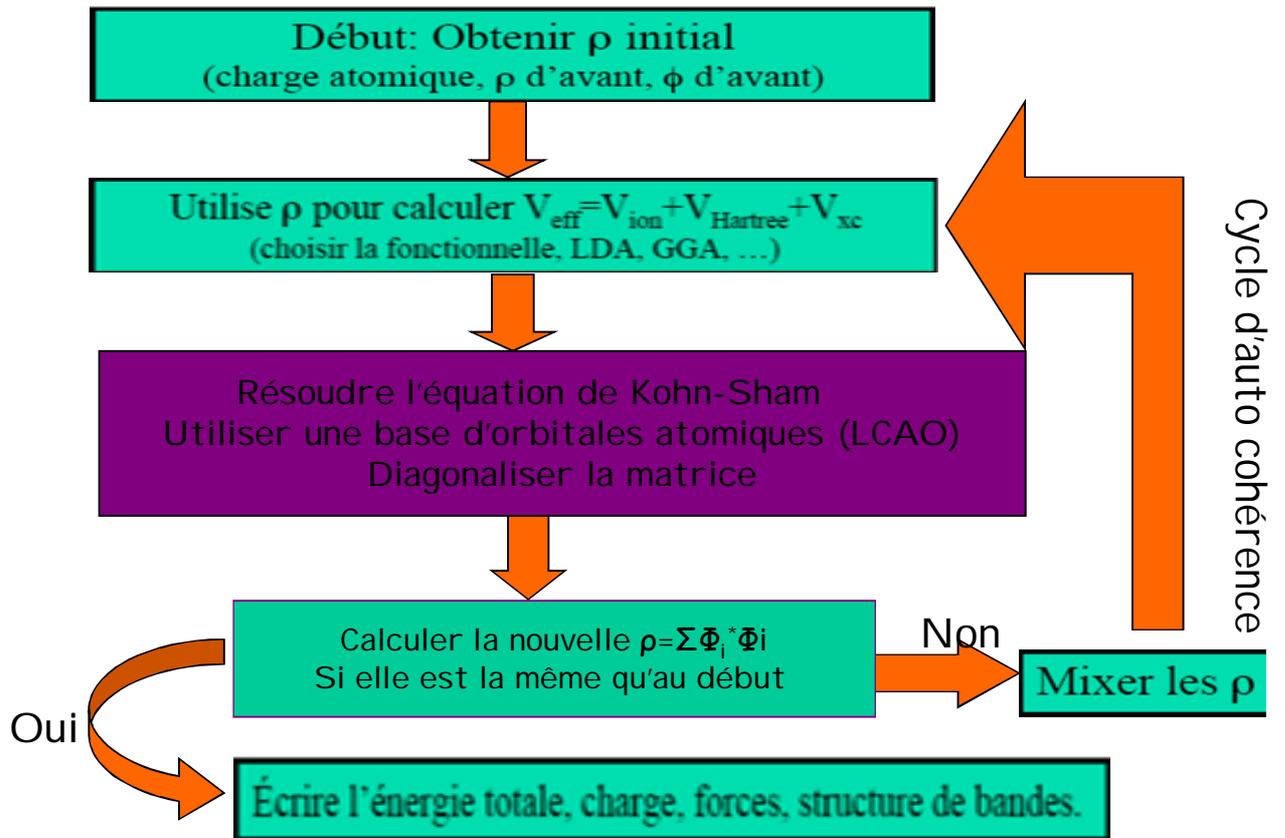
*Les fonctions gaussiennes GTO :

Les fonctions gaussiennes GTO, ont été proposées par Shavitt [26], elles s'écrivent dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$X_{L_i, L_j, L_k}^G(x, y, z) = N X^{L_i} Y^{L_j} Z^{L_k} e^{-\alpha r^2} \quad (1.52)$$

Avec $L_i + L_j + L_k$ déterminant le type d'orbitales (par exemple, $l_x + l_y + l_z = 0$ représente une orbitale de type s, $l_x + l_y + l_z = 1$ les orbitales de type p et $l_x + l_y + l_z = 2$ permet d'obtenir des orbitales de type d et s). L'indice α est appelé exposant. Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau. La multiplication de deux gaussiennes résulte en une gaussienne. Ainsi, les intégrales bi-électroniques sont beaucoup plus simples à évaluer avec des gaussiennes qu'avec des fonctions de Slater. Par contre, elles présentent un inconvénient des bases gaussiennes réside dans la description assez pauvre du comportement exact des orbitales atomique à l'origine et aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Ainsi, la représentation des orbitales moléculaires nécessite beaucoup plus de gaussiennes que de fonctions de Slater (on considère de manière grossière que trois GTO permettent de modéliser une STO).

*Algorithme de la DFT dans une version pseudo :



Chapitre N°2

Pseudo potentiels et code de calcul :

SIESTA

2.1 Les pseudo-potentiels

Les pseudo-potentiels ont été introduits en physique du solide dans les années quarante par Herring [28] en partant du constat que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère. En effet, elles présentent des variations très rapides près du noyau alors qu'elles ont un comportement plus monotone loin de celui-ci. Par exemple, les fonctions d'onde atomiques 3s, qui doivent être orthogonales aux fonctions d'onde 1s et 2s, ont une partie radiale qui présente deux nœuds. Elles oscillent donc beaucoup près du cœur. Pour bien décrire ces fonctions d'onde, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire. Les pseudo-potentiels sont utilisés pour contourner ce problème. On sépare les électrons de l'atome en électrons de cœur et en électrons de valence. Les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes qui interviennent dans la liaison chimique. Les électrons de cœur sont les électrons des couches internes, proche du noyau et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome ; ils peuvent donc être considérés comme gelés. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en itération avec les électrons de valence. En plus de cette séparation entre électrons de cœur et de valence, l'idée des pseudo-potentiels est de construire des potentiels pour les électrons de valence de telle sorte que les pseudo-fonctions d'onde associées varient le moins possible dans la région de cœur. On parle alors de pseudisation de la fonction d'onde. La fonction d'onde non pseudo est appelée fonction d'onde *all electron*, pour la dissocier de la pseudo-fonction d'onde.

Le pseudo-potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- il doit être additif : il doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- il doit être transférable : pour des environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même potentiel.
- il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

Il existe trois grands types de pseudo-potentiels :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman *et al* [29]
- Le pseudo-potentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [30]
- Les pseudo-potentiels "dual-space Gaussian" introduit par Goedecker *et al* [31-32]

Dans la suite, on désignera les grandeurs pseudo par un bras (par exemple, $\langle \varphi \rangle$ est une pseudo-fonction d'onde). Sur la figure 1 on a tracé pour l'exemple les fonctions d'onde tous électrons et les pseudo-fonctions d'onde pour l'atome isolé de fer.

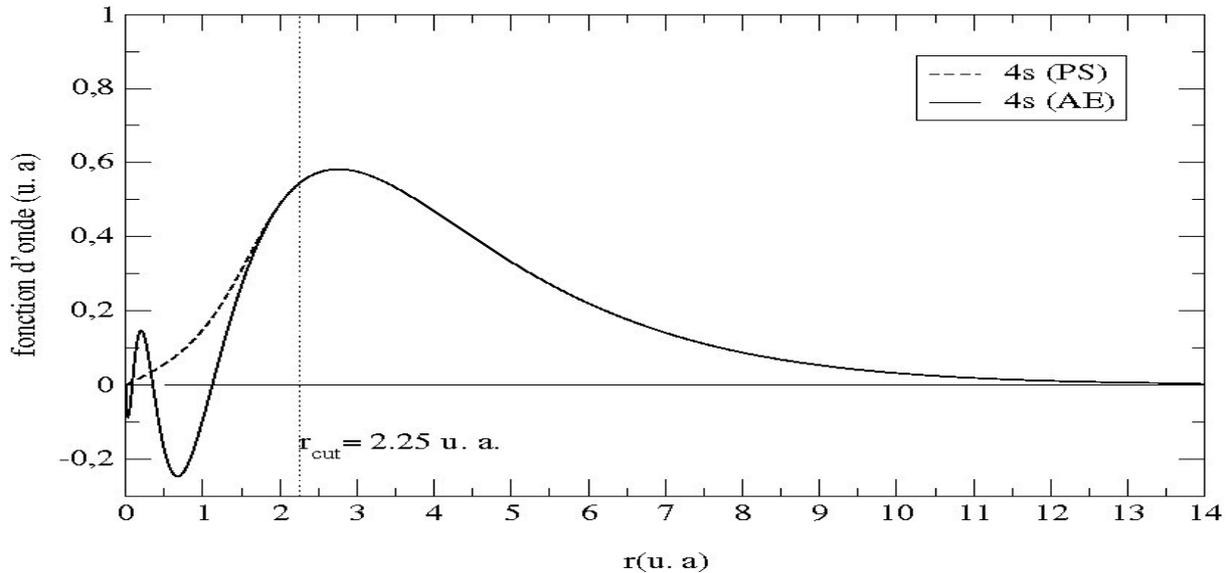


Fig. 1 Pseudisation de l'orbitale atomique 3d du fer

Le pseudo-potentiel doit reproduire le calcul tous électrons dans l'environnement, dans lequel il a été généré mais, on voudrait qu'il reproduise aussi des calculs tous électrons dans différents environnements. On veut donc qu'il ait la meilleure transférabilité possible. La transférabilité d'un pseudo-potentiel dépend de :

- la valeur des rayons de coupure.
- la linéarisation du terme d'échange-corrélation cœur-valence,
- l'approximation cœur-valence sous-jacente à la construction du pseudo-potentiel,
- la transformation de la forme semi-locale en une forme totalement séparable du pseudo-potentiel.

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

2.2 Les pseudo-potentiels à norme conservée

L'efficacité du pseudo-potentiel a évoluée considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- Le pseudo-potentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui

assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables

- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude

En 1979, ces travaux de HAMANN, SCHLUTER et CHIANG (H-S-C) ont conduit à une révolution dans ce domaine, en proposant une méthode d'extraction des pseudo-potentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de H-S-C exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudo-potential soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au delà de la région de cœur, et que la charge contenue dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison ce type de pseudo-potential est dit à **norme conservée**. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudo-potential de grande qualité.

Avec le concept de conservation de la norme, la pseudo-fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudo-potential est construit de telle sorte qu'il soit égal au potentiel à l'extérieur du rayon r_c autour de l'atome. A l'intérieur de r_c la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

2.2.1 Méthode de Kerker

En 1980 Kerker [33] a proposé une approche de construire des pseudo-potentiels à norme conservée en mettant la partie radiale $R_{ln}^{PP}(r)$ sous la forme :

$$R_{ln}^{PP}(r) = r^l e^{[P(r)]} \quad \text{pour } r < r_{c,l} \quad (2.1)$$

Dans laquelle $P(r) = a_0 r^4 + a_1 r^3 + a_2 r^2 + a_3$: est un polynôme de 4eme degré, et $r_{c,l}$ appelé le rayon de coupure, est un paramètre qui sert à délimiter les zones de cœur et de valence. Cette approche assure à la pseudo-fonction d'onde $\varphi_{ln}^{PP}(r)$ l'absence de nœuds dans la région de cœur ($r < r_{c,l}$) et un comportement correct dans la zone de valence ($r > r_{c,l}$), pour ce faire Kerker a proposé des critères qui permettent de déterminer les paramètres (a_0, a_1, a_2, a_3) du polymère

- La conservation de la norme
- Les fonctions d'onde électronique $\varphi_l(r)$ et les pseudo-fonctions d'onde (AE) $\varphi_{ln}^{PP}(r)$ doivent avoir les mêmes valeurs propres de valence $\varepsilon_{ln}^{PP}(r) = \varepsilon_{ln}^{AE}(r)$
- La pseudo-fonction d'onde $\varphi_{ln}^{PP}(r)$ ne doit pas avoir de nœuds dans la région de cœur ($r < r_{c,l}$)

- La pseudo-fonction d'onde doit être identique $\varphi_{ln}^{PP}(r)$ à la fonction d'onde tout électron (AE) dans la région de valence ($r > r_{cl}$) $\varphi_{ln}^{PP}(r) = \varphi_{ln}^{AE}(r)$
- La pseudo-fonction d'onde $\varphi_{ln}^{PP}(r)$ ainsi que sa première et sa deuxième dérivée doivent être continues pour $r=r_{c,l}$

Dans cette approche, nous recherchons des pseudo-potentiels en quelque sorte optimisés, c'est-à-dire qui minimisent le nombre de fonctions de base, ils doivent en outre être transférables. Une approche qui puisse assurer l'optimisation des pseudo-potentiels consiste à mettre P(r) sous la forme d'un polynôme de N-ime degré :

$$P(r) = \sum_{i=0}^N C_i r^i = C_0 + C_1 r^1 + \dots + C_N r^N \tag{2.2}$$

Nous notons que bien qu'aucune contrainte ne l'impose, l'approche de Kerker propose un polynôme dont le degré est limité volontairement à quatre (N= 4).

Le pseudo-potentiel proposé par Kerker s'écrit sous la forme :

$$\begin{cases} \varepsilon + \frac{l+1}{r} P'(r) + P''(r) + [P'(r)]^2 & \text{pour } r < r_c \\ V_l(r) & \text{pour } r > r_c \end{cases} \tag{2.3}$$

En fin, afin de générer des pseudo-potentiels locaux de plus en plus élaborés, une amélioration a été proposée par Troullier et Martins

2.2.2 Méthode de Troullier-Martins

Troullier et Martins [34] reprennent la même forme analytique de la pseudo-fonction d'onde proposée par Kerker. Ils imposent à cette Pseudo-fonction ainsi qu'à ses quatre premières dérivées d'être continues au point $r = r_c$ et imposent au pseudo-potentiel d'avoir une courbure nulle à l'origine ($r=0$), dans le but d'obtenir des potentiels de plus en plus élaborés utilisant un plus petit nombre de fonctions de bases. Pour satisfaire à ces nouveaux critères, le polynôme P (r) s'écrit sous une forme n'utilisant que des puissances paires en r :

$$P(r) = \sum_{i=0}^6 C_{2i} r^{2i} \tag{2.4}$$

Dans lequel les coefficients C_{2i} doivent être calculés de manière à conserver la norme. dans cette approche ; nous assurons la continuité la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde $\varphi_{ln}^{PP}(r)$ et de sa quatre première dérivées au point $r_{c,l}$; de plus nous assurons à la dérivée des pseudo-potentiels ainsi qu'à celle des pseudo-fonction d'onde d'être nulles à l'origine . Les pseudo-potentiels ainsi construits sont assez lisses et convergent rapidement dans l'espace réciproque. Ceci dit une fois la valeur propre $\varepsilon_{l,n}$ et la partie radiale $= R_{ln}^{AE}$ de la fonction d'onde tout électron $\varphi_{ln}^{AE}(r)$ connues :

$$V_{scr,l}^{PP}(r) = \varepsilon_{l,n} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2V_{n,l}^{PP}(r)} * \frac{d^2 V_{n,l}^{PP}(r)}{dr^2} \tag{2.5}$$

Dans lequel $V_{ln}^{AE} = r R_{ln}^{AE}(r)$; nous aboutissons ainsi à un pseudo-potentiel écranté qui agit sur les électrons de valence. Cet écrantage est retiré en soustrayant les potentiels de Hartree V_H^{val} et celui d'échange et corrélation V_{XC}^{val} des électrons de valence, obtenus à partir des pseudo-fonctions d'onde :

$$V_l^{PP}(\mathbf{r}) = V_{l,ion}^{PP}(\mathbf{r}) = V_{scr,l}^{PP}(\mathbf{r}) - [V_H^{val}(\rho^{val}(\mathbf{r})) + V_{XC}^{val}(\rho^{val}(\mathbf{r}))] \quad (2.6)$$

Avec

$$V_l^{PP}(\mathbf{r}) = V_{scr,l}^{PP}(\mathbf{r}) - \int \frac{\rho^{val}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - V_{XC}^{val}(\rho^{val}(\mathbf{r})) \quad (2.7)$$

Où la densité électronique des charges de valence $\rho^{val}(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\rho^{val}(\mathbf{r}) = \sum_{L=0}^{L_{max}} |V_l^{PP}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{L=0}^{L_{max}} \sum_{m=-l}^l |V_l^{PP}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.8)$$

Pour obtenir des pseudo-potentiels plus optimisés, des tests sont effectués pour le choix de la configuration et des rayons de coupures r_c . Mais il faut également introduire la correction non-linéaire de cœur.

NB : scr est une abréviation de screened : rappelle que le pseudo-potentiel est écranté.

2.2.3 Correction non linéaire de cœur

Dans le formalisme du pseudo-potentiel, la densité de charge est séparée en deux composantes, une densité électronique de cœur implicitement contenue dans le pseudo-potentiel et une densité électronique de valence. La contribution des électrons de cœur à l'énergie totale du système est alors supposée constante, c'est-à-dire que l'on ne travaille qu'avec la densité de valence. Toutes les interactions entre les électrons de cœur et de valence sont contenues dans le pseudo-potentiel. Dans le cas où électrons de cœur et électrons de valence sont bien séparés spatialement, ce formalisme où le cœur est fixé une fois pour toute n'introduit pas d'erreurs importantes. Mais s'il y a un recouvrement spatial entre orbitales de cœur et orbitales de valence, le pseudo-potentiel sera moins transférable et on aura des erreurs systématiques sur l'énergie totale. Par rapport au schéma classique, celui proposé par Louie et al [35], consiste uniquement à extraire un nouveau pseudo-potentiel ionique défini comme suit :

$$V_{ion}^{PS}(\mathbf{r}) = V_{scr}^{PS}(\mathbf{r}) - V_H^{PS}(\mathbf{r}) - V_{XC}^{PS} [P_v(\mathbf{r}) + P_c(\mathbf{r})] \quad (2.9)$$

Où p_v et p_c , sont respectivement les densités de valence et de cœur. Par conséquent, dans le calcul d'ondes planes, il faudra calculer le terme d'échange et de corrélation, pas seulement pour les électrons de valence, mais pour tous les électrons.

Comme les fonctions d'onde de cœur oscillent énormément dans la région proche du noyau, un grand nombre d'ondes planes sera donc nécessaire pour les décrire correctement. L'utilisation de p, est alors extrêmement lourde et devient contraire à la philosophie pseudo-

potentielle. Ce qui nous sauve c'est que les charges de cœur ont un effet non négligeable uniquement dans les régions où il y a recouvrement avec les électrons de valence. L'effet est notamment quasi nul près du noyau où se situe la grande majorité des charges de cœur. On va donc travailler avec une densité partielle de cœur, identique à la vraie densité de charges de cœur au-delà d'un rayon r_0 et choisi à l'intérieur de la région. La valeur de ce rayon r_0 est empirique et de multiples tests ont montré qu'il doit correspondre approximativement au rayon pour lequel on obtient une nouvelle densité $\rho_v(r) + \frac{1}{2} \rho_c^{pc}(r)$, cette correction s'appelle correction non linéaire de cœur, la forme de $\rho_c^{pc}(r)$ a été proposé par Louie et al s'écrit :

$$\rho_c^{pc}(r) = \begin{cases} \frac{A \sin(Br)}{r} & \text{si } r < r_0 \\ \rho_c^{pc}(r) & \text{si } r > r_0 \end{cases} \quad (2.10)$$

Où A et B sont déterminés à $r=r_0$, la valeur pour laquelle n_{core} à 1 à 2 fois n_v

2.2.4 La séparation de Kleinman –Bylander

En construisant les pseudo-potentiels, nous avons dû introduire un potentiel par moment angulaire l (cf. § 1.6). Pour pouvoir utiliser ce potentiel avec n'importe quelle base, il faut que la fonction de base puisse se projeter sur chaque harmonique sphérique de moment angulaire l . Le pseudo-potential doit s'écrire [36] :

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{l,m} \langle \vec{r} | Y_{l,m} \rangle V_l \langle Y_{l,m} | \vec{r}' \rangle = \sum_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) V_l Y_{l,m}(\theta', \varphi') \quad (2.11)$$

On dit alors que le potentiel est semi-local, car il dépend des coordonnées de deux points \mathbf{r} et \mathbf{r}' . La somme sur l est infinie pour l'expression exacte, or on ne dispose généralement d'un potentiel que pour les moments angulaires $l < l_{max}$. Il faut pourtant un potentiel pour les moments angulaires supérieurs. On sépare alors le potentiel en une partie locale, valable pour tous les moments angulaires supérieurs à l_{max} et une partie non-locale valable pour les moments angulaires plus petits, qui sont donc les mieux décrits. La partie locale doit avoir un comportement loin du noyau proche du comportement ionique en $\frac{-Z}{\|r\|}$. C'est pourquoi on choisit le plus souvent l'un des V_l comme partie locale. Le potentiel s'écrit donc maintenant :

$$V_{SL} = V_{loc} + \sum_{l,m}^{l_{max}} \langle Y_{l,m} | (V_l - V_{loc}) | Y_{l,m} \rangle \quad (2.12)$$

$$\delta V_l = \langle Y_{l,m} | (V_l - V_{loc}) | Y_{l,m} \rangle$$

Or, calculer le facteur de forme des potentiels semi-locaux est coûteux en temps de calcul avec la méthode des ondes planes. En effet pour n ondes planes et m points dans la zone de Brillouin, il va falloir évaluer en chaque point k et pour chaque moment angulaire les intégrales $\langle K + G | \delta V_l | K' + G' \rangle$

Dans le code SIESTA que nous utilisons nous optimisons $V_{loc}(r)$ en le rendant assez lisse afin de faciliter les calculs dans l'espace réel des éléments de matrice correspondants. Celui-ci est pris égal au potentiel créé par une distribution de charge positive donné sous la forme :

$$\rho_c^{PC}(r) = e^{-\frac{sh(abr)}{(sh(b))^2}}$$

Où a et b sont choisis afin d'avoir une localisation optimale dans l'espace réel et une convergence rapide dans l'espace réciproque ; les tests effectués pour déterminer a et b donnent $a=1$ et $b=\frac{1.82}{r_c}$

2.2.5 Dynamique moléculaire

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

$F = -\vec{\nabla} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ comme suit :

$$m_i \ddot{\vec{r}} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.13)$$

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

En pratique, il est impossible de résoudre analytiquement de manière exacte les équations Différentielles couplées (2.13) car on ne connaît pas la forme exacte du potentiel $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ par conséquent, une forme empirique est supposée pour le potentiel, celle-ci contenant des paramètres ajustés à des données expérimentales ou à des calculs ab-initio de l'énergie potentielles (comme celui de Keating [Keating-1992][37]. Plusieurs schémas d'intégration numériques sont considérés tels que Verlet [Verlet-1967][38] ou Leafrog et peuvent être utilisés pour résoudre l'équation (2-23). La résolution de cette équation passe par la détermination des positions atomiques et des vitesses dans des séries d'étapes temporelles discrètes. La clé d'une simulation MD est le choix du potentiel V , selon le type de systèmes et les propriétés recherchées. Les potentiels les plus populaires sont ceux de Lenard-Jones[39], de Dzugutar [Dzugotov-1992][39], de Stillinger-Weber [Stillinger-1985][40] et de Keating [Keating- 1992]. Les potentiels empiriques ont des problèmes de transférabilité, un autre paramètre clef est le pas temporel. Idéalement, le pas doit être large pour simuler les échelles temporelles réelles, mais la stabilité numérique requiert des étapes temporelles pas trop larges

(environ 1fs). En utilisant la mécanique classique, il est donc possible de calculer des quantités thermodynamiques pouvant être comparées à l'expérience, comme l'énergie libre

La dynamique moléculaire ab-initio

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

$\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N$ est obtenue comme l'énergie totale du système, qui est la somme des énergies de Kohn-Sham EKS et de l'énergie potentielle répulsive noyau-noyau V_{nn} . Les forces peuvent être calculées à partir de la fonction d'onde de l'état fondamentale et de la matrice Hamiltonienne dérivée, en utilisant le théorème de Hellmann-Feynmann [41] [Feynmann-1939] donnée par l'équation (2-24) :

$$\vec{F}_i = \left\langle \varphi \left| \frac{\delta}{\delta \vec{R}_i} H \right| \varphi \right\rangle \quad (2.14)$$

La force de Hellmann-Feynmann est une estimation ; pour une base de vecteurs localisés, nous avons besoin de faire une correction connue comme la correction Pulay [Pulay-1969]. En utilisant ces forces, les ions sont déplacés par étape de la MD et à partir de cette nouvelle position la structure électronique est calculée donnant une nouvelle valeur de l'énergie totale et le processus est répété. Idéalement, une simulation ab-initio ne nécessite pas la connaissance préalable de l'expérience ou de la théorie, mais en pratique des approximations existent et nécessitent d'être ajustées à l'expérience ou à d'autres résultats de calcul de structure électronique, par exemple, les pseudo-potentiels. Dans un sens, l'ajustement des paramètres existe aussi comme dans le cas empirique, mais ces paramètres n'entrent pas directement dans l'expression de l'énergie potentielle puisque celle-ci est calculée à partir des premiers principes.

Les méthodes ab-initio sont classées en deux parties : la première est le calcul de structure électronique et l'autre est la dynamique des ions. Considérons une méthode ab-initio à base de la DFT. En résolvant l'équation de Kohn-Sham, nous obtenons le potentiel interatomique, la procédure générale que la majorité des codes utilisent consiste à diagonaliser un Hamiltonien approximé en utilisant une base. Les équations de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme : $H_{KS}[\varphi] = E_i[\varphi]$ (2.15)

Il existe plusieurs algorithmes permettant d'intégrer les équations du mouvement comme l'algorithme de Verlet. Nous utiliserons l'algorithme du gradient conjugué implémenté dans le code SIESTA [42-43].

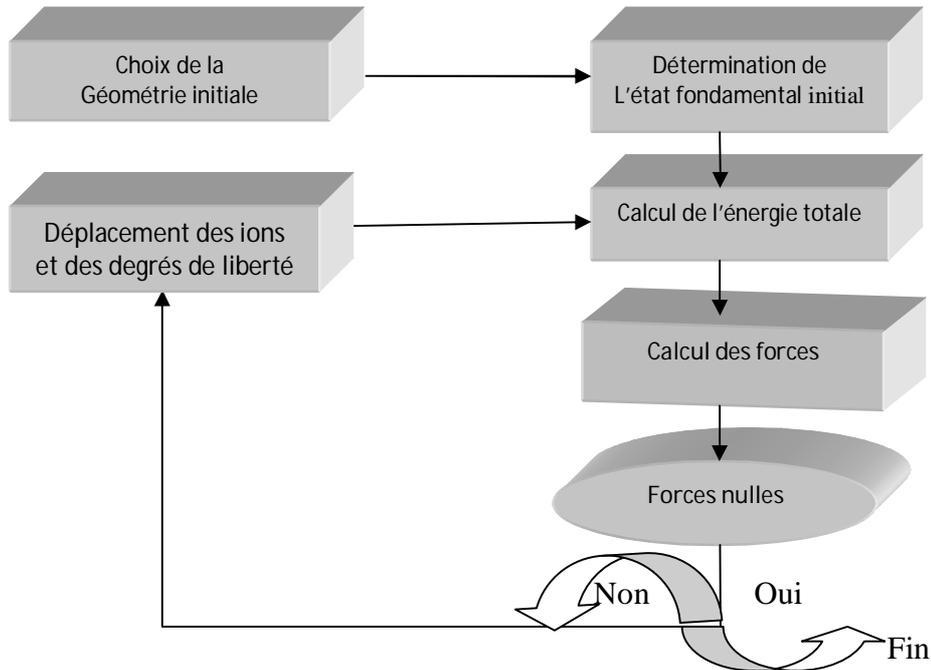


Fig. 2.2 – Détermination de l'état d'équilibre le plus stable par dynamique Moléculaire ab initio.

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

Dans les codes de calculs standards, utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, lorsque le nombre d'électrons N du système est multiplié par deux le temps de calcul T_{cpu} est multiplié au moins par 23. Le temps de calcul est proportionnel à N^3 . Un nouvel algorithme de calcul des structures électroniques dit d'ordre N , permet d'avoir un meilleur rapport entre le temps de calcul T_{cpu} et le nombre d'électrons N . Le temps de calcul croît linéairement avec le nombre d'électrons N .

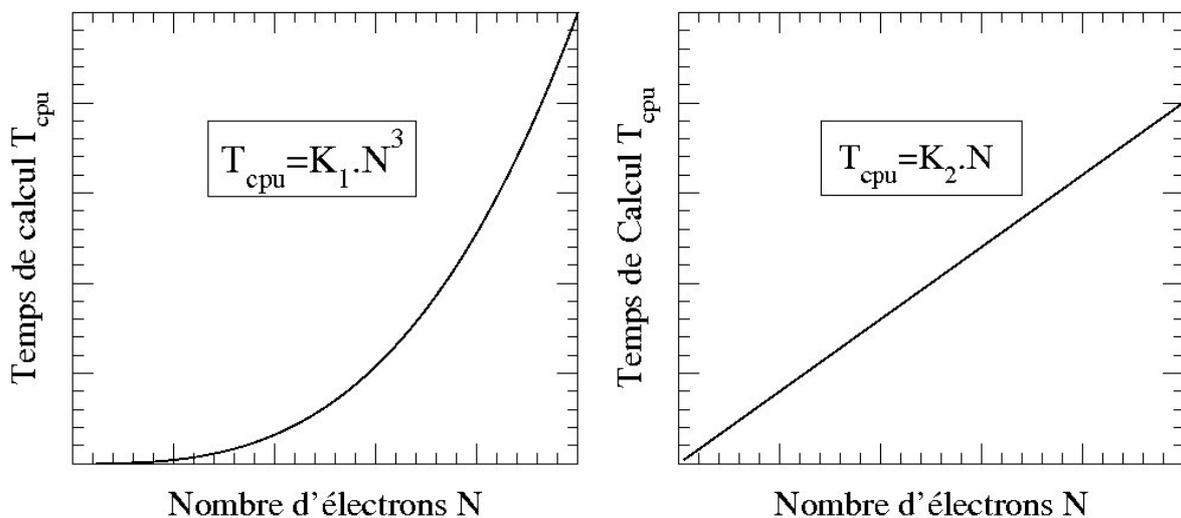


Fig. 2.3 – Croissance du temps de calcul avec le nombre d'électrons, à gauche dans le cas des méthodes d'ordre N^3 et à droite dans le cas de l'algorithme d'ordre

Sur la figure (2.3), les courbes de gauche et de droite représentent la croissance du temps de calcul en fonction de la taille du système en nombre d'électrons N ; respectivement dans le cas des méthodes classique de la DFT dites d'ordre N^3 et des méthodes de la DFT développées suivant l'algorithme d'ordre N .

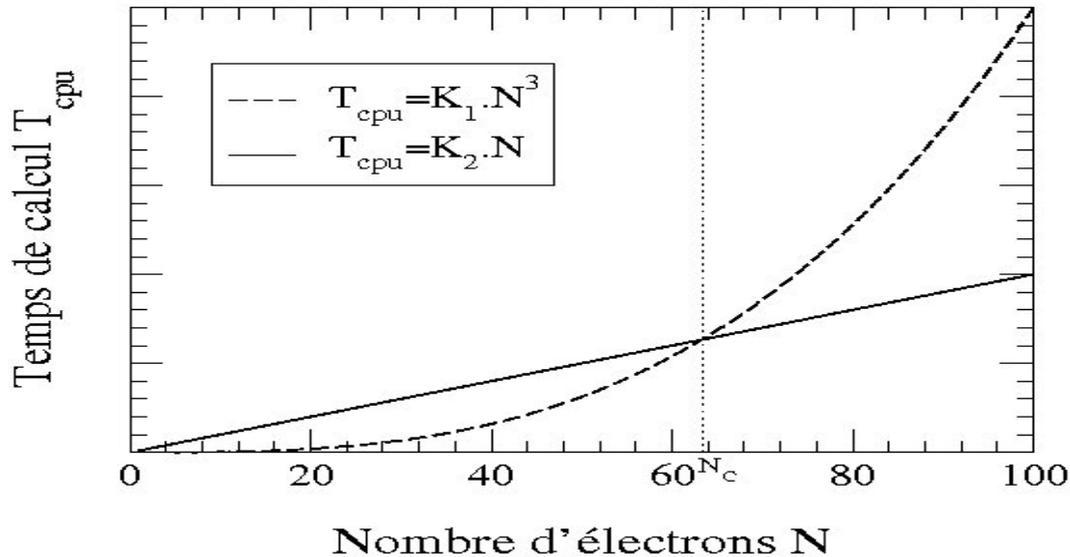


Fig. 2.4 – Comparaison de l'évolution du temps de calcul T_{cpu} en fonction du nombre d'électrons N , entre les méthodes d'ordre N et les méthodes d'ordre N^3

La figure 2.4, montre que les méthodes d'ordre N deviennent plus rapides que les méthodes d'ordre N^3 dès que le nombre d'électrons dans le système dépasse un nombre critique N_c .

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

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

2.3. Code SIESTA

Le terme Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms), désigne à la fois la méthode et son implémentation numérique, afin de réaliser des calculs de structures électroniques moléculaires ab-initio [ne nécessitent pas d'ajustement sur des résultats expérimentaux]. Il a été finalisé en 1995 par E. Artacho, P. Ordejón, D. Sanchez Portal et J. M. Soler [44, 45, 46, 47]. ce code de calculs est fondé sur la DFT [soit LDA ou GGA]. Pour construire l'ensemble de bases atomiques SIESTA utilise des bases d'orbitales atomiques numériques (NAO) qui sont basées sur la méthode dite split-norm et la polarisation

des orbitales. Dans la méthode de split-norm les orbitales de la base minimale (single- ζ) Sont obtenues comme des combinaisons linéaires d'orbitales gaussiennes. Ce modèle permet d'aboutir à des orbitales strictement localisées c'est-à-dire nulle au-delà d'un rayon de coupure r_c donné. Une extension vers un ensemble de base plus complète(ou multiple ζ) est proposé par cette méthode. Ce code peut en outre être utilisé pour la relaxation de structures ou la simulation en dynamique moléculaire.

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

Les équations de Kohn et Sham sont résolues en décomposant des orbitales $\Psi(r)$ sur une base des fonctions $\phi_i(r)$ avec $\Psi(r)=\sum C_i \phi_i(r)$. Siesta considère les fonctions de base $\phi_i(r)$ comme des orbitales atomiques numériques centrées sur les atomes. Dans le calcul des structures électroniques les pseudo-potentiels ont été développés de façon à utiliser une base d'ondes planes. Néanmoins il est possible d'utiliser d'autre forme de fonction de base.L'utilisation des pseudo-potentiels avec une base d'orbitales atomiques nécessite des orbitales de bases adaptées. Pour cela nous utiliserons des pseudo-orbitales atomiques localisées (PAOs) dont le confinement est obtenue par l'addition d'un paramètre ΔE_{PAO} (Énergie d'excitation) à la fonctionnelle de l'énergie de Kohn et Sham. A l'extérieur d'une sphère de rayon r_c^l dit rayon de confinement, les pseudo-orbitales atomiques sont nulles (confinées). A l'intérieur de cette sphère les PAOs s'écrivent comme le produit d'une orbitale radiale ϕ_{nl} d'indice (n et l) par un harmonique sphérique Y_{lm} . Plus l'énergie d'excitation est petite, plus le rayon de confinement de l'orbitale l est grand et les calculs sont plus rigoureux.

*Base de projection minimale (single- ζ)

La base la plus simple dans siesta s'appelle simple zêta « *Single- ζ* » proposée par Sankey et Niklewski [48], elle utilise uniquement une seule orbitale par nombre quantique n,l et m des niveaux de valence (1 pour les états s, 3 pour les états p et 5 pour les états d). Les fonctions de base sont les fonctions propres du pseudo-Hamiltonien atomique dans une boîte sphérique. Ce potentiel est défini comme la somme des pseudo-potentiels V_l auquel on ajoute un potentiel de confinement dans le but d'avoir une fonction lisse et qui s'approche de zéro pour un rayon de coupure r_c :

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) + V_l^c(r)(r-r_c)^2 \right] R_l(r) = [\xi + \delta \xi] R_l(r) \quad (2.16)$$

Un calcul variationnel est utilisé pour le calcul du rayon de coupure et de l'énergie $\delta \xi$.

*Base de projection double (double- ζ)

En partant de la flexibilité radiale de la base minimale, une meilleure base est obtenue en ajoutant une seconde fonction par canal ; en chimie quantique, le schéma standard

d'éclatement de valence (split valence method) est largement utilisé, en partant de l'extension des gaussiennes d'une orbitale atomique, des gaussiennes plus contractées sont utilisées pour définir la première orbitale de la double ζ et les plus étendues pour la seconde. Les premières orbitales de base sont des combinaisons linéaires de gaussiennes obtenues généralement par un calcul variationnel. La seconde orbitale est l'une des gaussiennes découpée de la combinaison contractée. Des orbitales à ζ élevé sont générées de la même manière en libérant d'avantages de gaussiennes suivant la même méthode d'éclatement de la valence. Les fonctions seconde- ζ possèdent la même queue que les orbitales première- ζ mais adopte une loi polynomiale simple à l'intérieur d'un rayon d'éclatement r_1^s :

$$\begin{aligned} \varnothing_1^{2\zeta}(r) &= \int r^l (a + b r^2) & \text{si } r < r_1^s \\ \varnothing_1^{1\zeta}(r) & \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. & \text{si } r > r_1^s \end{aligned} \quad (2.17)$$

Ou a et b sont déterminés en posant la contrainte de continuité de la pente r_1^s

***Orbitales de polarisation :**

Les orbitales de polarisation proviennent de la résolution des équations de Kohn et Sham en présence d'un champ électrique à l'extérieur qui déforme la symétrie sphérique. L'application de la théorie de perturbation au premier ordre conduit à la résolution de l'équation suivante :

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) + \xi \right] R_{l+1}(r) = -r R_l(r) \quad (2.18)$$

$R_l(r)$ est la partie radiale de l'orbitale qui va être polarisé et ξ l'énergie associée à la pseudo-fonction d'onde $\varnothing_{l,m}(r)$. La nouvelle orbitale polarisée qui complètent les bases de fonction ζ s'écrit sous la forme :

$$\varnothing_{l+1,m}(r) = C R_{l+1}(r) Y_{l+1,m}(r)$$

Nous avons utilisé dans les calculs de chapitre suivant, le code ab initio Siesta [Soler-2002, Artacho-2008][49]. C'est un code pseudo-potential à normes conservées [Martins-1991] avec une base d'orbitales pseudo-atomiques numérisée. Il permet de faire des calculs self-consistance tenant compte des corrections relativistes (SOI) et aussi de la non-colinéarité du spin [Lucas-2006][50]. Nous avons développé deux simulations en parallèle : dans la première l'interaction spin-orbite est prise en compte et dans la deuxième, le calcul est fait sans tenir compte des effets SOI. La base utilisée est la triple-zeta polarisée (TZP) avec un rayon de confinement suffisamment large afin de compenser le manque de coordination. Pour l'approximation du terme d'échanges et corrélations, nous avons employé l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrées par Perdew, Burke et Ernzerho (PBE) [Perdew-1996][51]

Chapitre N°3

Les amas de Fe_nS ($m=1,\dots,15$)

3.1 Introduction

Nous appelons "agrégat" un édifice constitué d'atomes dont le nombre est compris entre 2 et quelques milliers. Suivant la nature des atomes constituant l'agrégat, les liaisons sont complètement différentes, ce qui conduit à des structures diverses et variées [selon la nature des constituants et des liaisons qu'ils développent au sein de l'édifice, selon leur taille ou encore selon qu'ils sont libre ou en interaction].

L'étude des propriétés géométriques et magnétiques des clusters a connu un intérêt croissant depuis quelques années à cause de leurs propriétés spéciales et uniques à chaque cluster. Ils sont utilisés dans plusieurs applications comme l'enregistrement magnétique (**Sun-2000**) [52]. L'apparition de ce domaine est très récente, il est dû à plusieurs raisons : La première est le développement des techniques expérimentales à savoir les techniques de dépôt et de caractérisation à l'échelle de l'atome, ce qui a permis aux scientifiques d'explorer les propriétés de ces structures et de s'apercevoir qu'elles sont très différentes de celles du massif déjà explorées. Une multitude d'applications peuvent être envisagées pour chaque cluster selon la taille et la composition. La deuxième raison est l'avancée remarquable dans les moyens de simulation et les formalismes théoriques. En effet, des systèmes allant jusqu'à l'ordre du nanomètre peuvent être étudiés avec une précision qui dépend de la méthode et de l'approximation choisie (DFT, approche pseudo etc...). Il y a aussi le développement dans le domaine informatique (augmentation de la mémoire et la vitesse des processeurs).

L'amélioration des propriétés magnétiques des clusters est possible à cause de la réduction du nombre de liaisons surtout pour les atomes situés à la surface. Cela peut conduire à l'augmentation du moment de spin et surtout du moment magnétique orbitale. Dans ces conditions, le comportement magnétique d'un cluster est intermédiaire entre celui d'un atome isolé dont les moments magnétiques sont les plus élevés, suivant les règles de Hund et celui du massif (formation de bandes).

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier l'effet de dopage par un atome de soufre sur les structures géométriques et les propriétés magnétiques des agrégats de fer en utilisant le code de calcul *ab initio* SIESTA, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. La fonctionnelle d'échange et corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisée (GGA). Mais avant d'entamer le calcul des structures électroniques et magnétiques d'agrégats binaire de sulfure de fer, nous allons décrire la technique expérimentale permettant de produire des agrégats

Les méthodes utilisées actuellement pour la fabrication d'agrégats ont été mises au point dans les années 80. Elles permettent de produire des faisceaux intenses d'agrégats de tous

types de matériaux dans une large gamme de taille allant de quelques atomes à plusieurs milliers d'atomes. Les sources qui produisent des agrégats de taille supérieure à quelques dizaines d'atomes procèdent généralement en deux étapes : d'abord le matériau dont on veut obtenir des agrégats est transformé en une vapeur atomique, puis cette vapeur est condensée en agrégats. Les différences entre sources résident dans la manière de conduire ces deux étapes. On peut ainsi produire la vapeur par évaporation, ablation laser, pulvérisation cathodique, puis condenser cette vapeur par refroidissement dans un gaz porteur froid ou par une détente supersonique. On peut trouver des détails sur ces types de sources à la référence [53]. On donne ici un exemple des méthodes de fabrication d'agrégats du laboratoire Nanostructures et Magnétisme du CEA-Grenoble dont le principe est la pulvérisation d'une cible solide par un magnétron et la condensation dans un gaz porteur froid. Ce procédé a été développé dans le laboratoire de H. Haberland à Fribourg (Allemagne) dans les années 90 [54]. Cette source a été intégrée dans un dispositif expérimental comprenant divers outils de contrôle et de dépôt [55] décrits de façon détaillée dans cette section.

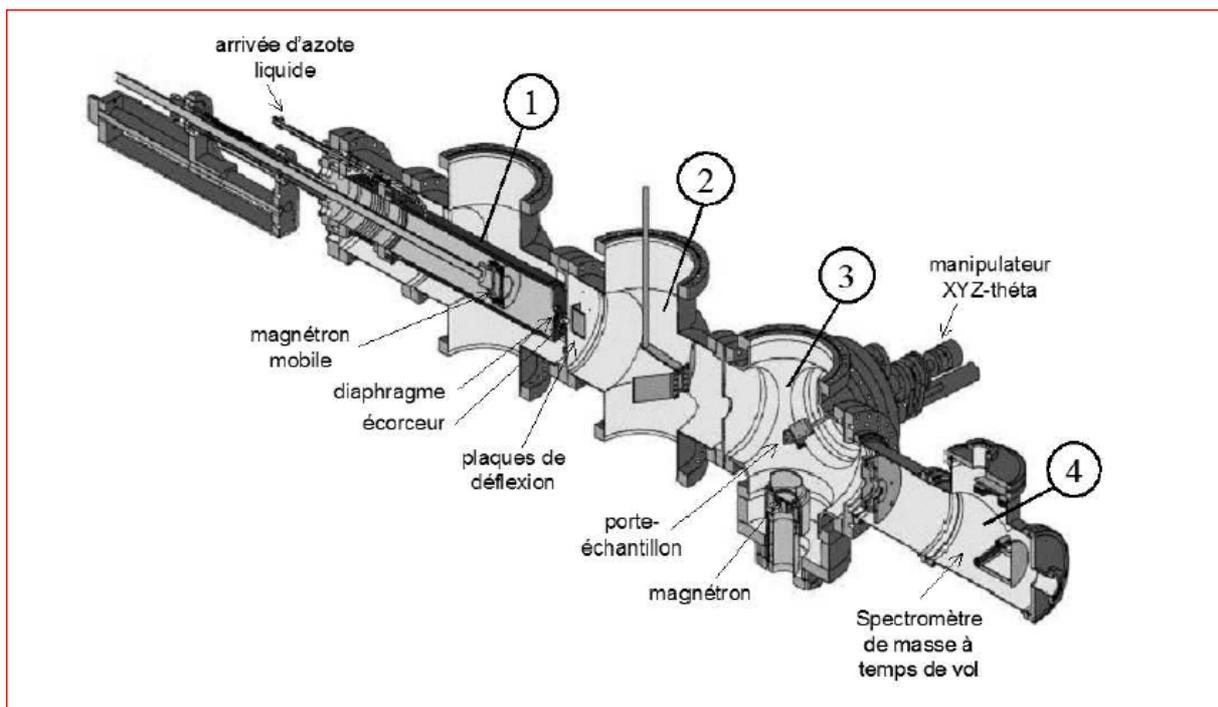


FIG. 3.1 – Bâti de fabrication d'agrégats

La figure 3.1 illustre le dispositif expérimental utilisé pour la fabrication des agrégats, Les agrégats sont fabriqués dans la source de ce bâti. Le faisceau d'agrégats est ensuite transporté sous ultravide et déposé sur un substrat.

3.2 Les agrégats binaires Fe_nS (n =1,...,10)

Le Fer est le métal le plus utilisé et le plus connu depuis la fin du chalcolithique (peut être un peu avant à travers les météorites ferreuses), et sa métallurgie marque, précisément, le début de l'âge du fer. Origine de ce nom : du latin ferrum = fer. Le fer est le 6ième élément le plus abondant dans l'Univers, et le 4ième des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre ; ainsi il est le plus abondant au cœur des étoiles géantes rouges ; c'est également le métal le plus abondant dans les météorites ainsi que dans le noyau des planètes, comme celui de la Terre. Le Fer de numéro atomique : 26 ; masse atomique : 55,85. Le rayon métallique vaut 0,126 nm ; Ion 2+ ferreux, rayon : 0,074 nm ; ion 3+ ferrique, rayon : 0,064 nm. Densité : 7,8. Clarke : 50 000 g/t, soit 5 % ; une masse volumique élevée : 7900 kg. La Configuration électronique de l'état fondamental est: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. C'est un métal de transition.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés géométriques et magnétiques des agrégats binaires Fe_nS, dont la taille varie de n=2 à n=15. Et voir comment l'ajout d'un atome de soufre influe sur la géométrie, la stabilité et le magnétisme des agrégats de fer.

Avant d'entamer les calculs des structures géométriques des agrégats binaires de Fe_nS, nous allons commencer par générer les pseudo-potentiels et les bases de Fe et S

3.2.1 Paramètres de calculs

Comme le code de calcul que nous utilisons (SIESTA), est basé sur l'utilisation des pseudo-potentiels et d'une combinaison d'orbitales atomiques (LCAO) comme base de calcul, il est nécessaire de générer et d'optimiser à la fois les pseudo-potentiels de l'atome de fer et de l'atome de soufre, ainsi que les bases associées à chacune des espèces atomiques en question.

*** Pseudopotentiel de l'atome de fer :**

Il existe un certain nombre de travaux expérimentaux et théoriques auxquels, nous allons nous référer pour générer le pseudo potentiel de l'atome de fer[44].

Pour générer un pseudo potentiel à norme conservée suivant le schéma de Trouillier-Martins [34] pour l'atome de fer, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrisée par J. P. Perdew, K. Burke et E. Ernzerhof (PBE) [51], nous allons procéder de la manière suivante :

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

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

3- Les pseudo fonctions d'ondes doivent être lisses dans la région de cœur et identiques aux fonctions d'ondes réelles "all electrons" (AE) à l'extérieur de cette région. Les pseudo potentiels doivent varier lentement dans la région de cœur avec une courbure nulle à l'origine et doivent être identiques aux potentiels réel (AE) à l'extérieur de cette région.

Pour satisfaire à ces critères, les rayons de coupure r_c doivent être judicieusement choisis, voir la figure 3.2 :

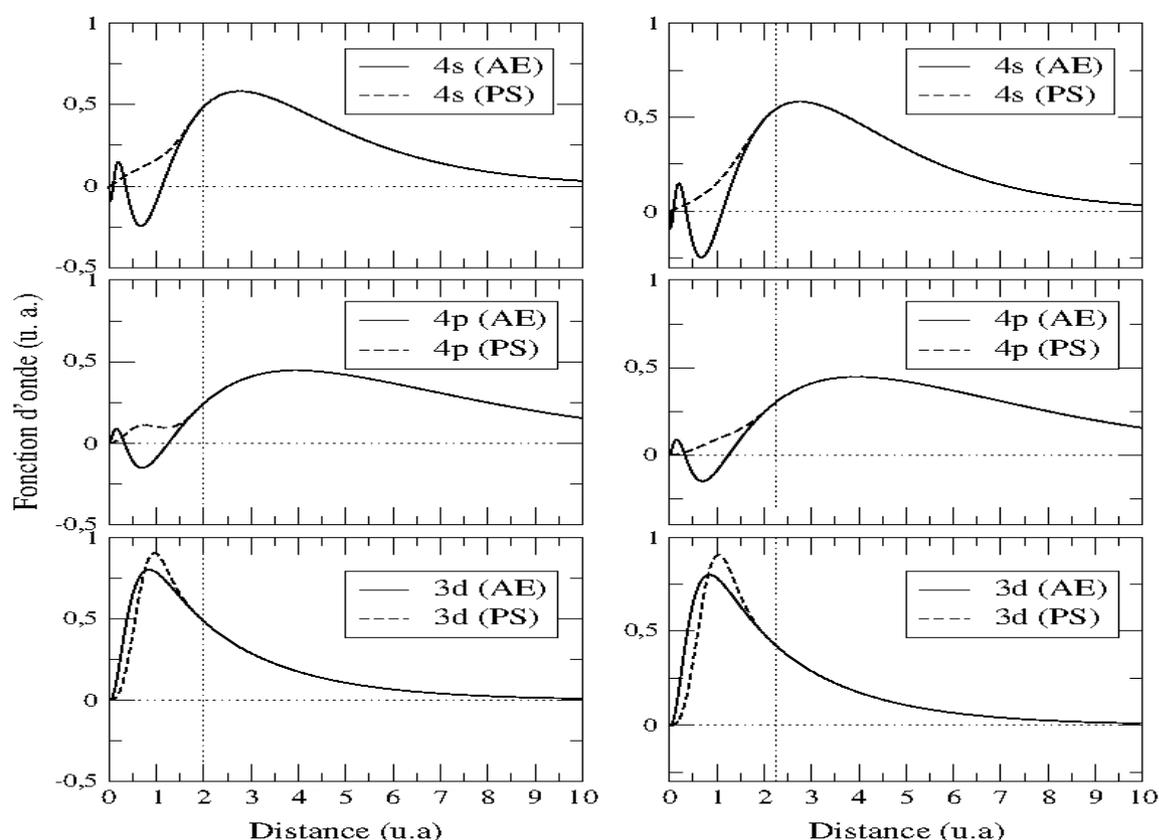


Fig. 3.2 – Les courbes en trait continue représentent les fonctions d'ondes all électrons (AE) et les courbes en trait discontinue représentent les pseudo-fonctions d'ondes (PS) des orbitales 4s, 4p et 3d. Les courbes de gauches et de droites correspondent respectivement aux rayons de coupure $r_c = 1.70$ u.a. et $r_c = 2.00$ u. a.

Pour un rayon de coupure 2.00 u a,nous avons obtenu une fonction d'onde sans nœud et lisse dans la région de cœur

Le deuxième paramètre importants à optimiser est le rayon de cœur (*core radius*)[56.57.58] , L'optimisation de ce paramètre passe par des tests sur l'agrégat de Fe_2 . Pour cela,nous avons généré des pseudopotentiels avec les valeurs de 0.40, 0.60, 0.70 et de 0.80 u.a

r_{core}	0.40	0.60	0.70	0.80
Distance interatomique	1.83	2.95	2.05	2.05
Moment magnétique par	2.72	2.8	3.32	3.33

Tableau3.1 Distance interatomique et moment magnétique par atome obtenues avec des pseudo-potentiels respectivement générés avec des rayons de cœur énumérés

La distance interatomique expérimentale du dimère de fer est de 2.02 Å [62] et son moment magnétique est de $3.28\mu_B$ ces valeurs sont en bon accord avec celle obtenue pour rayons de cœur de 0.70u.a.

*Les pseudopotentiels de l'atome de soufre :

Nous avons généré les pseudo-potentiels de S, au même titre que ceux du fer. En utilisant le schéma de Troullier-Martins à partir de la configuration de l'état fondamental [Ne] $3s^2 3p^4$ ou les 6 électrons de la partie ($3s^2 3p^4$) constitue la partie de valence. Les rayons de coupure sont $r_{\text{cut}}(s) = 1.50$ u.a pour les orbitales 3s et de $r_{\text{cut}}(p) = 1.70$ u.a pour les orbitales 3p et le rayon de correction de cœur est pris égale à 0.70 u.a..

*Base associée au fer:

D'un point de vue variationnel, plus la taille de la base est grande plus les calculs sont précis, mais le temps de calcul et la mémoire de stockage augmentent. En effet pour les systèmes à grand nombre d'électrons les calculs deviennent lents et exigent des calculateurs puissants, ce qui est loin d'être pratique. Pour contourner ce problème, nous devons trouver un compromis entre la précision des calculs d'un côté, et la taille de la base de l'autre.

Un choix optimisé du type des fonctions d'ondes avec lesquelles nous allons construire les bases de projection, à savoir le choix entre les bases Simple Zêta polarisée (SZP), les Double Zêta polarisée (DZP) ou bien les Triples Zêta polarisée (TZP), permettra de réduire la taille de la base donc le temps de calcul. Mais ce choix ne doit se faire au détriment de la qualité des résultats. Donc nous avons fait une série de calculs pour déterminer le paramètre de réseau du fer en volume voir (Fig 3.3).

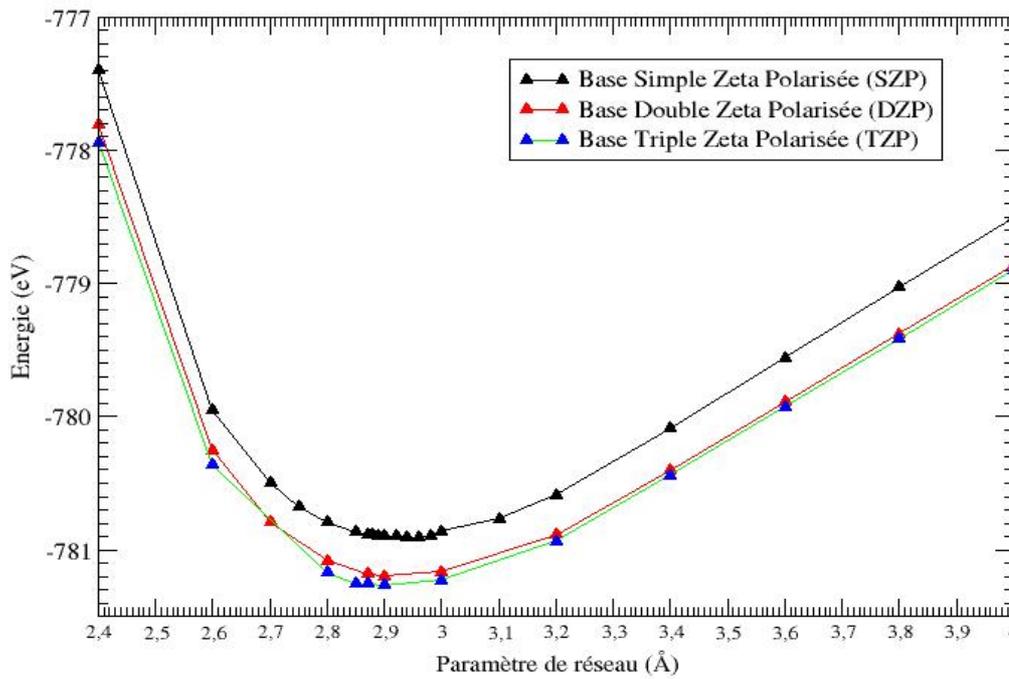


Fig. 3.3 Montre la variation de l'énergie de cohésion de la structure cubique centrée du Fer (bcc). La valeur du paramètre de réseau obtenu dans les bases DZP et TZP est de 2,89 Å, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale qui est de 2,87 Å [63]

***Base associée au soufre**

Nous allons utilisée une base double Zêta polarisée pour les orbitales 3s (DZSP) et une base double Zêta polarisé (DZSP) pour les orbitales 3p. Les valeurs optimales des rayons de confinement sont obtenues avec une *énergie shift* de 0.0005

Δ PAO's	1 ζ (s)	2 ζ (s)	1 ζ (p)	2 ζ (p)
0.0005	5.768	3.587	7.594	4.065

Tableau3.2 Rayon de confinement de la base associée à l'énergie d'excitation Δ PAO's

Si nous fixons la taille de base de calcul à 200 Ry au lieu de la fixer 250 Ry, la perte de précision sur l'énergie totale de FeS n'excède pas 0.08% de sa valeur 250 Ry.

***Méthode de travail**

Nous avons choisi plusieurs structures géométriques initiales et pour chaque configuration, plusieurs états magnétiques sont testés. On note aussi que la configuration stable d'un cluster correspond à celle qui minimise l'énergie de cohésion qui est proportionnelle à l'énergie totale.

La différence entre l'énergie totale de l'agrégat Fe_nS et la somme des énergies des atomes qui le composent, représente l'énergie de cohésion de l'agrégat.

Dans la suite de notre travail et pour des raisons pratiques, au lieu de donner l'énergie totale de la structure la plus stable, nous donnerons son énergie de cohésion E_{coh}(Fe_nS) qui est donnée comme suit :

$$E_{\text{coh}}(\text{Fe}_n\text{S}) = (E_{\text{T}}(\text{Fe}_n\text{S}) - n.E_{\text{at}}(\text{Fe}) - E_{\text{at}}(\text{S})) / (n+1) \quad (3.1)$$

ou E_T(Fe_nS) est l'énergie totale de l'agrégat Fe_nS, E_{at}(Fe) est l'énergie d'un atome libre de fer et E_{at}(S) est l'énergie d'un atome libre de Soufre.

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

$$\Delta E = E_{\text{cal}}(\text{Fe}_n\text{S}) - E_{\text{basse}}(\text{Fe}_n\text{S}). \quad (3.2)$$

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

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

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

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

3.2.2 L'agrégat FeS

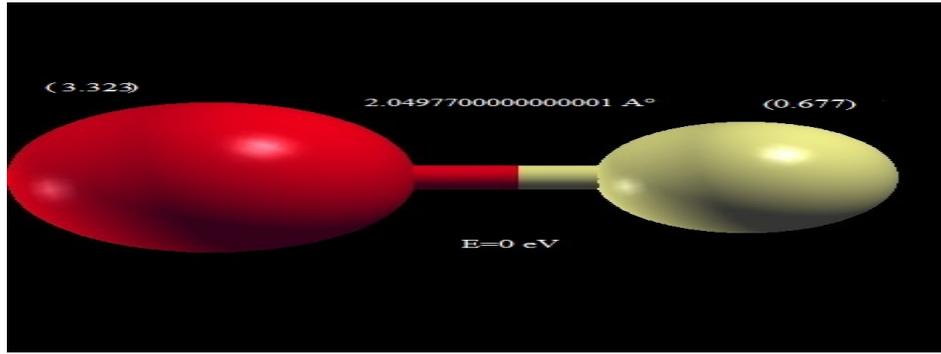


Fig. 3.4 – Structures géométriques du FeS.

Initialement l'atome de soufre est placé à une distance de 2,40 Å. Après relaxation et convergence du calcul, nous obtenons un structure à l'état d'équilibre. Comme le montre la figure 3.4, la distance interatomique est de 2,05 Å., les moments magnétiques respectifs des atomes de fer et de soufre sont 3,32 μ_B et 0,68 μ_B , et l'énergie de cohésion est de 2,01 eV/atome.

Le moment magnétique de l'atome de fer dans l'agrégat FeS est inférieur au moment magnétique de l'atome libre du fer libre ($\mu=4 \mu_B$).

3.2.3 L'agrégat Fe₂S

Certaines structures que nous avons obtenues après la convergence des calculs sont représentées comme suit:

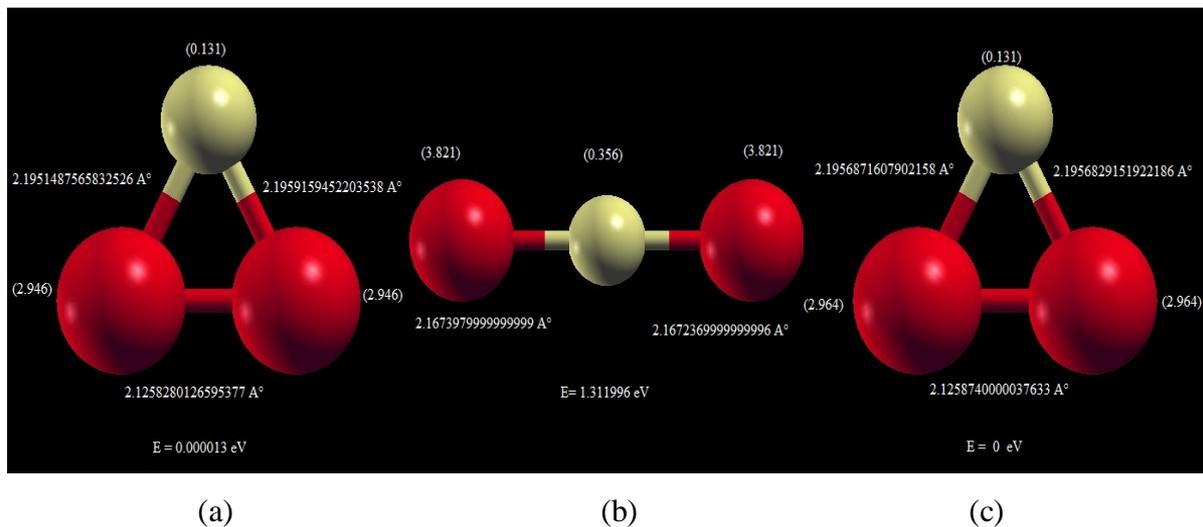


Fig. 3.5 – Structures géométriques et magnétiques de l'agrégat Fe₂S. La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie de cohésion relative à la structure la plus stable y sont représentés

Les deux structures: linéaires (b) et triangulaires équilatérale (a) sont moins stables que la structure triangulaire isocèle (c) de la figure 3.3. L'agrégat de Fe₂S possède une structure géométrique triangulaire isocèle formée par un dimère de fer à la base et un atome de S au sommet. Cette structure est caractérisée par une énergie de cohésion de 2.36 eV/atome et un moment magnétique total 2.95 μ_B

La présence d'un atome de S ne modifie ni les propriétés géométriques ni les propriétés magnétiques de l'agrégat de Fe₂ ; car même si les moments magnétiques atomiques dans le dimère de fer passe de 3.034 μ_B à 2.946 μ_B , l'état magnétique reste inchangée. Et l'énergie de cohésion augmente de 1.15 eV/atome pour passer à 2.36 eV/atome après l'ajout d'un atome de S.

3.2.4 L'agrégat Fe₃S

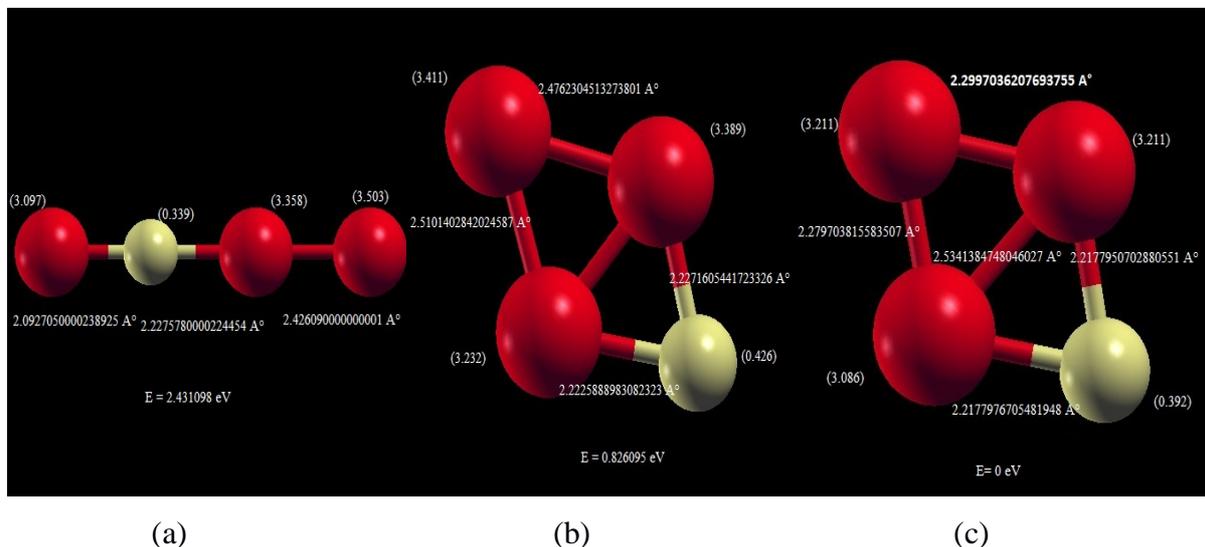


Fig. 3.6 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₃S. La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

Sur les trois structures que nous avons représenté sur la figure 3.6, c'est la structure de la figure (c) qui est la plus stable. Son énergie de cohésion est de 2.50 eV/atome et son moment magnétique total est de 2.42 μ_B . Pour cette structure, l'ajout de l'atome S modifie les moments magnétiques des atomes de fer ainsi que le moment magnétique total de l'agrégat de Fe₃S et qui sont inférieurs à ceux de l'agrégat libre Fe₃. Mais la structure géométrique reste inchangée avec une contraction des distances par rapport au cas du Fe₃.

3.2.5 L'agrégat Fe₄S

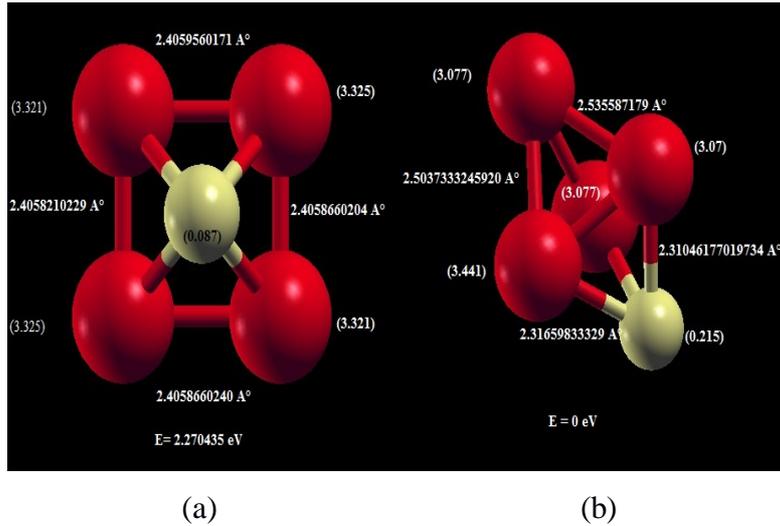


Fig. 3.7 – Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₄S. La distance interatomique (Å°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

Sur la figure 3.7, la structure (a), les quatre atomes de fer et l'atome de soufre se placent respectivement aux sommets et au centre d'une structure plane avec un moment magnétique très petit 0.02 μ_B. La structure de plus basse énergie est la structure (b), sur laquelle les quatre atomes de fer et l'atome de soufre se placent aux sommets d'une structure pyramidale à base triangulaire. L'ajout d'un atome de S ne modifie ni la structure géométrique ni les propriétés magnétiques de Fe₄ ; car même si le moment magnétique total passe de 3.50 μ_B à 1.20 μ_B, il reste positif. L'énergie de cohésion passe de 1.87 eV/atome à 2.50 eV/atome après l'ajout d'un atome de S à l'agrégat de Fe₄.

3.2.6 L'agrégat Fe₅S

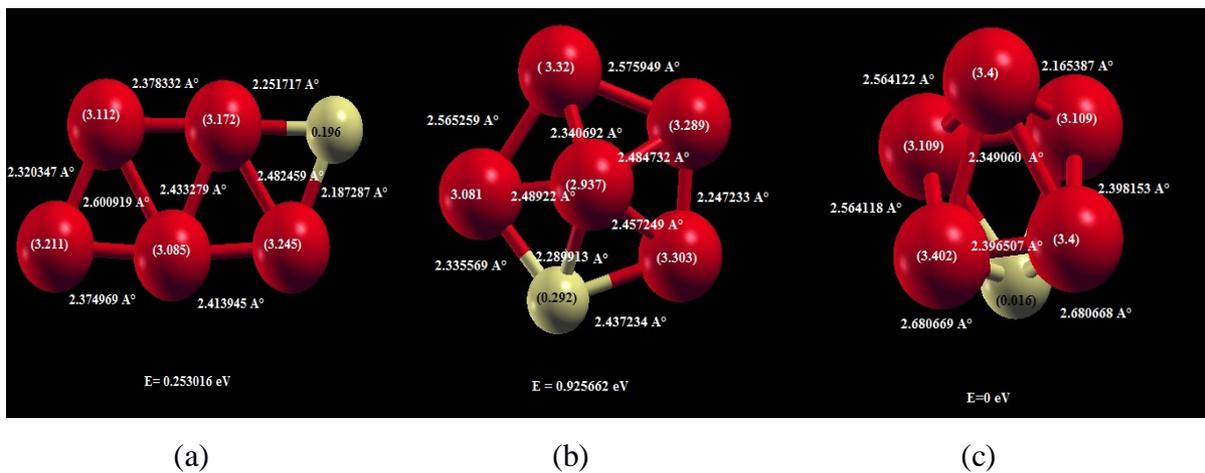


Fig. 3.8– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₅S. La distance interatomique (Å°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

Sur les trois structures géométriques qui sont représentées sur la figure 3.6, c'est la bipyramidale à base triangulaire (c) qui est la plus stable. Elle est caractérisée par un moment magnétique très petit de 0.56 μ_B , et une énergie de cohésion 2.48 eV/atome.

Les structures des agrégats Fe₅S et Fe₅ sont les même, l'ajout de l'atome de soufre n'influe pas ni sur la structure géométrique ni sur l'état magnétique même si le moment magnétique total fait une chute brutale de 3.50 μ_B à 0.56 μ_B . L'agrégat Fe₅S est plus stable que l'agrégat Fe₅.

3.2.7 L'agrégat Fe₆S

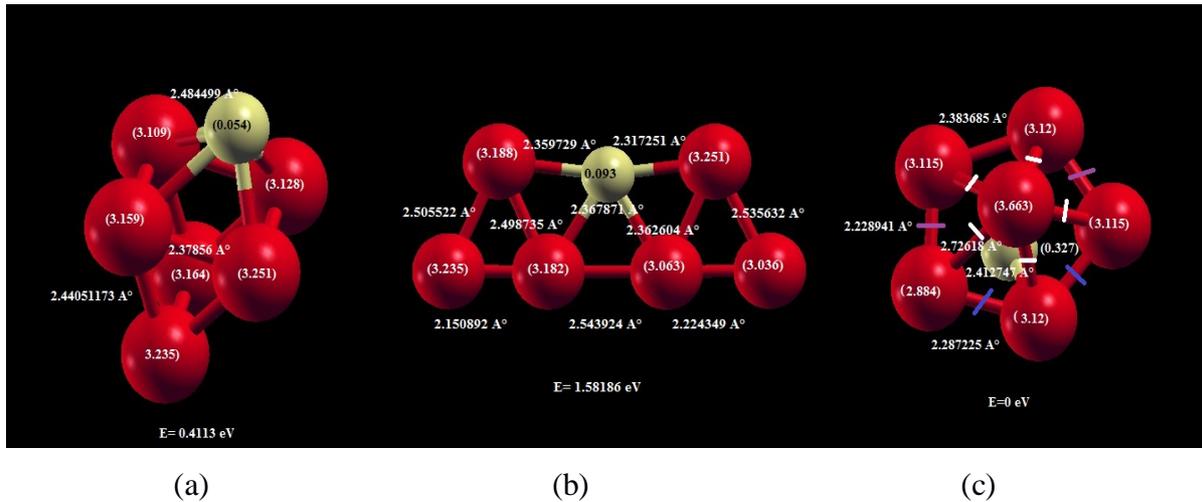


Fig. 3.9– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₆S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés.

La structure bipyramide à base pentagonale (c), est l plus stable que les structure (a) et (b). Elle est caractérisée par une énergie de cohésion est de 2.39 eV/atome, et un moment magnétique total 1.72 μ_B . Cinq atomes forment la base du pentagone et le sixième atome forme le sommet de la pyramide, et l'atome de soufre de place de l'autre coté de la base pentagonale por former une deuxième pyramide et à égales distances des atomes de fer. . Les structure des agrégats Fe₆S et Fe₆ sont différents non seulement par leurs structures géométriques mais aussi par leurs configurations magnétiques.

L'ajout d'un atome de soufre fait augmenter l'énergie de cohésion de 0.02 eV/atome ; comme il modifie les propriétés magnétiques de l'agrégat Fe₆ car les moments magnétiques des atomes d'un même plan s'orientent parallèlement les uns aux autres. La cohésion de la structure est assurée par le couplage antiferromagnétique qui d'établie entre l'atome de S et les atomes du fer.

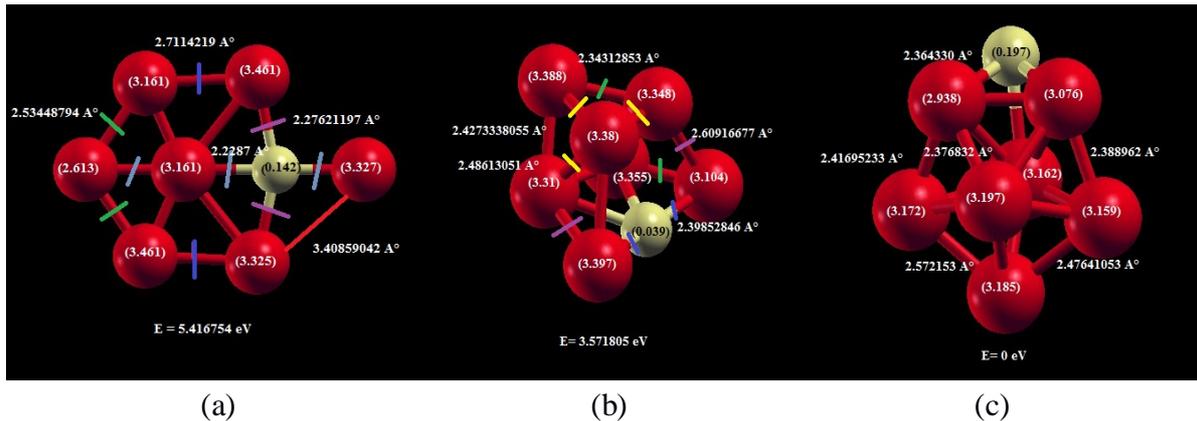
3.2.8 L'agrégat Fe₇S

Fig. 3.10– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₇S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

Parmi les configurations géométriques et magnétiques initiales, seules trois structures ont convergé. Ces structures sont construites à partir de l'agrégat Fe₇. Pour la première structure (a), l'atome de soufre se place à l'intérieur d'un hexagone non régulier tandis que pour la seconde structure (b), l'atome de S se place au voisinage de la face latérale constituée de trois atomes de fer en formant une structure bipyramidale. la structure (c) est la plus stable, elle est caractérisée par un moment magnétique total 2.76 μ_B et une énergie de cohésion 2.88eV/atome. L'ajout d'un atome de soufre ne modifie ni les propriétés magnétique de l'agrégat Fe₇ ni sa structure géométrique, mais il entraîne une dilatation des distances entre les dimères de fer. Et l'énergie de cohésion passe de 2.52 eV/atome à 2.88 eV/atome (soit une augmentation de 0.362 eV/atome).

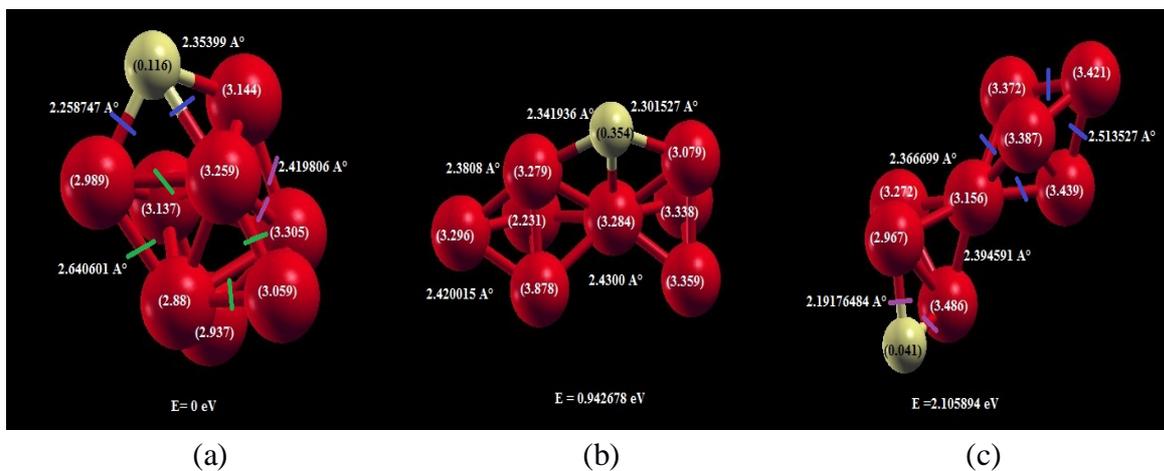
3.2.9 L'agrégat Fe₈S

Fig. 3.11– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₈S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

Pour les structure (b) et (c), l'atome de S se place au voisinage de la face latérale constituée de trois atomes de fer. Ces structures sont moins stables que la structure (c). Cette dernière représente la structure d'équilibre de l'agrégat Fe₈S. Elle se forme à partir de huit atomes de fer et un atome de soufre placé au voisinage d'un plan pyramidal et à égales distances des trois atomes de fer proches voisins. La forme de la structure géométrique de Fe₈ n'est pas conservée, nous observons une dilatation dans les distances entre les dimères. L'ajout d'un atome de S modifie aussi les propriétés magnétiques de l'agrégat Fe₈ : les moments magnétiques atomiques se réorientent pour donner un moment magnétique total de 1.99 μ_B. Et l'énergie de cohésion augmente et passe de 2.45 eV/atome à 2.77 eV/atome.

3.2.10 L'agrégat Fe₉S

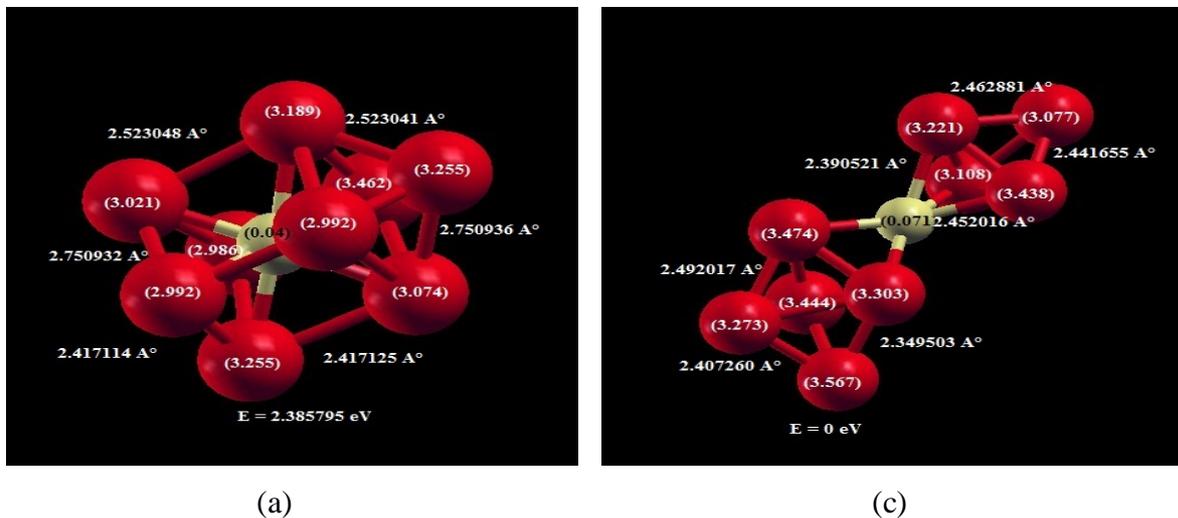
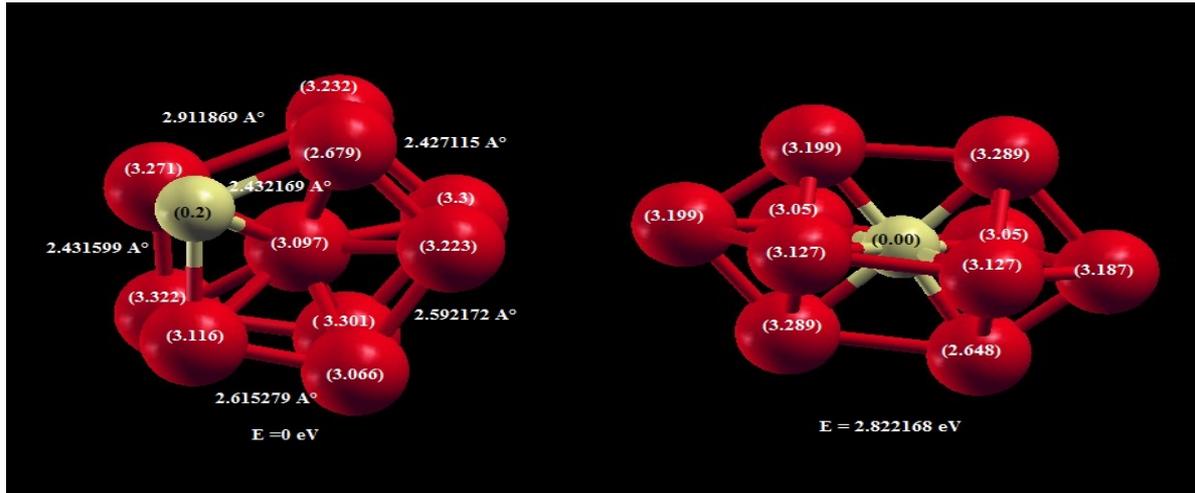


Fig. 3.12– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₉S. La distance interatomique (Å°), le moment magnétique (μB) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

la structure (c) est la plus stable, dont l'atome de soufre sépare deux pyramides formés par neuf atomes de fer dont l'une est à base triangulaire et l'autre à base carrée. L'énergie de cohésion passe de 2.51V /atome à 2.77 eV / atome et son moment magnétique total est 2.99μB. L'ajout de l'atome de soufre n'influe pas ni sur les propriétés magnétiques ni sur les propriétés géométriques de l'agrégat de fer Fe₁₀

3.2.11 L'agrégat Fe₁₀S



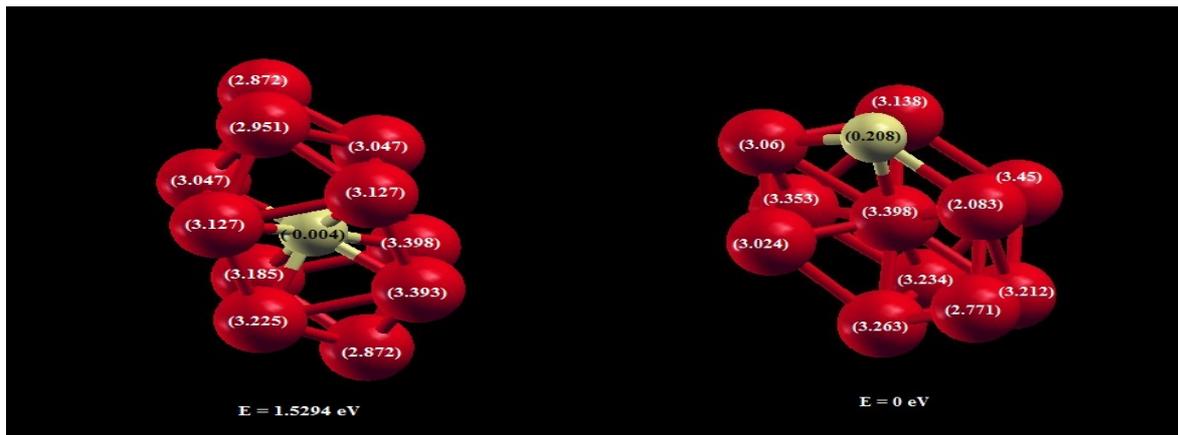
(a)

(b)

Fig. 3.13– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₁₀S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μB) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

L'agrégat binaire de Fe₁₀S est formé par l'agrégat de Fe₁₀ plus un atome de soufre placé à l'extérieur de la structure (a) et à égales distances des atomes de fer proches voisins en formant une structure pyramidale à base pentagonale. La structure géométrique et magnétique de l'agrégat de fer Fe₁₀ restent inchangée, le moment magnétique total est 2.89μB l'énergie de cohésion passe de 2.23 eV /atome à 2.7696 eV / atome

3.2.12 L'agrégat Fe₁₁S



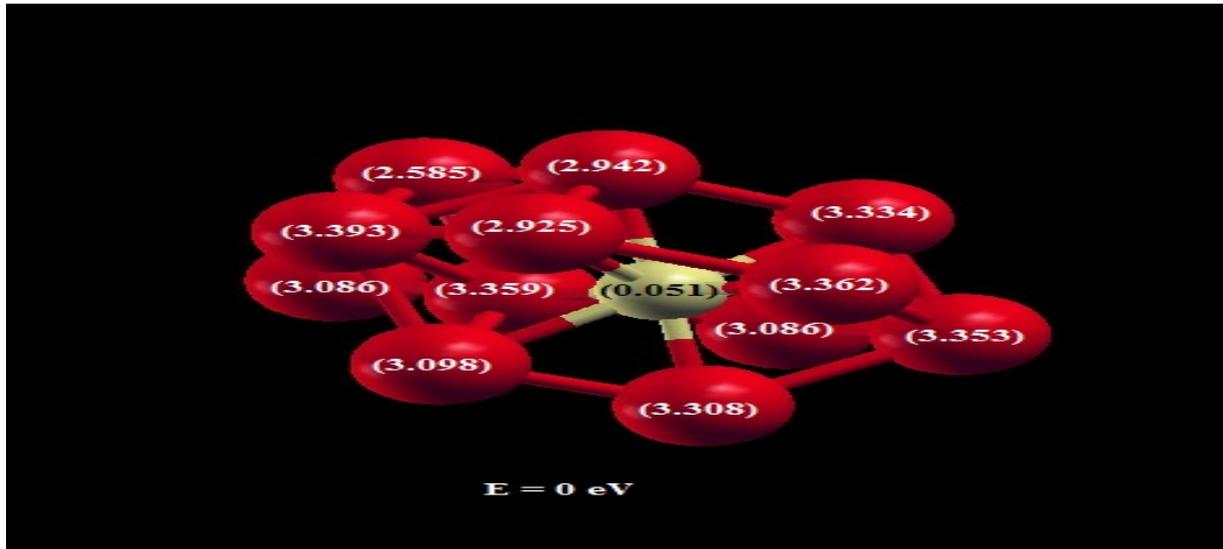
(a)

(b)

Fig. 3.14– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₁₁S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μB) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

la structure (b) est la plus stable, la forme géométrique est bi-pentagones centrés. L'atome de soufre placé à l'extérieur de la structure (b), elle est caractérisée par une énergie de cohésion 2.647 eV / atome et un moment magnétique total qui vaut 0.834 μ B. L'ajout de l'atome de soufre modifie les propriétés géométrique de l'agrégat Fe₁₁

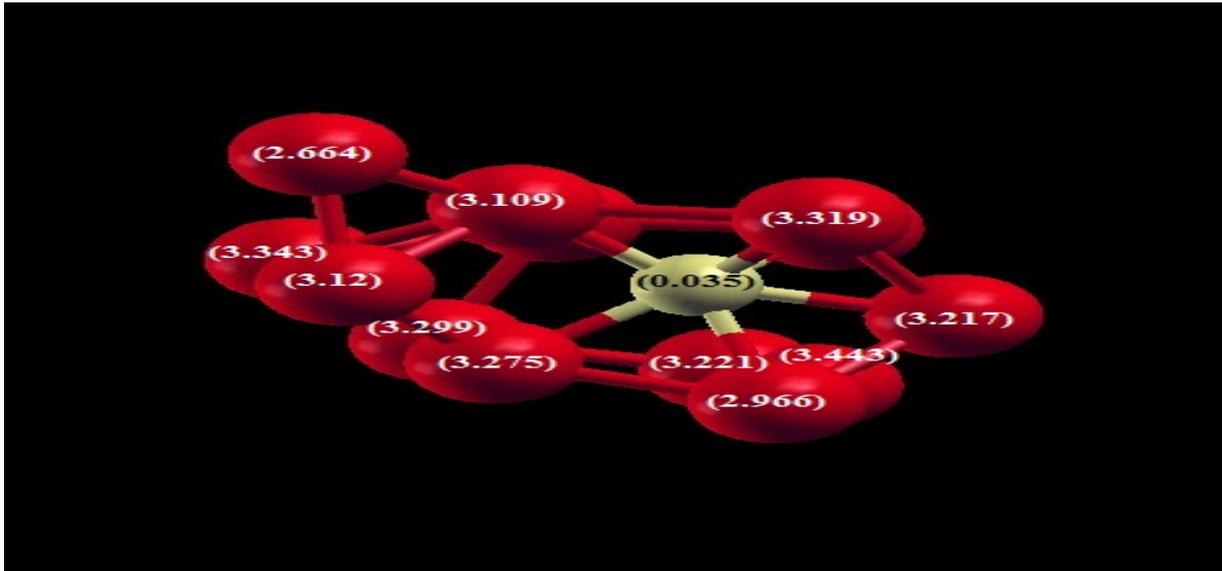
3.2.13 L'agrégat Fe₁₂S



(a)

Fig. 3.15– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₁₂S. La distance interatomique (°A), le moment magnétique (μ B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

Parmi les configurations géométriques et magnétiques initiales, seule la structure (a) qui converge, elle représente la structure stable de notre cluster. Sa structure géométrique est formée par tri-pyramides dont deux à deux bases carrées et l'autre à une base triangulaire. Elle est caractérisée par une énergie de cohésion égale à 2.499 eV / atome et un moment magnétique total vaut 1.6620 μ B. L'ajout de l'atome de soufre n'influe pas ni sur les propriétés magnétiques ni sur les propriétés géométriques de Fe₁₂

3.2.14 L'agrégat Fe₁₃S

(a)

Fig. 3.16– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₁₃S. La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

la structures que nous avons illustrée, c'est la structure la plus stable, son énergie de cohésion est de 2.05 eV/atome et son moment magnétique total est de 1.89 μ_B . Pour cette structure, l'ajout de l'atome S modifie la structure géométrique mais la structure magnétique reste inchangée.

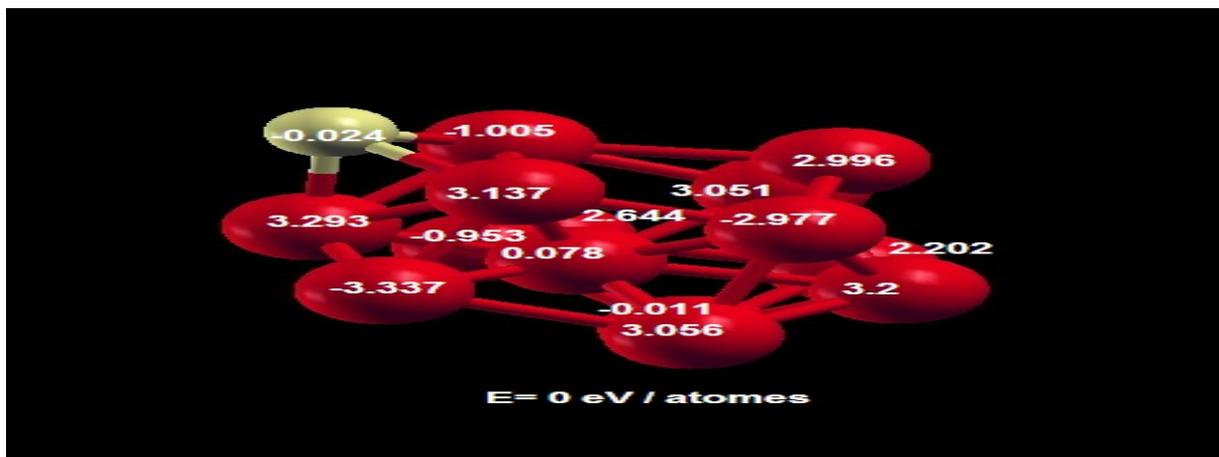
3.2.15 L'agrégat Fe₁₄S

Fig. 3.17– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₁₄S. La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

la structures que nous avons illustrée, c'est la structure la plus stable, son énergie de cohésion est de son énergie de cohésion est de 3.6318 eV/atome et son moment magnétique total est de 1.098 μB . Pour cette structure, l'ajout de l'atome S modifie la structure magnétique mais la structure géométrique reste inchangée.

3.2.16 L'agrégat Fe₁₅S

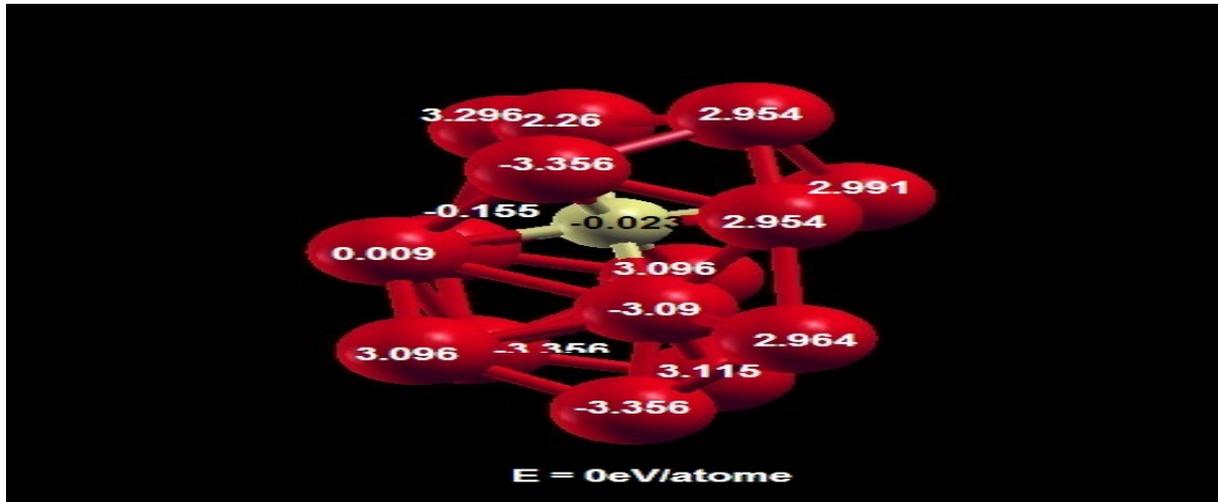


Fig. 3.18– Structure géométrique et magnétique de l'agrégat Fe₁₅S. La distance interatomique (Å), le moment magnétique (μB) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

la structures que nous avons illustrée, c'est la structure la plus stable, son énergie de cohésion est de son énergie de cohésion est de 3.0669 eV/atome et son moment magnétique total est de 0.8948 μB , l'ajout de l'atome S modifie la structure magnétique mais la structure géométrique reste inchangée.

Dans cette partie, nos calculs montrent qu'en générale l'atome de S se superpose aux agrégats de fer sans pour autant modifier leurs structures géométrique bien que nous observons une légère dilatation des distances entre les dimères. Cet atome préfère se positionner à la périphérie des agrégats de fer. Nous constatons aussi que l'ajout d'un atome de S stabilise

D'avantage les agrégats de fer à l'exception de Fe₆ et de Fe₈, pour lesquels nous observons l'effet inverse. Contrairement à la structure géométrique qui reste pratiquement inchangée pour la majorité des clusters étudiés, l'ajout de l'atome de S modifie les propriétés magnétiques de certains agrégats de fer et entraîne une augmentation des moments magnétiques.

3.2.17 Discussion des résultats :

Nous nous sommes intéressés au calcul des structures géométriques et des propriétés magnétiques des agrégats binaires de Fe_nS. Pour cela, nous avons choisit d'opter pour l'approximation du gradient généralisé (GGA), du moment que l'approximation de la densité locale (LDA) prédit une structure cristallographique cubique à faces centrées pour le fer à l'état massif. Les pseudo-potentiels à norme conservée que nous avons générés ainsi que les bases de projection générées avec une combinaison linéaire des orbitales atomique ont été testé sur des systèmes simple. Et généralisé par la suit, dans l'intérêt de calculé les propriétés des agrégats Fe_nS.

Notre intérêt pour ces agrégats se porte particulièrement sur leur stabilité, leur géométrie, et sur l'évolution de leurs configurations magnétiques. L'évolution de ces propriétés en fonction de la taille en nombre d'atomes est sujets de nombreuses interrogations, du moment les agrégats manifestent des propriétés physiques complètement différentes de celle de l'état massif. En outre l'intérêt et la nécessité de comprendre cette évolution, le grand défi est technologique. En effet la recherche dans le domaine de l'élaboration de nouveaux matériaux plus stables, et plus performants aiguise l'appétit des chercheurs du monde entier. C'est cette philosophie que de s'inscrit notre démarche.

Nous nous somme fixés comme objectif d'apporter la réponse à la question suivante :

- Quel seront les effets de l'ajout d'un atome de soufre (S) sur les propriétés géométrique et magnétiques des agrégats de fer (Fe_n)?

Pour résumer nos résultats, nous représentons sur les figures Fig 3.19, Fig 3,20, et Fig 3,21, respectivement l'énergie de cohésion par atome, le moment magnétique par atome, et le moment magnétique total et ceci en fonction de la taille de l'agrégat en nombre d'atomes.

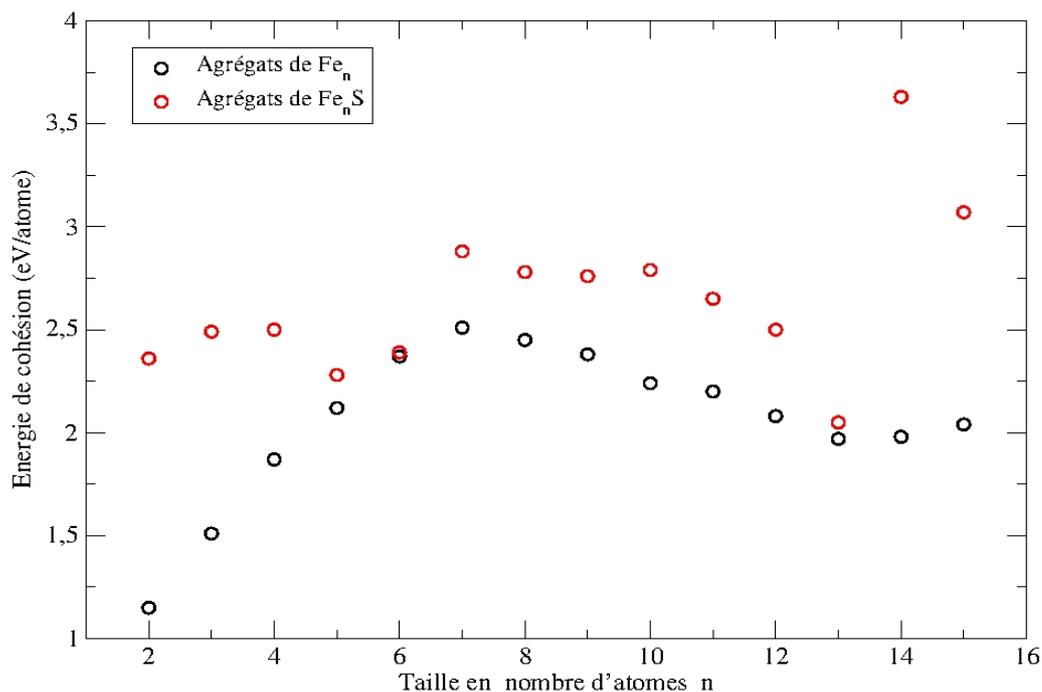


Fig 3.19 L'ajout d'un atome de soufre (S) a pour effet d'augmenter l'énergie de cohésion à l'exception de l'agrégat de Fe₅S. Mais cette énergie ne se stabilise pas, et elle varié d'un agrégat à un autre.

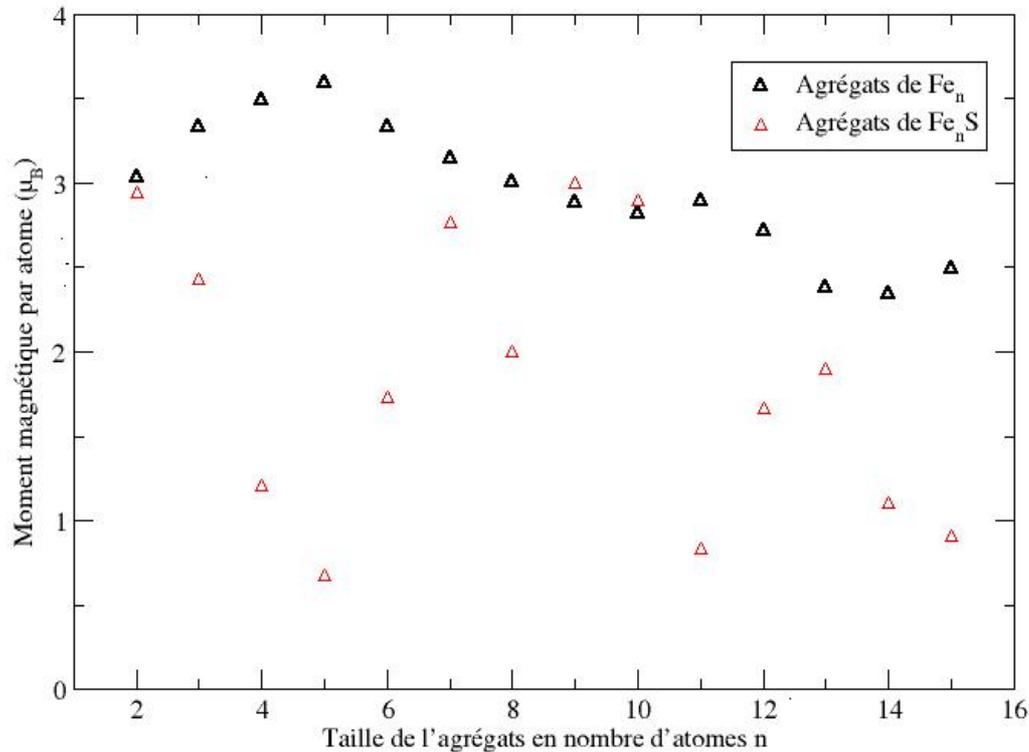
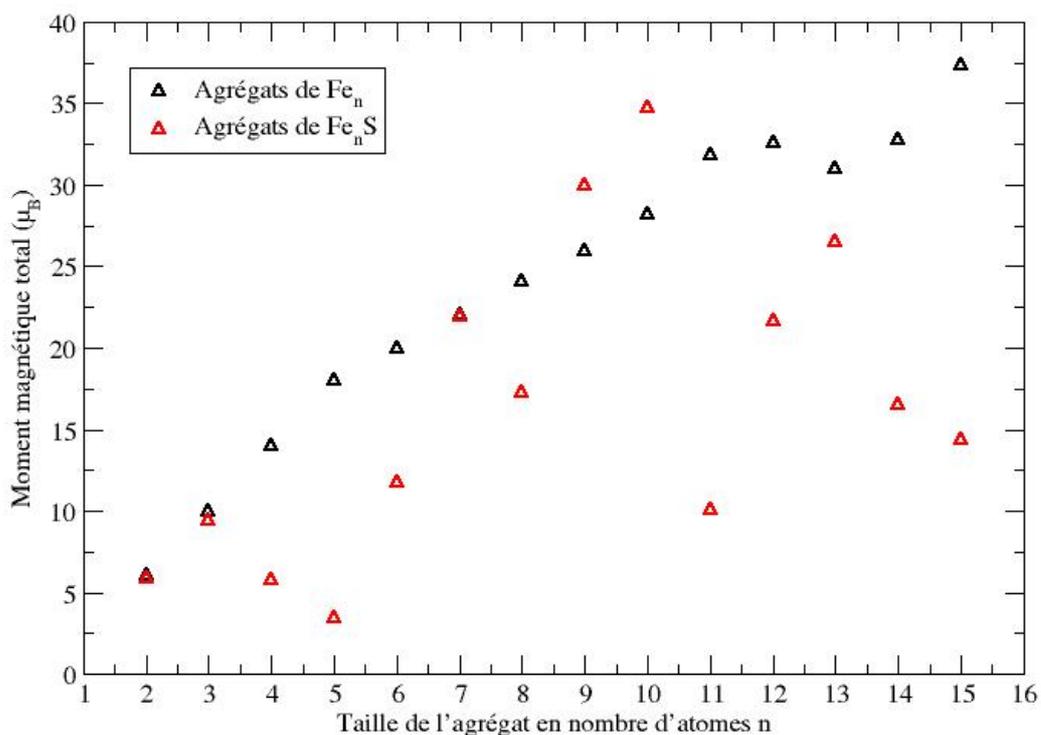


Fig 3.20 L'ajout d'un atome de soufre (S) a pour effet de diminuer le moment magnétique.

Le moment magnétique moyen par atome varie et diminue pour tous les agrégats à l'exception des agrégats de Fe_9S et Fe_{10}S .

Pour le moment magnétique total de l'agrégat, on observe aussi une diminution (Fig 3,21). Ce s'explique non seulement par le fait que le moment magnétique moyen par atome diminue, mais aussi par le fait que certaines structures comme Fe_8 , Fe_{11} , Fe_{14} et Fe_{15} passent d'une configuration ferromagnétique à une configuration antiferromagnétique après l'ajout du soufre.



Ces résultats peuvent être améliorés d'avantage en choisissant un pas de dynamique plus fin. Mais malheureusement cela demande beaucoup plus de temps.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Durant ces dernières décades, les agrégats binaires à base des métaux de transition[TM] et de soufre ont attiré l'attention de chercheurs pour leurs remarquables caractéristiques électroniques et structurale [59]. Il est connu que les sulfures des métaux à l'état solide ont une température et une dureté très élevées [60]

Pour favoriser la popularisation et la diffusion des méthodes de calcul de physique théorique, il est nécessaire de pouvoir proposer le calcul du plus grand nombre de propriétés physiques possible. Parmi toutes ces propriétés, l'accès à la géométrie de l'état de plus basse énergie d'un agrégat par l'intermédiaire des gradients est une des plus fondamentales.

Nous avons effectué une étude *ab initio* des structures géométriques et des propriétés magnétiques des agrégats binaires libres du Fe_nS , nous avons limité volontairement l'indice n pour des raisons de volume et de temps de calcul. Autrement, nous avons considéré la possibilité d'un dopage magnétique des agrégats de fer avec un atome de soufre dans l'idée d'utiliser ce dernier pour améliorer les propriétés physiques des agrégats de fer

Nos calculs ont été réalisés par le code SIESTA qui est très adapté pour ce type de calculs. Cette méthode qui permet aussi l'optimisation des structures par dynamique moléculaire, et elle est développée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et elle utilise les pseudo-potentiels avec des fonctions d'ondes exprimées dans une base d'orbitales atomiques localisées (LCAO).

Dans le premier chapitre nous avons exposé les éléments de la théorie quantique sur lesquels sont fondées les méthodes de calculs *ab initio*, ainsi que le chemin des différentes approches conduisant à la résolution de l'équation de Schrödinger

Dans le second chapitre nous avons introduit le formalisme du pseudo-potentiel, décrit le code SIESTA et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)[les fonctions d'ondes projetées sur la base d'ondes planes, et les pseudo-potentiels de Vanderbilt] qui constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structures électroniques des agrégats. La réduction du problème qu'elle apporte, permet de rendre accessible au calcul l'état stable d'un système comportant un nombre important d'électrons.

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes investis dans le calcul des structures électroniques des agrégats binaires de sulfure de fer (Fe_nS) avec n varie de 1 à 15. Nos calculs montrent que l'ajout d'un atome de soufre (S) a pour effet :

CONCLUSION GENERALE

- L'ajout d'un atome de soufre S modifie les propriétés magnétiques des agrégats de fer.
- L'atome de S préfère toujours se placer à l'extérieur de l'ensemble des atomes de fer, même si on commence les calculs avec des structures de départ fermées sur un atome de S.
- L'énergie de cohésion à l'exception du cas de l'agrégat de Fe_5S . Mais sans pour autant stabiliser cette énergie
- Cet ajout entraîne une dilatation des distances entre les dimères
- Les moments magnétiques par atome et totaux diminuent et se stabilisent pas.

Le modeste travail que nous avons effectué est à la pointe de la recherche. Mais malheureusement, nous n'avons pas pu affiner d'avantage nos calculs, car les contraintes de temps et l'absence d'un centre de calculs nous ont fait défaut.

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

- [2.1] Fonction d'onde réelles (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4 de fer
- [2.2] Détermination de l'état d'équilibre le plus stable par le dynamique Moléculaire ab initio.
- [2.3] Croissance du temps de calcul avec le nombre d'électrons, à gauche dans le cas des méthodes d'ordre N^3 et à droite dans le cas de l'algorithme d'ordre N
- [2.4] Comparaison de l'évolution du temps de calcul T_{cpu} en fonction du nombre d'électrons N , entre les méthodes d'ordre N et les méthodes d'ordre N^3
- [3.1] Schéma du dispositif expérimental de production et de caractérisation des agrégats utilisé à laboratoire de H. Haberland à Fribourg
- [3.2] Schéma des fonctions d'ondes all électrons (AE) et des pseudo-fonctions d'ondes (PS) des orbitales 4s, 4p et 3d.
- [3.3] Schéma du variation de l'énergie de cohésion de la structure cubique centrée du Fer .
- [3.4] Structure géométrique du FeS
- [3.5] Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe₂S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μB) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés.
- [3.6] Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe₃S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μB) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.7] Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe₄S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μB) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.8] Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe₅S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μB) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.9] Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe₆S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μB) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.10] Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe₇S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μB) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés

LISTE DES FIGURES

- [3.11]** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe8S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.12]** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe9S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.13]** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe10S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.14]** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe11S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.15]** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe12S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.16]** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe13S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.17]** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe14S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.18]** Structure géométrique et magnétique de l'agrégat du Fe15S. La distance interatomique (A°), le moment magnétique (μ_B) et l'énergie relative à la structure la plus stable y sont représentés
- [3.19]** Énergies de cohésion des agrégats binaires de Fe $_n$ S, en fonction de leur taille (n).
- [3.20]** Moments magnétiques des agrégats binaires Fe $_n$ S, en fonction de leur taille (n).

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, p178-180, (1982).
- [2] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, p57-61, (1982).
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, P. Etienne, G. Creuset, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, p2472, (1988).
- [4] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, p4828, (1989).
- [5] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361-489 (1926).
- [6] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [7] D. R. Hartree, Proc. Cambridge philos : Soc 24, 89-426 (1928).
- [8] W. Pauli, Phys. Rev. 58, 719 (1940).
- [9] V. Z. Fock, Phys. Rev. 61, 126 (1930).
- [10] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1930).
- [11] E. P. Wigner, trans. Faraday. Soc. 34, 678 (1938).
- [12] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1928).
- [13] E. Z. Fermi, Phys. Rev. 48, 73 (1928).
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [15] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133(1965).
- [16] J. Perdew and A. Zunger. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] D. Porezag and M.R. Perderson, J. Chem. Phys. 102, 9345(1995).
- [18] J. Backer, M. Muir and J. And zelm, J. Chem. Phys. 102, 2063(1995).
- [19] L. Fan and T. Ziegler, J. Am. Chem. Soc. 114, 10890(1992).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke and M. Emzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).
- [21] T. Asada and K. Terakura, Phys. Rev. B46, 13599 (1992).
- [22] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B40, 1997 (1989).
- [23] V. Ozolin's and M. K^urling, Phys. Rev. B48, 18304 (1993).
- [24] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 5188(1976).
- [25] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 18 5897(1978).
- [26] I. Shavitt. The history of evolution of Gaussian basis sets, Israel J. Chem., 33 : 357, 1993. 14, 15, 16.
- [27] E. R. Davidson and D. Feller. Basis set selection for molecular calculations. Chem. Rev, 86(4) : 681-696, 1986. 44, 45, 46.
- [28] C. Herring. A new method for calculating wave function in crystals. Phys. rev. 57, 1163-1177 (1940).

BIBLIOGRAPHIE

- [29] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [30] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [31] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter. *phys. rev. B* 54, 1703 (1996).
- [32] C. Hatwigsen, S. Goedecker and J. Hutter. *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).
- [33] G. P. Kerker. *J. Phys. C* 13, L 189 (1980).
- [34] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 42, 1993 (1991).
- [35] S. G. Louie, S. Froyen and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 26, 1738 (1982).
- [36] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425 (1982).
- [37] P.N. Keating, Effect of invariance requirement of elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure, *Phys. Rev. B* 45 :637 (1992).
- [38] L. Verlet, Computer « experiment » on classical fluids, thermodynamical properties of leenard-Jones molecules, *Phys. Rev. B* 159 :98 (1967).
- [39] M. Dzugotov, Glass formation in a simple monoatomic liquid with icosahedral inherent local order, *Phys. Rev. A* 46 :R2984 (1992).
- [40] F. Stillinger and T.A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Phys. Rev. B* 31 :1954 (1985).
- [41] R. P. Feynmann, Forces in molecules, *Phys. Rev.* 56 :340 (1939).
- [42] M. P. Teter, M. C. Payne and D. C Allan, *Phys. Rev. B* 40 , 12255- 12263 (1989).
- [43] I. Stich, R. Car, M. Parrinello and S. Boroni, *Phy. Rev. B* 39, 4997-5004 (1989).
- [44] P. Ordejôn, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* 53, R 10441 (1996).
- [45] P. Ordejôn, D. A. Drabold, R. M. Martin and M. P. Grumbach, *Phys. Rev. B* 51, 1456 (1995).
- [46] D. Sanchez-Portal, P. Ordejôn, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum chem.* 65. 453 (1997). P. Ordejôn, *Comp. Mat Science* 12, 157 (1998).
- [47] J.M. Soler et al., *J. Phys.: Condens. Mater.* 14 (2002) 2745.
- [48] O. F. Sankey and D. J. Nicklewski, *Phys. Rev. B* 401, 3979 (1989). AUSSOIS
- [49] E. Artacho, et al., *J. Phys.: Condens. Mater.* 20 (2008) 064208
- [50] L. Fernandez-Seivane, M.A. Oliveira, S. Sanvito and J. Ferrer, *J. Phys.: Condens. Mater.* 18 (2006) 7999.
- [51] J.P. Perdew, K. Burke et E. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, (1996) 3865.
- [52] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, *Monodisperse FePt*
- [53] W A de Heer. *Rev. Mod. Phys.*, 65P 611-676. 1993

BIBLIOGRAPHIE

- [54] H.Haberland, M.Karraais, M.Mallond Y.Thurner, J.Vac. sci technol A, 10, P.3266-3271.1992
- [55] R.Morel, A.Brenac, P.Bayle-Guillemand, C.Portemont, and F.La Rizza. Eur .phys.J.D , 24 P 287 – 290 , 2003
- [56] J.M. Soler et al., J. Phys.: Condens. Mater. 14 (2002) 2745.
- [57] J.L. Martins, N. Troullier, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [58] Victor Manuel Garcia Suarez, Doctoral thesis, Selected Topics on Molecular Electronics, Magnetism and Surface Science, Oviedo (2005)
- [59] Lucas Fernandez-Seivane and Jaime Ferrer, Magnetic anisotropies of late transition metal atomic clusters, Phys. Rev. Lett. 99, 183401 (2007).
- [60] Bansman. J et al. (2005) surf.Sci.Rep.56 189
- [61] Nan Zhang, Takasuke Hayase, Hiroshi Kawamate, and Kojiro Nakao, J. Chem. Phys.Vol.104(10),NA° 10,8 March 1996
- [62] J. P. Wang and H. L. LO, J. Appl. Phys. 75(1994) 7428.
- [63] Purdum H, Montaro PA, Shenoy GK, Morrison. Phys. Rev B 25(7):4412-4417.

Résumé

Résumé :

Nous rapportons une analyse géométrique et magnétique des clusters binaires du Fe_nS dont $n = 1-15$. Elle été réalisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans la première partie, nous avons exposé les éléments de la théorie quantique sur laquelle sont fondées les méthodes de calcul *ab initio*,

La deuxième partie, nous avons présenté le formalisme du code pseudo-potentiel et décrit SIESTA

Finalement, nous avons consacré aux calculs des propriétés magnétique et géométriques des agrégats binaires de sulfure de fer Fe_nS , dont la taille varie de deux à quinze atomes et ceci dans le but de déterminer leurs structures géométriques d'équilibres, de calculer leurs énergies de cohésion et déterminer leurs propriétés magnétiques

Abstract:

We report a geometrical and magnetic analysis binary clusters of Fe_nS of which $N = 1-15$. It summer realized in the framework of the theory of the functional calculus of density (DFT) and the approximation of the gradient generalized (GGA).

In the first part, we exposed the elements of the quantum theory on which are founded the methods of calculation *ab.initio*,

The second part, we introduced the formalism of the pseudo-potential and described code SIESTA

Finally, we devoted to calculations of the properties magnetic and electronic of iron the binary sulphide aggregates Fe_nS , whose size varies from two to fifteen atoms and this with an aim of determining their geometrical structures of equilibrists, to calculate their energies of cohesion and to determine their magnetic properties

الملخص:

تطرقنا في هذه الرسالة إلى دراسة الخصائص المغناطيسية والهندسية للجزيئات الصغيرة الثنائية المركبة من ذرة الكبريت وعدد من ذرات الحديد التي تتراوح بين 1-15 ذرة. الدراسة تمت باستخدام النظرية الوظيفية للكثافة الالكترونية في الجزء الأول تطرقنا إلى عرض الأجزاء الأساسية للنظرية الكمية التي تتأسس عليها برمجة الحساب. وتطور الحسابية لحل معادلات الفيزياء الكمية.

كما قمنا في الجزء الثاني ببرمجة المعطيات في الحاسوب حسب القواعد الأساسية لبرنامج سيستا سواء لذرة الحديد أو لذرة الكبريت مع البيانات الهندسية لكل واحدة منهما.

بينما قمنا في الجزء الأخير بحساب الخصائص الهندسية والمغناطيسية للجزيئات المركبة من كبريتات الحديد بغية الحصول على الصيغة الهندسية المتوازنة وإيجاد خصائصها المغناطيسية وحساب طاقة التماسك لذراتها.