

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOU MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Physique

Spécialité : Nanophysique

Présenté par :

Ahcene AMITOUCHE

Thème

*Effet du dopage par un atome de fer
sur les propriétés structurales et électroniques
des petits agrégats de soufre (FeS_n , $n = 1 - 7$).*

Devant le jury d'examen composé de :

ZIANE	Abdelhamid	Professeur	U. M. M. T. O.	Président
SAAD	Farida	Maître de Conférences B	U. M. M. T. O.	Examineur
CHIKHAOUI	Abdelaziz	Maître de Conférences B	U. M. M. T. O.	Rapporteur

Soutenu publiquement le : 12/07/2018

Résumé

Ce travail porte sur l'étude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des agrégats de soufre dopés par un seul atome de fer FeS_n , ($n=1-7$). Les calculs sont effectués en utilisant le code VASP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle densité électronique. Les équations monoélectroniques de Khon et Sham sont exprimées dans l'approche du pseudopotentiel et les fonctions d'ondes monoélectroniques sont développées sur un base d'ondes planes (PAW). Les interactions d'échange et corrélation sont traitées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé, en utilisant la fonctionnelle PBE [1]. Nous avons commencé notre étude par la construction d'un échantillon de structures géométriques relaxées des agrégats de soufre pur S_n , ensuite nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et électroniques de ces agrégats dopés par un seul atome de fer FeS_n , ($n=1-7$). Nous avons montré que le dopage induit à des modifications notables sur structures géométriques des agrégats hôtes. Nos résultats comparés avec ceux effectués par d'autres auteurs, présentent un accord appréciable.

Mots-clés : *Agrégats, calculs ab-initio, structure électronique, fer, soufre.*

Abstract

This work deals with the ab-initio study of the structural and electronic properties of sulfur clusters doped by a single iron atom FeS_n , ($n = 1-7$). The Calculations were performed with the VASP code, which is based on the theory of the functional electron density. The monoelectronic equations of Khon and Sham are expressed in the pseudopotential approach, and the monoelectronic wave functions are developed on a plane wave basis (PAW). The exchange and correlation interactions are processed with the generalized gradient approximation, using the functional PBE [1]. We began our study by constructing relaxed geometric structures of pure sulfur aggregates S_n , then we interested in the structural and electronic properties of these clusters doped by a single iron atom FeS_n , ($n = 1-7$). We have shown that doping by a single iron atom leads to important modifications on S_n structure. Our results, compared with those performed by other authors, are an good agreement.

Key words : *Clusters, ab-initio study, electronic properties, iron, sulfur.*

*Je dédie ce travail :
à ma mère
à la mémoire de mon père*

Ahcene AMITOUCHE

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je tiens à remercier A.CHIKHAOUI, maître de Conférences à l'UMMTO pour la confiance qu'il m'a accordée, sa disponibilité et ses conseils avisés.

Je remercie Monsieur A.ZIANE, professeur à l'UMMTO d'avoir accepté d'être président du jury.

Je tiens à remercier Madame F.SAAD, maître de Conférences l'UMMTO d'avoir acceptée d'examiner ce travail.

Je remercie mon ami Djafar IABBADEN, pour son soutien et ses encouragements, je lui souhaite la réussite dans son parcours qu'il a choisi à l'étranger. Je remercie tous les membres de ma famille et mes ami(e)s, ainsi que tous mes collègues du LPCQ pour leurs encouragements.

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	ii
Liste des tableaux	iv
1 Théorie de la fonctionnelle de la densité :	2
1.1 Introduction :	2
1.2 Approximations :	2
1.2.1 Bases de la théorie de la fonctionnelle densité :	3
1.3 Les différents niveaux d'approximations de l'énergie d'échange et de corrélation :	6
1.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :	6
1.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :	6
2 Propriétés structurales des agrégats S_n (n=1-7)	8
2.1 Introduction :	8
2.1.1 Test du pseudopotentiel sur les dimères S_2 , Fe_2 , FeS :	8
2.2 Propriétés structurales des agrégats S_n (n=1-7) :	10
2.3 Conclusion	13
3 Étude des agrégats FeS_n (n=1-7) :	14
3.1 Étude structurale	14
3.2 Conclusion concernant l'étude structurale	20
3.3 Propriétés électroniques des agrégats FeS_n (n=1-7) :	21
3.3.1 Énergie de liaison :	21
3.3.2 Différence d'énergie d'ordre 2 ($\Delta_2 E(n)$) :	22
3.3.3 Énergie de fragmentation :	23
3.4 Propriétés chimiques :	24
3.4.1 Affinité électronique adiabatique (AEA) :	24
3.4.2 Énergie de détachement vertical (VDE) :	26
3.5 Conclusion	27
Conclusion générale	29

Table des figures

2.1	<i>Variation de l'énergie totale (eV) en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes pour un agrégat S_2, Fe_2 et FeS.</i>	9
2.2	<i>Énergie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères S_3.</i>	10
2.3	<i>Énergie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères S_4.</i>	11
2.4	<i>Énergie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères S_5.</i>	11
2.5	<i>Énergie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères S_6.</i>	12
2.6	<i>Énergie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères S_7.</i>	12
3.1	<i>Energie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des quatres premiers isomères FeS_2.</i>	15
3.2	<i>Energie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des quatres premiers isomères FeS_3.</i>	16
3.3	<i>Energie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des quatres premiers isomères FeS_4.</i>	17
3.4	<i>Énergie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des quatres premiers isomères FeS_5.</i>	18
3.5	<i>Energie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des quatres premiers isomères FeS_6.</i>	19
3.6	<i>Energie relative ΔE(eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M(μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères FeS_7.</i>	20
3.7	<i>Variation de la distance moyenne S-S(Å) dans les agrégats S_n et FeS_n en fonction de leurs taille $n=2-7$.</i>	21
3.8	<i>Variation de l'énergie de liaison par atome des agrégats S_n et FeS_n en fonction de la taille $n=1-7$.</i>	22
3.9	<i>Différence d'énergie d'ordre 2 $\Delta_2 E$ des agrégats S_n et FeS_n en fonction de la taille $n=1-7$.</i>	23

3.10	<i>Énergies de fragmentation Δ_S et Δ_{Fe} dans les agrégats FeS_n en fonction de la taille $n=1-7$.</i>	23
3.11	<i>Affinité électronique adiabatique des agrégats S_n et FeS_n en fonction de la taille ($n=1-7$).</i>	25
3.12	<i>Énergie de détachement vertical(VDE), des agrégats S_n et FeS_n en fonction de la taille ($n=1-7$).</i>	27

Liste des tableaux

2.1	<i>Longueur de liaison $r(\text{Å})$, énergie de liaison $E_{el}(ev)$, fréquence de vibration $\nu(cm^{-1})$, moment magnétique total $M(\mu B)$ et groupe ponctuel de symétrie des dimères S_2, Fe_2, FeS.</i>	9
2.2	<i>Groupes ponctuels de symétries des agrégats de S_n, obtenus à partir de différents calculs.</i>	13
3.1	<i>Valeurs calculées et comparés aux valeurs expérimentales de l'affinité électronique adiabatique (AEA) des agrégats S_n.</i>	24
3.2	<i>Valeurs calculées et comparés aux valeurs expérimentales de l'affinité électronique adiabatique (AEA) des agrégats FeS_n.</i>	25
3.3	<i>Valeurs calculées et expérimentales de l'énergie de détachement vertical (VDE) des agrégats S_n.</i>	26
3.4	<i>Valeurs calculées et expérimentales de l'énergie de détachement vertical(VDE) des agrégats FeS_n.</i>	27

Introduction

La physique de la matière de basse dimensionnalité est à l'origine de plusieurs applications technologiques actuelles. Du point de vue théorique elle a suscité un développement de programmes informatiques (codes) qui a induit un bouleversement dans beaucoup de disciplines scientifiques et technologiques.

Le calcul des propriétés physiques d'un système à N électrons passe d'abord par la résolution de l'équation de Schrödinger. Aujourd'hui les méthodes ab-initio auto-cohérentes, (Hartree, Hartree Fock, DFT) sont très utilisées dans la résolution approchée de l'équation de Schrödinger. Elles sont l'outil de base pour la détermination des propriétés structurales et électroniques des matériaux. Nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) telle qu'elle est implémentée dans le code de calcul **VASP** (Vienna Ab-initio Simulation Package); ce dernier sera décrit par la suite. Dans notre travail nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et électroniques des petits agrégats de soufre (S), dopés par un élément métallique le fer (Fe). Cela consiste à optimiser d'abord pour chaque agrégat la structure géométrique, puis d'en déduire les propriétés électroniques. L'intérêt de notre choix repose sur le fait que les sulfures des métaux de transition appartiennent à la catégorie des matériaux inorganiques largement utilisée en catalyse et dans divers domaines de l'industrie, notamment pétrolière, pour la desulfuration du pétrole brut. À l'échelle nanométrique ces matériaux ont des applications prometteuses en électronique et en opto-électronique [2]. Nous présenterons, dans le premier chapitre, un aperçu général sur la méthode de calcul utilisée, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Dans le deuxième chapitre nous déterminerons les structures géométriques des agrégats de soufre pur S_n ($n=1-7$). Nous discuterons et nous commenterons chaque isomère optimisé. Le troisième et dernier chapitre sera consacré à l'étude des agrégats FeS_n ($n=1-7$). Nous déterminerons les structures géométriques les plus stables et les propriétés électroniques de ces agrégats et nous comparerons nos résultats avec ceux des expériences et ceux obtenus par d'autres auteurs.

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité :

1.1 Introduction :

L'étude rigoureuse d'un système physique à N noyaux et N électrons, est basée sur la théorie quantique qui a connu un très grand succès au début du XX^e siècle en résolvant l'équation de Schrödinger. Mais les physiciens théoriciens sont rapidement confrontés à l'un des problèmes qui persiste jusqu'à nos jours : le problème de N -corps en interaction fortement corrélés. Ce qui rend la résolution analytique de l'équation de Schrödinger qui décrit le système très difficile, voir impossible. Ce qui a conduit les théoriciens à utiliser des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cependant la solution de cette équation est connue pour les systèmes à un seul électron (hydrogène). (hydrogène).

1.2 Approximations :

La description quantique d'un système physique (particules en interactions, cristal,...) est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire $H\Psi = E\Psi$ tel que ;

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{N-e}, \quad (1.1)$$

avec :

- T_e : Opérateur énergie cinétique des électrons.
- T_N : Opérateur énergie cinétique des noyaux.
- V_{e-e} : interaction répulsive entre électrons.
- V_{N-N} : interaction répulsive entre noyaux.
- V_{e-N} : interaction attractive entre électrons-noyaux.

Approximation de Born-Openheimer :

En partant du principe que les noyaux atomiques sont beaucoup plus lourds que les électrons ($M_{proton} = 1836M_{electron}$), le système peut donc être décrit à partir de son cortège électronique, car

du fait de leur grande différence de masse, les noyaux sont beaucoup plus lents que les électrons. On considère donc que les électrons réagissent instantanément au mouvement des noyaux.

Born et Oppenheimer ont proposé de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux ; ce qui revient à écrire la fonction d'onde totale comme un produit d'une fonction d'onde nucléaire et électronique [3] :

$$\psi(r, R) = \chi(R) * \psi_{el}(r, R),$$

avec $\chi(R)$ la fonction d'onde des noyaux, où R , qui désigne l'ensemble des positions des noyaux, est considéré comme un paramètre. Ainsi, l'hamiltonien du système est réécrit en négligeant l'énergie cinétique des noyaux T_N . Leur énergie totale de répulsion V_{N-N} est alors considérée comme une constante.

$$H = H_e + V_{N-N},$$

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e}.$$

Approximations de Hartree, Hartree-Fock :

Le but de ces approximations est de contourner le problème à N-corps en interaction, en considérant chaque électron individuellement plongé dans le potentiel moyen crée par les N-1 électrons. L'équation de Schrödinger est réduite alors à une équation mono-électronique de telle sorte que la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit de N fonctions d'ondes mono-électroniques dans le cas de l'approximation de Hartree [4]. L'approche Hartree-Fock [5] prend en compte le principe d'exclusion de Pauli entre les électrons. La fonction d'onde totale de l'état fondamental est alors exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater [6] construit à partir des orbitales moléculaires décrivant le comportement individuel des électrons. Ces orbitales sont obtenues numériquement.

1.2.1 Bases de la théorie de la fonctionnelle densité :

Une autre approche du problème à plusieurs électrons, repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'histoire des approches DFT dans l'étude des électrons commence avec les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] (1928), où des considérations statistiques ont été utilisées pour approcher la distribution des électrons. L'approche Thomas et Fermi suppose que la variation du potentiel vu par les électrons est suffisamment lente pour que l'énergie cinétique locale soit égale à celle d'un gaz homogène d'électrons libres avec la même densité vue localement. L'énergie totale du système d'électrons est ensuite exprimée au moyen de la densité à un électron. De nombreuses modifications et améliorations de la théorie de Thomas et Fermi ont été faites par la suite (voir par exemple les discussions dans la référence [9]). Les solutions de l'équation correspondante ont été trouvées pour donner une description approximative de la densité électronique. Elles deviennent exactes dans la limite des hautes densités, mais elles ne sont pas satisfaisantes pour les applications quantitatives à des densités normales. Par exemple, l'énergie d'un dimère en fonction

de la distance inter-atomique n'a pas de minimum, de sorte que les atomes ne soient pas liés. Par conséquent, l'approche de Thomas et Fermi a été considérée comme un modèle simpliste sans importance réelle pour des prédictions quantitatives de l'état atomique, moléculaire ou solide. En 1964, Hohenberg et Kohn [10] ont énoncé deux théorèmes de base établissant formellement la densité à une particule comme un nombre suffisant de variables pour une description d'un état fondamental. Dans ce contexte, le modèle de Thomas et Fermi est considéré comme une approximation d'une théorie exacte, la théorie de la fonctionnelle densité. Les deux théorèmes peuvent être formulés comme suit :

Théorème 1. *soit $n(r)$, la densité à une particule d'un état fondamental non dégénéré d'un système d'électrons interagissant dans un potentiel $V_{ext}(r)$, et soit $n'(r)$ la densité correspondant au potentiel $V'_{ext}(r)$. Alors $n(r) = n'(r)$ implique $V_{ext}(r) = V'_{ext}(r) + C$, C est une constante.*

En d'autres termes, la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental détermine implicitement (à une constante triviale près) le potentiel extérieur du système. Puis, à son tour le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ fixe l'hamiltonien à N corps qui est alors totalement déterminé par la connaissance de $n(r)$. C'est une grande simplification du problème à N corps, puisque la densité à une particule est une fonction à seulement trois variables. Toutes les propriétés de l'état fondamental du système en général et en particulier son énergie, peuvent être considérées comme des fonctionnelles d'une seule fonction qui est la densité à une seule particule $n(r)$. Le théorème 1 est en fait, le théorème "existence" de l'énergie de l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique.

Théorème 2. *L'énergie totale $E[n]$ d'un système à N électrons est minimisée par la densité électronique de l'état fondamental, si les densités n du processus sont soumises aux contraintes $n \geq 0$ et $N[n] \equiv \int d^3r n(r) = N$.*

Ainsi, la détermination de la densité électronique de l'état fondamental et l'énergie totale devient extrêmement simple par rapport au problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à $3N$ dimensions : on fait varier la densité électronique en fonction de trois variables seulement (les trois coordonnées spatiales d'un électron) quel que soit le nombre d'électrons impliqués jusqu'à ce que l'on trouve le minimum de l'énergie totale. La théorie de la fonctionnelle densité est apparue comme un outil extrêmement puissant pour l'analyse d'une grande variété de nombreux systèmes à N corps aussi divers que les atomes, les molécules, les solides, etc . Elle est également à la base de tous les calculs modernes de structure électronique. Dans cette théorie, la résolution de l'équation électronique est donc reformulée en exprimant l'énergie E du système en fonction de la densité électronique. Pour cela, considérant l'équation intégrale ci-dessous :

$$E = \sum_{\sigma_1} \int d^3r_1 \dots \sum_{\sigma_n} \int d^3r_n \psi^* H_{el} \psi. \quad (1.2)$$

$\psi(\sigma_1, r_1 \dots \sigma_n, r_n)$ est la fonction d'onde polyélectronique du système, σ_i et r_i désignent respectivement la composante de spin $[\uparrow\downarrow]$ et le vecteur position de l'électron i . La somme discrète

sur les composantes de spin comprend 2^N termes $\psi^* H_{el} \psi$ et chaque terme comprend $3N$ intégrales d'espace.

La densité électronique totale de l'état fondamental $n(r)$ est obtenue en résolvant les équations de Khon et Sham [11] :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(r) + V_H([n(r)], r) + V_{xc,\sigma}([n_\uparrow(r)], [n_\downarrow(r)])\right] \psi_{n\sigma}(r) = \epsilon_{n\sigma} \psi_{n\sigma}(r), \quad (1.3)$$

où ∇^2 est l'opérateur énergie cinétique de l'électron,

$$V_H([n(r)], r) = \int d^3r' \frac{n(r')}{|r - r'|}, \quad (1.4)$$

est le potentiel de Hartree.

$$V_{xc,\sigma}([n_\uparrow], [n_\downarrow]) = \frac{\delta E_{xc}([n_\uparrow], [n_\downarrow])}{\delta n_\sigma}, \quad (1.5)$$

est le potentiel d'échange et corrélation, E_{xc} est l'énergie d'échange et corrélation correspondante.

$\psi_{n\sigma}(\vec{r})$ sont les spin orbitales introduites par khon et Sham et qui sont soumises à la contrainte :

$$n_\sigma(r) = \sum_n f_{n\sigma} \psi_{n\sigma}(r) \psi_{n\sigma}^*(r), \quad (1.6)$$

$$n(r) = \sum_\sigma n_\sigma(r), \quad (1.7)$$

Où la somme est effectuée sur les N plus bas états occupés ($f_{n\sigma} = 1, \sigma = (\uparrow, \downarrow)$) d'énergies monoélectroniques $\epsilon_{n\sigma}$. Les équations (1.3) à (1.7) doivent être résolues, pour chaque composante de spin, de manière auto-cohérente.

L'énergie totale E de l'état fondamental peut alors, être exprimée comme suit :

$$E = \sum_n \sum_\sigma f_{n\sigma} \int d^3r \psi_{n\sigma}^*(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_{n\sigma}(r) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + E_{xc}([n_\uparrow], [n_\downarrow]) + V_{N-N}. \quad (1.8)$$

Cependant, la résolution des ces équations est conditionnée par la connaissance de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} en fonction de la densité électronique $n(r)$. Il n'existe pas d'expression analytique exacte. Dans la pratique E_{xc} , est seulement paramétrée à différents niveaux d'approximations.

1.3 Les différents niveaux d’approximations de l’énergie d’échange et de corrélation :

1.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Les premières fonctionnelles densités utilisées en pratique, sont basées sur l’approximation de la densité locale [11], dans laquelle l’énergie d’échange et corrélation est approchée par celle d’un gaz homogène d’électrons de même densité $n(r)$

$$E_{xc}^{lda} = \int n(r) \epsilon_{xc}^{hom}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] d^3r. \quad (1.9)$$

L’énergie $\epsilon_{xc}^{hom}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ d’un gaz d’électrons homogène a été calculée pour différentes valeurs de la densité par Ceperly et Alder [12]. Par la suite Perdew et Zunger [13], ont paramétré ces calculs. Cette approximation permet d’obtenir dans de nombreux cas une précision équivalente, ou meilleure, que celle obtenue par l’approximation de Hartree-Fock. Dans les calculs effectués sur les solides, elle est devenue l’approximation standard jusqu’aux années 1980.

Cependant, l’analyse des résultats obtenus permet de noter que pour les solides

- La valeur estimée du gap des isolants et des semi-conducteurs est très imprécise.
- Les énergies de cohésion sont surestimées.

Pour les molécules,

- L’énergie de liaison est sous estimée (1eV/liaison).
- Les longueurs de liaisons sont sous estimées (en particulier pour celles de type Vander Waals).

1.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Les électrons dans les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d’un gaz homogène. Par conséquent la plupart des corrections à la LDA, utilisent l’idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$ à travers son gradient $\nabla n(r)$.

$$E_{xc}^{gga} = \int n(r) e_{xc}^{gga}[n(r), \nabla n(r)] d^3r. \quad (1.10)$$

Pour les calculs $e_{xc}^{gga}[n(r), \nabla n(r)]$ doit être une fonction analytique paramétrée. Globalement, deux procédures sont utilisées. L’une, est empirique et consiste en une interpolation des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple les fonctionnelles Becke88 [14], et PW91 [15], proposées respectivement par Becke en 1988, et par Perdew en 1992. L’autre procédure est basée sur des principes de la mécanique quantique. On peut citer la fonctionnelle PBE [1], proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996. Par rapport à la LDA, ces fonctionnelles améliorent certaines propriétés telles que les énergies de liaisons et les longueurs des liaisons pour les molécules, mais pour les solides, les gaps des isolants et des semi-conducteurs sont toujours sous estimés. Cependant, d’après une étude faite récemment

par Burke [16], sur les perspectives sur la DFT, la fonctionnelle PBE reste une approximation standard pour l'étude des matériaux.

Chapitre 2

Propriétés structurales des agrégats S_n (n=1-7)

2.1 Introduction :

Nous présentons, dans ce chapitre, les propriétés structurales des agrégats S_n . Plusieurs études théoriques [17, 18, 19, 20] et expérimentales [21] ont été effectuées sur ces agrégats. Notre objectif principal est d'obtenir un échantillon d'isomères (trois) pour chaque taille, qui seront utilisées pour générer celles des agrégats FeS_n , qui seront discutées dans le chapitre 3. Nos calculs sont effectués en utilisant le code VASP [22], qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Dans ce code, les équations monoélectroniques de Kohn et Sham sont exprimées dans l'approche du pseudopotentiel et les fonctions d'ondes monoélectroniques sont développées sur une base d'ondes planes PAW (Projected Augmented Wave). Les interactions d'échange et de corrélation sont traitées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé, en utilisant la fonctionnelle PBE. Les calculs sont simulés dans une super-cellule cubique de paramètre $a=20\text{\AA}$, (suffisamment grand pour négliger les interactions entre l'agrégat et ses images). Le processus auto-cohérent est convergé avec une tolérance de 10^{-6} eV, pour l'énergie électronique et une tolérance de 10^{-3} eV/Å, pour les forces atomiques. Il faut d'abord effectuer plusieurs tests du pseudopotentiel sur les dimères S_2 , Fe_2 et FeS (Objet du paragraphe suivant).

2.1.1 Test du pseudopotentiel sur les dimères S_2 , Fe_2 , FeS :

Avant d'entamer les calculs sur les agrégats S_n , nous commençons par optimiser certains paramètres utilisés dans le code VASP. Notamment le paramètre ENCUT qui fixe la taille de la base d'ondes planes utilisée. Pour cela nous étudions la convergence de l'énergie totale des dimères S_2 , Fe_2 , FeS en fonction de ce paramètre. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (2.1). D'autre part la valeur optimale de ce paramètre est obtenue, ainsi que la transférabilité du pseudopotentiel est testée, en comparant les propriétés physiques fondamentales des dimères S_2 ,

Fe_2 , FeS (tableau 2.1) à celles des données expérimentales.

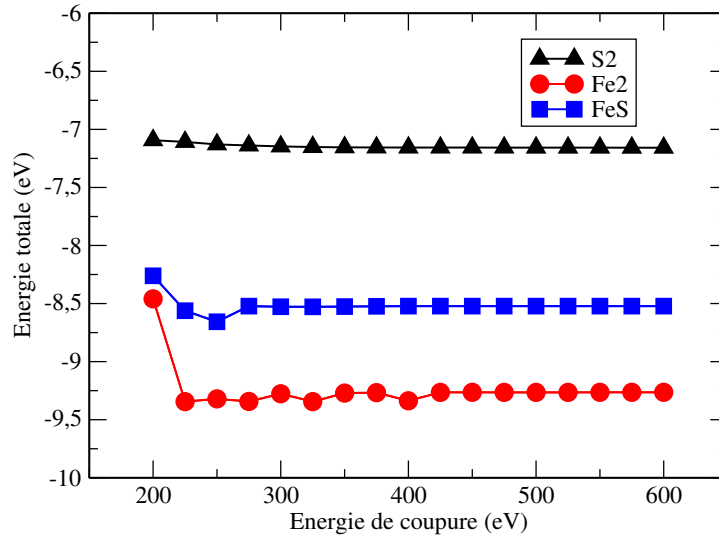


FIGURE 2.1 – Variation de l'énergie totale (eV) en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes pour un agrégat S_2 , Fe_2 et FeS .

Nous observons sur la figure (2.1) qu'à partir de 300 eV l'énergie se stabilise pour S_2 , FeS , alors qu'elle subit de légères fluctuations, jusqu'à 400 eV, pour Fe_2 . Au delà de 400 eV les énergies des trois dimères sont stables.

Pour la suite des calculs nous avons donc choisi pour le paramètre ENCUT la valeur 400 eV. Dans le tableau 2.1 nous présentons les résultats obtenus, avec cette valeur de ENCUT, pour différents propriétés des trois dimères que nous comparons avec celles des données expérimentales qui existe dans la littérature. Dans ce tableau nous observons globalement que nos propriétés calculées sont en assez bon accord avec les données expérimentales.

Dimère	$r(\text{Å})$	$E_{el}(ev)$	$\nu(cm^{-1})$	$M(\mu B)$	symétrie
S_2	1.89	2.62	724.09	2	$D_{\infty h}$
Exp.	1.89 ^a	-	726 ^b	-	-
Fe_2	2.10	2.39	128.13	6	$D_{\infty h}$
Exp.	2.02 ^c	1.15 ^d	299.2 ^e	-	-
FeS	2.09	2.08	524.34	4	$C_{\infty v}$
Exp.	2.04 ^f	-	540 ^g	-	-

^aRef.[23], ^bRef.[24], ^cRef.[25], ^dRef.[26], ^eRef.[27], ^fRef.[28], ^gRef.[29]

Tableau 2.1 – Longueur de liaison $r(\text{Å})$, énergie de liaison $E_{el}(ev)$, fréquence de vibration $\nu(cm^{-1})$, moment magnétique total $M(\mu B)$ et groupe ponctuel de symétrie des dimères S_2 , Fe_2 , FeS .

2.2 Propriétés structurales des agrégats S_n ($n=1-7$) :

Nous présentons ici les structures relativement les plus stables des isomères S_n . La démarche de nos calculs consiste à relaxer différentes configurations géométriques possibles, choisis pour un agrégat de taille n . Les structures obtenues sont prises comme configuration de départs pour déterminer des nouvelles structures plus grandes en ajoutant d'autres atomes S. Nous nous sommes inspirés et comparés nos résultats à d'autres travaux [17, 18, 19, 20]. Les relaxations sont réalisées en plaçant l'agrégat dans une super-cellule cubique d'arrête 20 Å, suffisamment grande et large pour qu'il n'y ait aucune interaction entre l'agrégat et son image. L'énergie électronique totale est convergée avec une tolérance de $10^{-6} eV$. Nous avons relaxé plusieurs isomères pour chaque agrégat S_n avec différents états de spin, cependant nous n'avons présenté dans les figures 2.2 à 2.6 que les trois premiers isomères les plus stables pour ces agrégats. Nous nous sommes limités à présenter trois isomères seulement pour chaque agrégat dans toute la suite de ce chapitre.

Agrégat S_3 :

La structure la plus stable, a une forme triangulaire ouverte (Fig 2.2), de symétrie C_{2v} avec des longueurs de liaisons de 1.92 Å. Le deuxième isomère est un triangle équilatéral de symétrie D_{3h} , et d'énergie relative de $\Delta E = 0.45 eV$. Les deux isomères ont un moment magnétique total nul. Le troisième isomère est un arrangement linéaire de symétrie $C_{\infty v}$, son moment magnétique

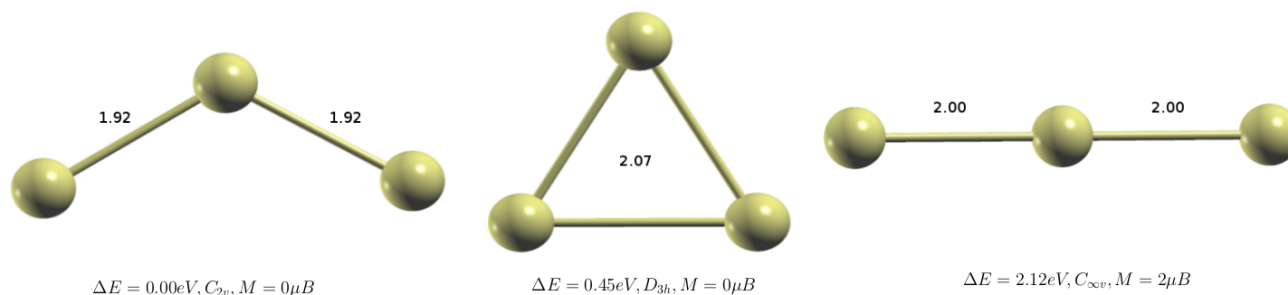


FIGURE 2.2 – Énergie relative ΔE (eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M (μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères S_3 .

total est $M = 2\mu B$. Il est moins stable que les deux premiers isomères avec une énergie relative $\Delta E = 2.12 eV$.

Les résultats sont comparables à ceux qui sont trouvés par Jones et al. [17] (calcul de dynamique moléculaire tout électrons, fonctions d'ondes de types gaussiens). Nos résultats pour les deux premiers isomères sont en très bon accord avec les leurs.

Agrégat S_4 :

La structure la plus stable que nous avons trouvée est de symétrie C_s avec un moment magnétique total $M = 0\mu B$. Le deuxième isomère est de symétrie D_{2h} avec une énergie relative

de 0.05 eV et de moment magnétique total $M = 0\mu B$.

Le troisième est une chaîne ouverte de symétrie C_{2h} avec un moment magnétique total $M = 0\mu B$ (Fig 2.3).

Les résultats sont en accords avec ceux trouvées par R.O Jones et al. [17], mais l'ordre de stabilité diffère.

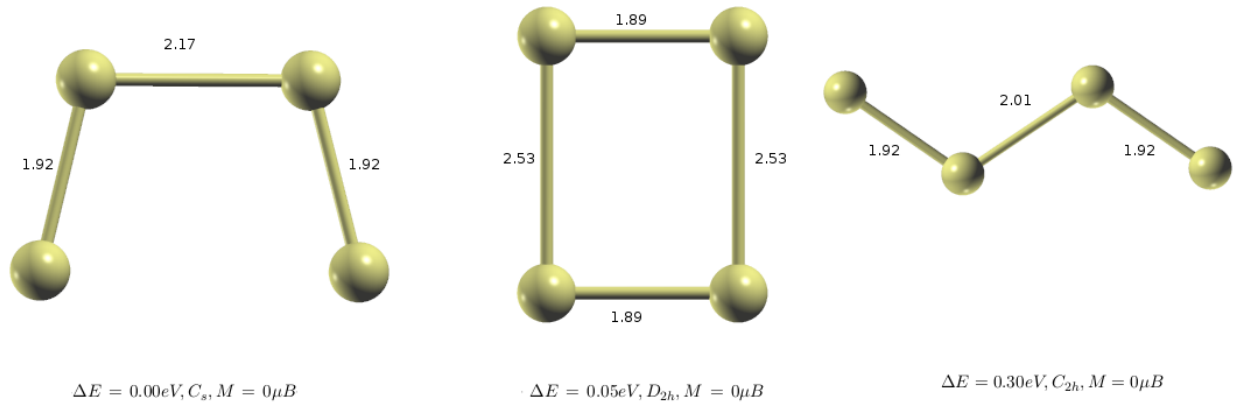


FIGURE 2.3 – Énergie relative ΔE (eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M (μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères S_4 .

Agrégat S_5 :

La première symétrie C_s est la plus stable avec un moment $M = 0\mu B$. La deuxième structure est de symétrie C_2 . Elle est relativement moins stable avec une énergie relative de 0.03 eV. Son moment magnétique total est nul. La troisième structure est une chaîne de symétrie C_2 avec un moment magnétique total $M = 2\mu B$ (Fig 2.4). Les résultats sont en accord parfait avec R.O

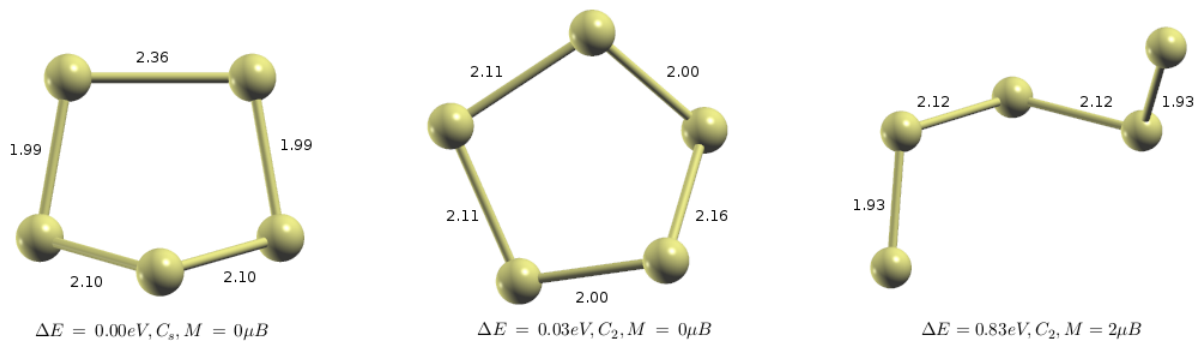


FIGURE 2.4 – Énergie relative ΔE (eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M (μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères S_5 .

Jones et al. [17] (C_2 , singulet, 2.17 Å, 2.06 Å, et 2.21 Å, et C_2 , triplet, 1.98 Å, 2.17 Å). Pour les

deux derniers isomères. Pour la première structure nous avons trouvé la même forme et symétrie C_s . Comme pour R.O Jones [17] c'est toujours l'isomère le plus stable qui a été trouvé.

Agrégat S_6 :

L'isomère le plus stable que nous avons trouvé est de symétrie D_{3d} (Fig 2.5) en accord parfait avec R.O Jones et al. [17] (D_{3d} , 2.12Å). Le deuxième est un ensemble de deux trimères avec une symétrie C_{2v} . Le troisième isomère est constitué de trois dimères de symétrie C_2 très similaire à celui trouvée par R.O Jones (C_2 , état triplet, 2.53 Å) .

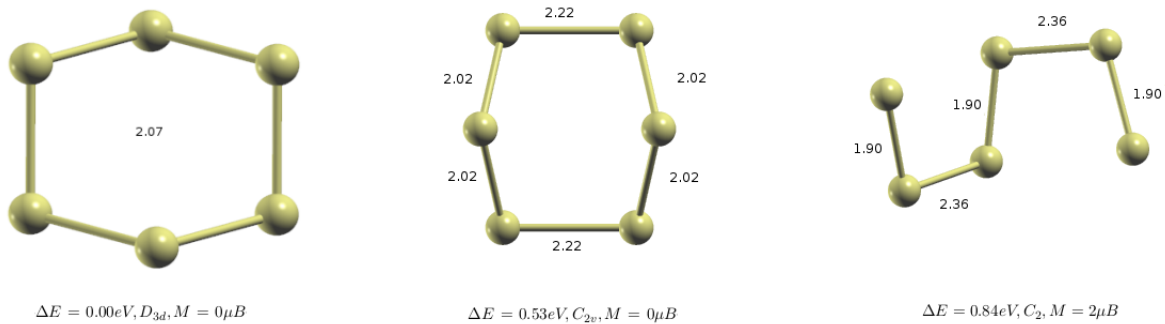


FIGURE 2.5 – Énergie relative ΔE (eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M (μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères S_6 .

Agrégat S_7 :

Cet agrégat (Fig 2.6) est sous la forme d'une chaîne ouverte ou fermée de symétrie C_s , et un moment magnétique total nul. L'agrégat le plus stable est similaire à celui trouver par R.O Jones et al. [17] (C_s).

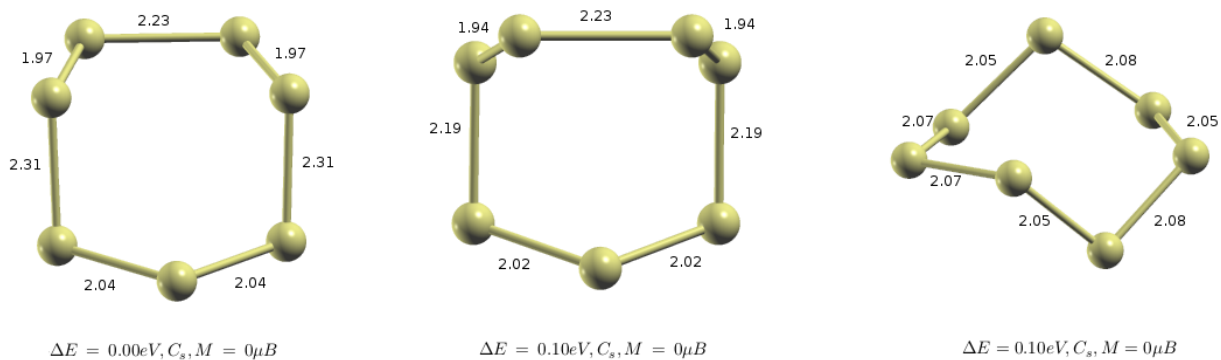


FIGURE 2.6 – Énergie relative ΔE (eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M (μB) et longueurs de liaisons (Å) des trois premiers isomères S_7 .

Le tableau (2.2) résume les symétries des isomères les plus stables pour chaque agrégat S_n trouvé, en les comparant aux autres calculs. Les notations MD/DF et HF, signifient respectivement, dynamique moléculaire/théorie de la fonctionnelle de densité et théorie de Hartree Fock.

Ref.	Méthode	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7
Travail présent	PBE(GGA)	C_{2v}	C_s	C_s	D_{3d}	C_s
[17]	MD/DF(GGA)	C_{2v}	D_{2h}	C_2	D_{3d}	C_s
[18]	MD/DF(LDA)	C_{2v}	D_{2h}	C_2	D_{3d}	C_s
[19]	B3PW91(GGA)	C_{2v}	C_{2v}	C_s	D_{3d}	C_s
[20]	HF	D_{3h}	D_{4h}	D_{5h}	D_{3d}	C_s

Tableau 2.2 – *Groupes ponctuels de symétries des agrégats de S_n , obtenus à partir de différents calculs.*

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables pour les agrégats S_n . Une comparaison à d'autres études effectuées par ailleurs, a montré que les structures sont relativement similaires à l'étude la plus récente, qui est effectuée par R.O Jones et al. [17] surtout pour les agrégats S_3 , S_5 et S_6 . Dans la plupart des cas, les géométries les plus stables en énergies sont celles qui forment plus de liaisons possibles, les structures fermées sont plus stables que celles ouvertes à l'exception des agrégats S_3 et S_4 . La recherche des agrégats S_n devient de plus en plus compliquée pour les structures de grande taille, vu le nombre important des configurations possibles. Nous avons remarqué que le types des fonctions d'ondes et pseudopotentiels choisi jouent un rôle très important dans la détermination des petits agrégats de soufre S_n .

Chapitre 3

Étude des agrégats FeS_n (n=1-7) :

Dans ce chapitre, nous entamons notre étude proprement dite, à savoir celle des agrégats de soufre dopés par un seul atome de fer, dans le but de déterminer leurs structures géométriques et leurs propriétés électroniques. Le fer est un élément métallique électropositif. Il peut induire un transfert de charges vers S important, ce qui peut conduire à des modifications notables sur la structure électronique des petits agrégats de S_n .

L'effet du dopage par un atome de fer sur les propriétés structurales des agrégats de S_n , est discuté à travers leurs stabilités relatives en calculant la différence d'énergie d'ordre 2, et leurs énergies de liaison. Nous allons aussi calculer leurs énergies de fragmentations à travers deux canaux de dissociation. Enfin, nous étudions l'effet du dopage sur l'affinité électronique de ces agrégats.

3.1 Étude structurale

La difficulté rencontrée dans la détermination des structures stables des agrégats FeS_n réside dans la configuration de départ. Le choix des configurations initiales augmente pour les agrégats de grandes tailles.

Les configurations géométriques des agrégats FeS_n , comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre 2, sont donc générées à partir de celles obtenues pour les agrégats de soufre pur, où l'atome de fer est adsorbé différents sites, , compte tenu de la symétrie.

Nous avons aussi généré certaines configurations en associant deux structures (ou plus) de soufre pur. C'est ce procédé que nous avons adopté pour les agrégats FeS_4 , FeS_5 , FeS_6 , et FeS_7 .

Nous avons aussi effectué plusieurs relaxations configurations avec des moments de spins différents. Dans ce qui suit nous présentons pour chaque agrégat des structures relaxées de taille n, les quatre premiers isomères les plus stables.

Agrégat FeS_2 :

La structure la plus stable est de forme papillon de symétrie C_{2v} (et sans liaison entre les atomes de soufre) (Fig 3.1).

Le deuxième isomère est un triangle isocèle de symétrie C_{2v} , où l'atome de fer est adsorbé en position pontée, avec une énergie relative $\Delta E = 0.40$ eV.

Les deux arrangements linéaires où l'atome de fer est adsorbé en position pontée et au position top pour l'autre, la différence de stabilité est très importante.

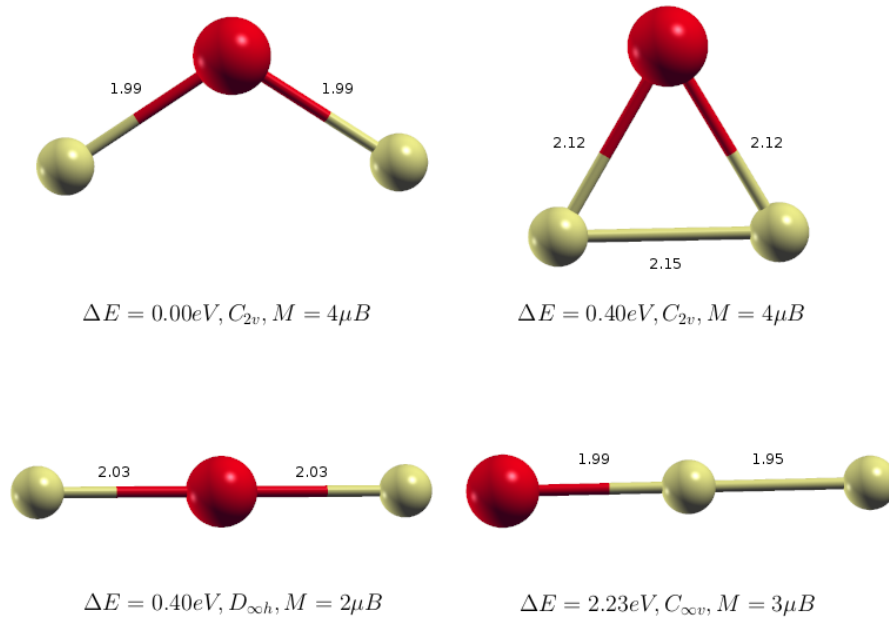


FIGURE 3.1 – *Energie relative ΔE (eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M (μB) et longueurs de liaisons (Å) des quatres premiers isomères FeS_2 .*

Agrégat FeS_3 :

La structure la plus stable (Fig 3.2) est de symétrie C_{2v} et de moment magnétique total $M = 4\mu B$. Elle est obtenue à partir d'un isomère de soufre triangulaire de symétrie C_{2v} , où l'atome de fer est adsorbé sur son site ternaire.

Le deuxième isomère, de symétrie D_{3h} et de moment magnétique total nul est moins stable de 0.53 eV.

Les deux derniers isomères de symétrie C_s et C_{2v} de moments magnétiques totaux égaux $M = 4\mu B$ sont moins stables de 0.58 et 0.97eV respectivement.

Ils sont obtenus à partir de l'isomère de l'agrégat S_3 de symétrie C_{2v} , où l'atome de fer est adsorbé en position pontée par rapport au deux atomes de soufre non liés (dans S_3). Les résultats obtenus sont similaires avec ceux trouvés par Ding et al. avec un calcul DFT-GGA-B3PW91 [30].

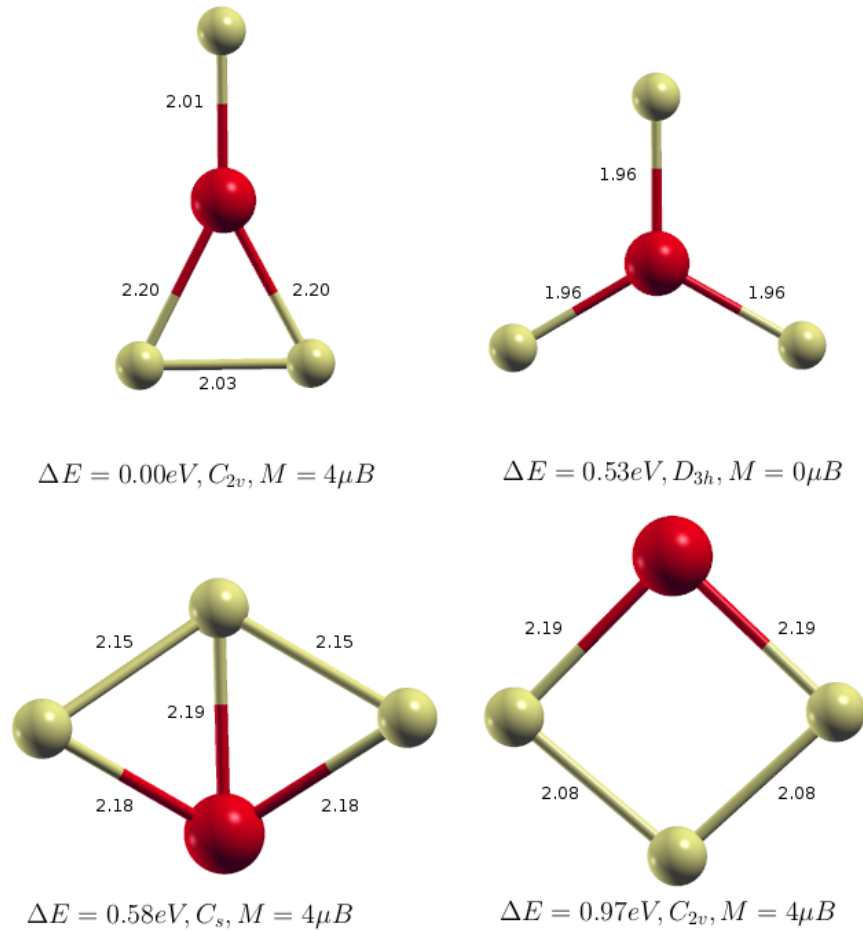


FIGURE 3.2 – *Energie relative ΔE (eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M (μB) et longueurs de liaisons (Å) des quatres premiers isomères FeS_3 .*

Agrégat FeS_4 :

Pour cet agrégat la géométrie du premier isomère est de symétrie C_2 , et de moment magnétique total est égale à $M = 4\mu B$ (Fig 3.3). Elle est obtenue à partir du deuxième isomère de l'agrégat S_4 , l'atome de fer est placé sur l'axe d'ordre 2, en position centrale par rapport à deux atomes de soufre.

La deuxième isomère moins stable de 0.10 eV, a une structure géométrique de symétrie D_{2h} et un état de spin singulet. Il est obtenu à partir de la structure géométrique du premier isomère de l'agrégat S_4 , ou l'atome de fer est placé sur le site hollow de symétrie 4, dans le plans de symétrie horizontal.

Le troisième et quatrième isomères moins stables de 1.41 et 1.71 eV respectivement, sont de symétries C_s et C_{2v} , avec des moments magnétiques totaux égaux de valeur $2\mu B$.

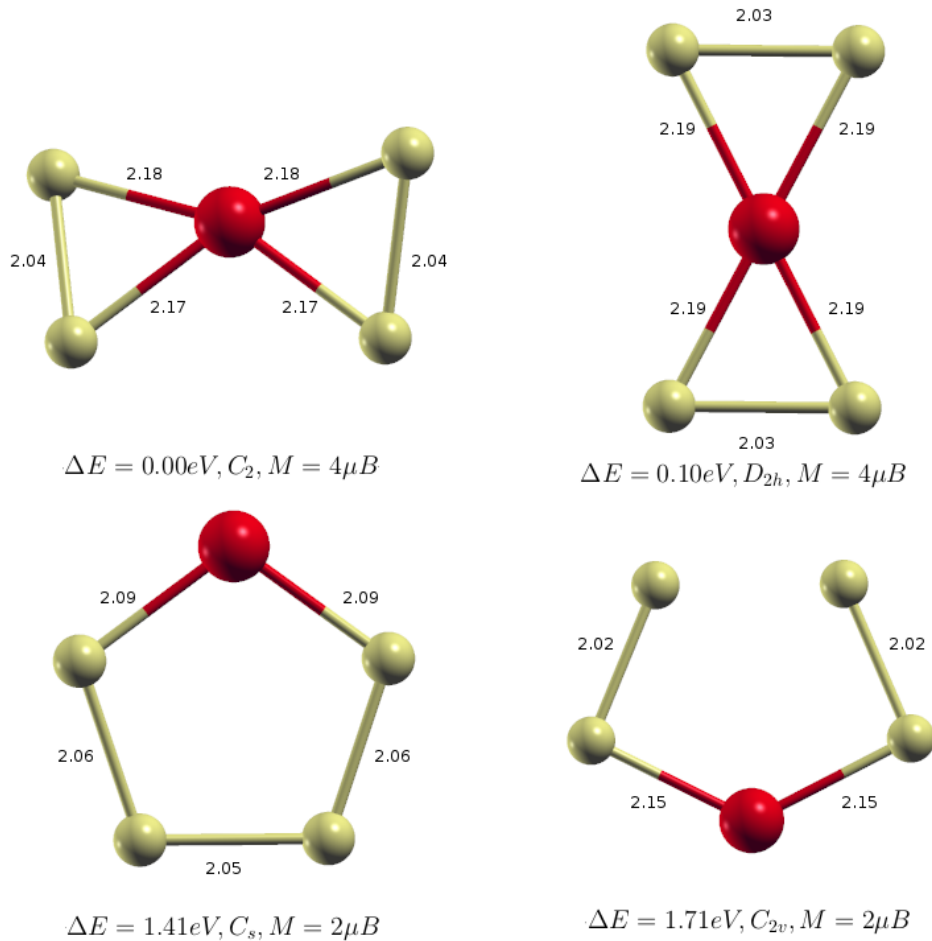


FIGURE 3.3 – *Energie relative* ΔE (eV), *groupe ponctuel de symétrie*, *moment magnétique total* M (μB) et *longueurs de liaisons* (\AA) des quatre premiers isomères FeS_4 .

Agrégat FeS_5 :

La figure (Fig 3.4) montre les quatre isomères les plus stables, le premier est de symétrie C_2 avec un moment de $M = 4\mu B$. Il est construit à la base de l'agrégat de S_3 de symétrie C_{2v} . Le deuxième isomère a une symétrie C_s , avec un moment $M = 4\mu B$, son énergie relative est $\Delta E = 0.12$ eV. Il a la même forme que FeS_4 (C_2) trouvé précédemment, avec un atome de soufre lié à l'atome de fer. Nous remarquons aussi la modification des distances interatomiques.

Le troisième a la symétrie C_2 , et de moment magnétique total $M = 2\mu B$, c'est l'isomère qui a le plus de liaisons possibles, mais il est moins stable avec une différence d'énergie de 0.57 eV. Le quatrième est une chaîne fermée de symétrie C_s , les distances interatomiques entre les atomes de soufre sont plus grandes par rapport aux trois isomères précédents.

Il a une énergie relative $\Delta E = 1.06$ eV, en bon accord les travaux de Ding et al. via un calcul DFT-GGA-B3PW91 [30]. Les résultats montrent un bon accord concernant la symétrie pour le premier isomère. Nous remarquons un désaccord pour le reste des géométries.

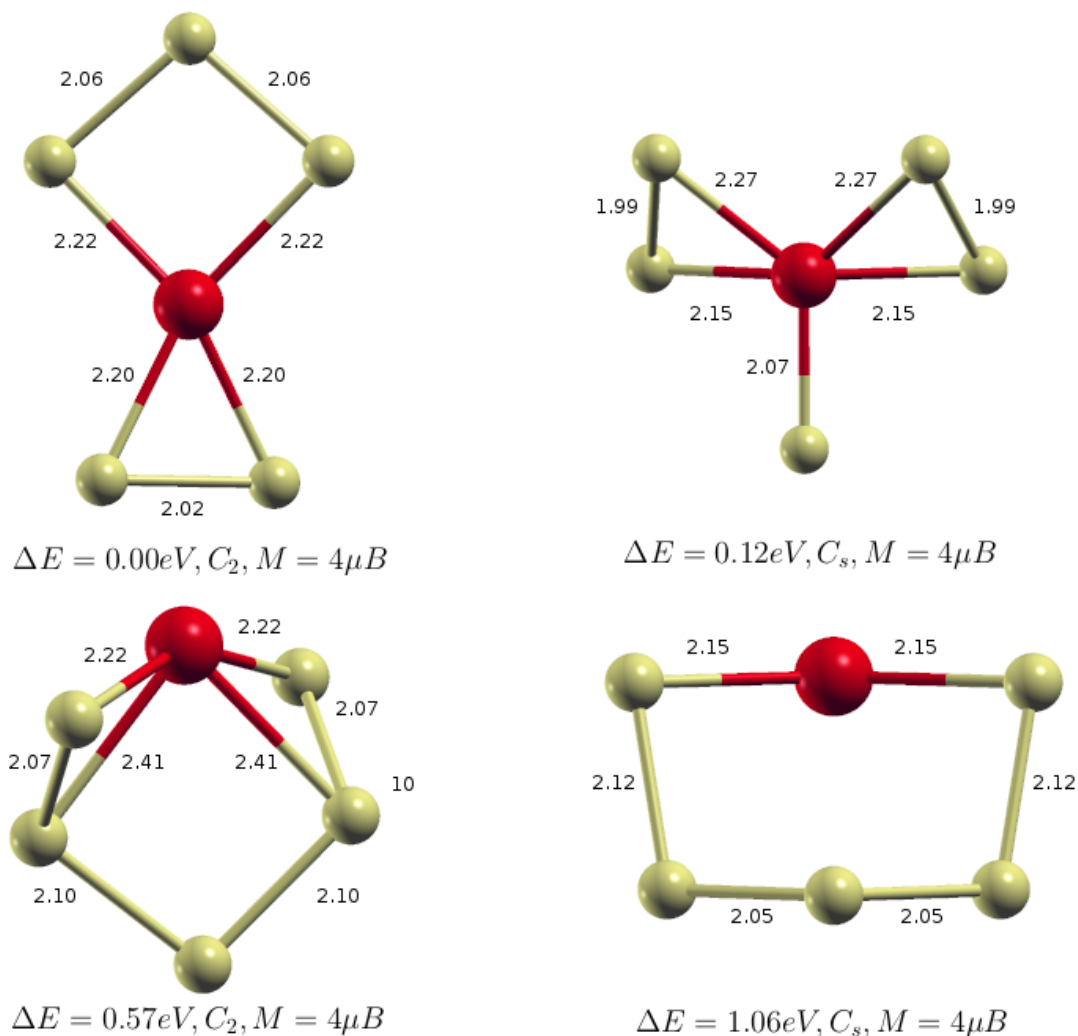


FIGURE 3.4 – Énergie relative ΔE (eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M (μB) et longueurs de liaisons (Å) des quatre premiers isomères FeS_5 .

Agrégat FeS_6 :

L'arrangement atomique de plus basse énergie de cet agrégat (Fig 3.5) est de symétrie C_2 , et de moment magnétique $M = 2\mu B$. Le deuxième a aussi une symétrie C_2 et un moment magnétique $M = 2\mu B$. Il est moins stable par rapport au premier ; son énergie relative est $\Delta E = 0.19$ eV. Le troisième est formé de deux trimères S_3 , différents rassemblés par un atome de fer placé au centre. Celui-ci forme quatre liaisons avec les atomes de soufre. Cet isomère est de symétrie C_s , porte un moment $M = 2\mu B$ et d'énergie relative $\Delta E = 0.47$ eV. Le quatrième est l'isomère qui a le plus de liaisons. L'atome de fer forme six liaisons avec les six atomes de soufre mais il est moins stable ($\Delta E = 0.71$ eV), a une symétrie C_{2v} et porte un moment magnétique $M = 2\mu B$.

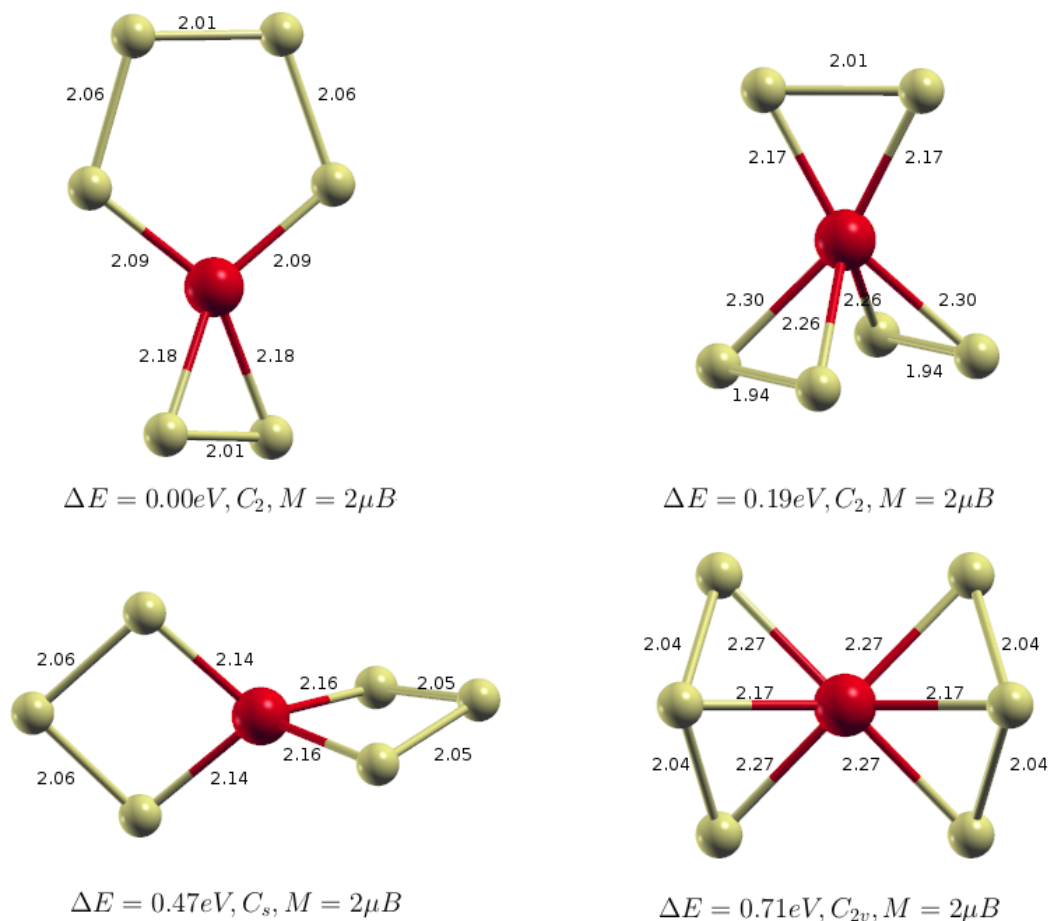


FIGURE 3.5 – *Energie relative ΔE (eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M (μB) et longueurs de liaisons (Å) des quatres premiers isomères FeS_6 .*

Agrégat FeS_7 :

Le premier isomère le plus stable est de symétrie C_{2v} et a un moment magnétique nul formé par un tétramère S_4 et un trimère S_3 liés par l'atome Fe au centre, les distances interatomiques entre les atomes de S sont modifiées par la présence de l'atome Fe. Les trois autres isomères sont tous de symétrie C_s . Le deuxième porte un moment magnétique $M = 2\mu B$, d'une énergie relative $\Delta E = 0.58$ eV.

Le troisième isomère a un moment magnétique $M = 4\mu B$, il a tendance à converger vers l'isomère précédent, les distances interatomiques sont plus élargies que celle du troisième; il est moins stable avec une énergie relative $\Delta E = 0.71$ eV. Pour le quatrième, il a un moment magnétique $M = 2\mu B$, et d'énergie relative $\Delta E = 0.91$ eV.

La figure (3.7) montre l'effet de dopage sur les variations des distances moyennes S-S dans les agrégats FeS_n comparés à ceux des agrégats purs de soufre. La distance moyenne des agrégats S_n , augmente en fonction de la taille. L'effet du dopage induit des relaxations significatives sur les structures de tailles $n=3,4,6,7$. Pas de variation pour $n=5$, cependant les faibles variations des

distances moyennes ne signifie pas une modification négligeable de structure.

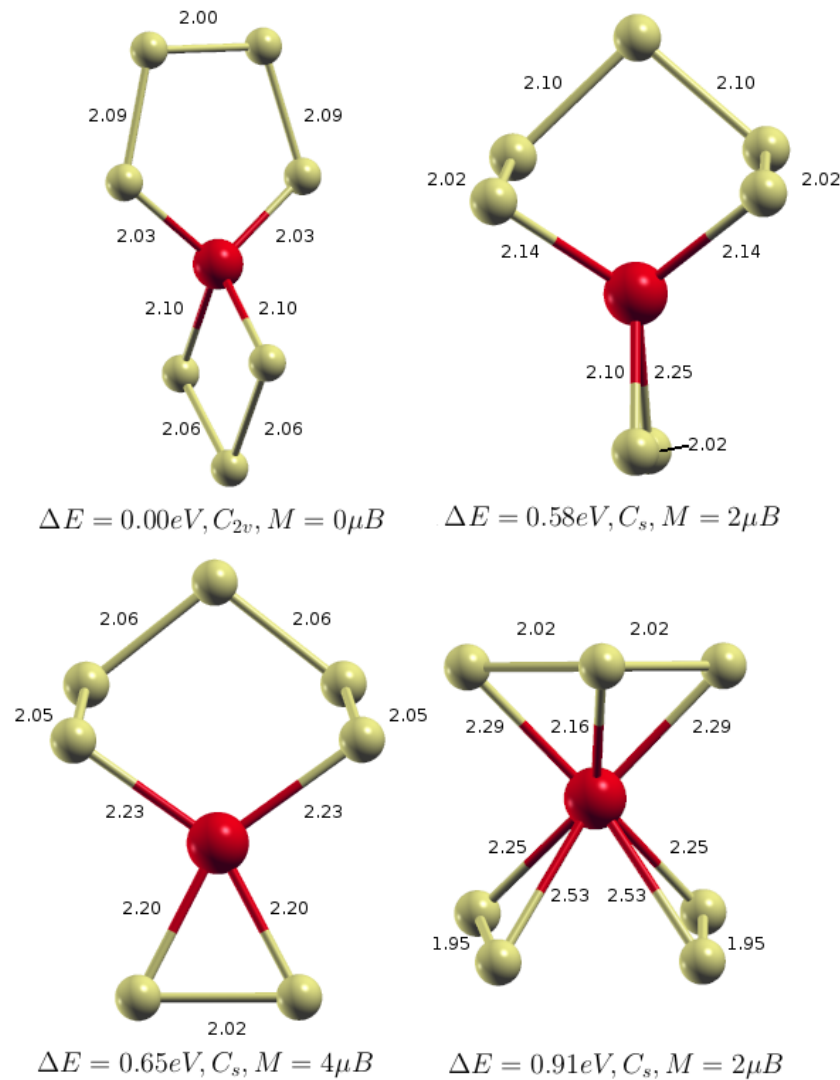


FIGURE 3.6 – *Energie relative ΔE (eV), groupe ponctuel de symétrie, moment magnétique total M (μB) et longueurs de liaisons (\AA) des trois premiers isomères FeS_7 .*

3.2 Conclusion concernant l'étude structurale

Nous avons présenté les quatre premiers isomères les plus stables des agrégats FeS_n que nous avons construit au cours de l'étude précédente. Nous avons comparé nos résultats à ceux qui sont effectués par Ding et al. avec un calcul DFT-GGA-B3PW91 [30]. Ils montrent une compatibilité relativement bonne pour quelques isomères de FeS_2 , FeS_3 , FeS_4 et FeS_6 .

L'étude structurale des agrégats FeS_n montre que l'atome de Fe est adsorbé au centre des agrégats S_n pour former des liens pentagonaux avec le maximum de liaisons. Nous avons montré que

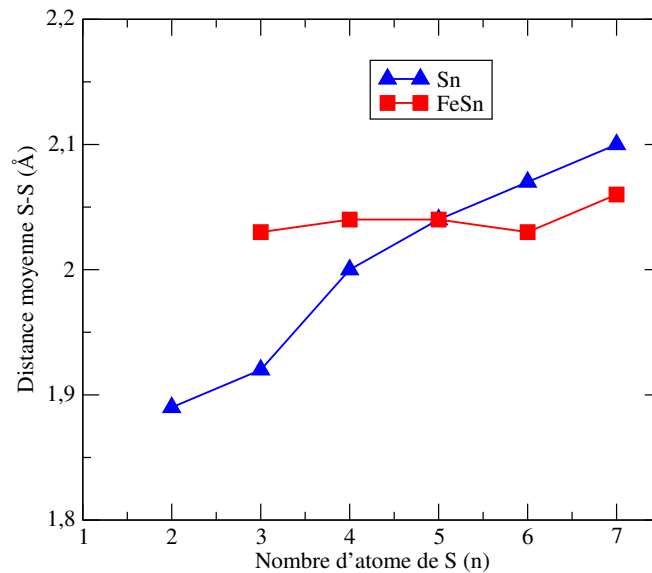


FIGURE 3.7 – Variation de la distance moyenne $S-S(\text{Å})$ dans les agrégats S_n et FeS_n en fonction de leurs taille $n=2-7$.

la présence de l'atome de fer induit des modifications très remarquables sur les structures des agrégats de soufre pur, par la modification des liaisons chimique, et des distances interatomiques.

3.3 Propriétés électroniques des agrégats FeS_n ($n=1-7$) :

Dans cette partie nous allons discuter l'évolution de quelques propriétés électroniques des agrégats FeS_n en fonction de leurs tailles ainsi que l'effet de l'adsorption de l'atome de fer sur ces derniers.

3.3.1 Énergie de liaison :

Cette propriété électronique est très importante. Elle nous renseigne sur la stabilité de des agrégats FeS_n . Elle est définie par les relations suivantes [31] :

$$E_l(S_n) = nE(S) - E(S_n). \quad (3.1)$$

$$E_l(FeS_n) = nE(S) + E(Fe) - E(FeS_n). \quad (3.2)$$

Les variations des deux grandeurs en fonction de la taille des agrégats sont illustrées sur la figure (3.8).

Nous remarquons une augmentation de l'énergies de liaison jusqu'à $n=6$ atomes pour les deux types d'agrégats. Pour les agrégats FeS_n , cette augmentation a tendance à être modérée pour se stabiliser autour de 3.5 eV à partir de $n=5$. Cela est dû au fait que l'effet du dopage par

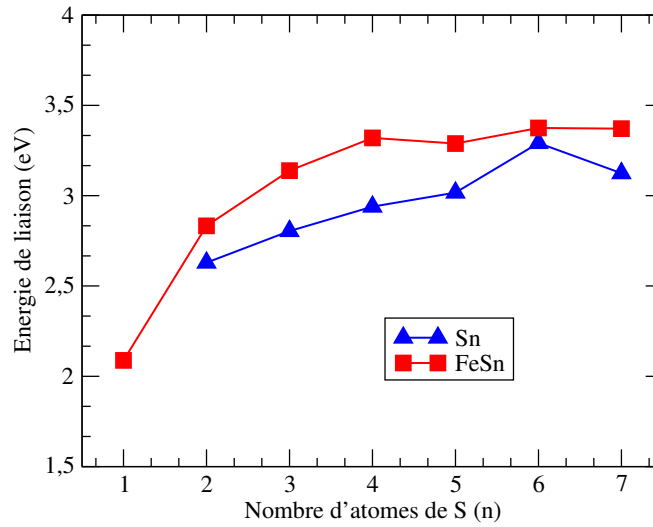


FIGURE 3.8 – Variation de l'énergie de liaison par atome des agrégats S_n et FeS_n en fonction de la taille $n=1-7$.

l'atome de Fe est atténué moyennement par l'augmentation des atomes S. C'est-à-dire que pour les agrégats de taille supérieure à $n=5$, l'effet du dopage devient de plus en plus localisé autour des sites d'adsorption avec des relaxations également localisées et qui n'affectent que très peu le reste de l'agrégat . En revanche l'adsorption de l'atome de fer augmente l'énergie de liaison des agrégats ce qui renforce leur stabilité.

3.3.2 Différence d'énergie d'ordre 2 ($\Delta_2 E(n)$) :

Une autre propriété électronique qui renseigne sur la stabilité des agrégats est la différence d'énergie d'ordre 2 ($\Delta_2 E(n)$). Elle reflète la stabilité relative des agrégats de tailles n par rapport à celle des plus proches voisins de tailles $n-1$ et $n+1$. Elle est définie par la relation suivante [32] :

$$\Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n). \quad (3.3)$$

L'évolution de cette grandeur en fonction de la taille n , est représentée sur la figure (3.9) pour les deux types d'agrégats purs et dopés :

Pour les agrégats S_n , la différence d'énergie d'ordre 2 présente deux pics importants à $n=2$ et $n=6$, qui reflète la grande stabilité des deux agrégats correspondants, et un pic moins important à $n=4$. Nous observons que l'agrégat S_5 est relativement moins stable. Pour les agrégats dopés FeS_n , la courbe de $\Delta_2 E(n)$ affiche des oscillations avec un pic important pour $n=4$. Ce qui indique la grande stabilité de l'agrégat correspondant (FeS_4 de symétrie C_2). Dans celle-ci l'atome de fer est positionné au centre de l'agrégat, et la formation des quatre liaisons entre l'atome de fer et les quatre atomes de soufre, avec la symétrie C_2 . Ceci induit une grande stabilité pour cet agrégat par rapport à ces voisins.

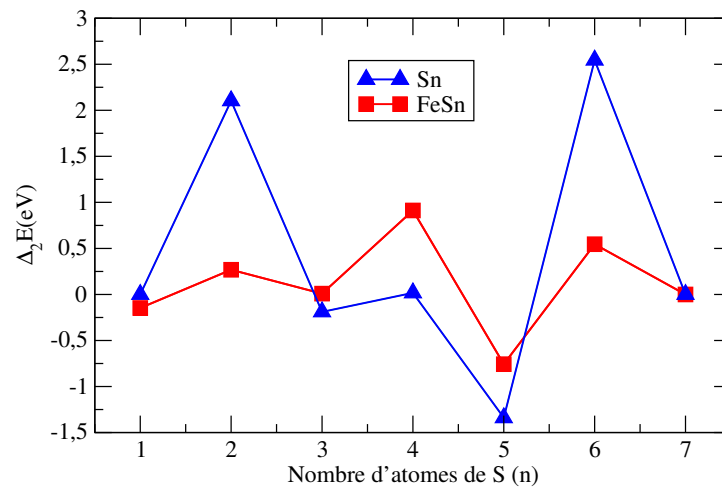


FIGURE 3.9 – Différence d'énergie d'ordre 2 $\Delta_2 E$ des agrégats S_n et FeS_n en fonction de la taille $n=1-7$.

3.3.3 Energie de fragmentation :

L'énergie de fragmentation reflète la stabilité relative d'un agrégat en considérant deux canaux de dissociation atomiques dans les agrégats FeS_n . Ceci se traduit par l'arrachement d'un atome de soufre (Δ_S) d'une part, et de l'atome de fer (Δ_{Fe}) d'autre part. Ces deux énergies sont représentées sur la figure (3.10) et sont données par les relations suivantes [32] :

$$\Delta_{Fe}[FeS_n] = E[S_n] + E[Fe] - 2E[FeS_n] \quad (3.4)$$

$$\Delta_S[FeS_n] = E[FeS_{n-1}] + E[S] - E[FeS_n] \quad (3.5)$$

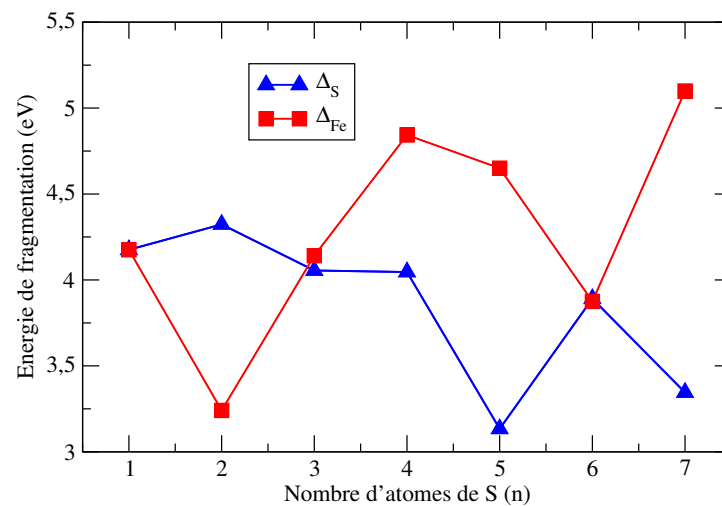


FIGURE 3.10 – Énergies de fragmentation Δ_S et Δ_{Fe} dans les agrégats FeS_n en fonction de la taille $n=1-7$.

Les calculs sont effectués sur les agrégats FeS_n , c'est une autre formulation pour étudier la stabilité, pour $n=1$ (dimère FeS). L'énergie nécessaire pour dissocier cette molécule est environs de 4.2 eV. L'agrégat FeS_2 fait l'exception puisque il est beaucoup plus facile d'arracher l'atome de fer qu'un atome de soufre contrairement aux autres agrégats (FeS_4 , FeS_5 , FeS_7).

3.4 Propriétés chimiques :

L'étude des propriétés chimiques des agrégats de soufre pur S_n , et dopés FeS_n , a pour objectif de déterminer la stabilité à l'état anionique. Cela passe par la mesure de deux propriétés, à savoir l'affinité électronique adiabatique (AEA : Adiabatic Electron Affinity, en anglais), et par la mesure de l'énergie de détachement verticale (VDE : Vertical Detachment Energy, en anglais) [33]. Ces paramètres mesurent la stabilité des agrégats lors des processus chimiques. La VDE n'est pas définie que si l'agrégat à l'état anionique est plus stable que son correspondant neutre.

3.4.1 Affinité électronique adiabatique (AEA) :

L'affinité électronique adiabatique (AEA) fournit une approche de l'affinité électronique. Elle est pour cela définie comme étant égale à la différence entre l'énergie électronique d'une structure à l'état neutre et celle de la structure à l'état anionique, chacune étant optimisée.

$$AEA = E_{(Geom.Optim.Neutre)}^{(0)} - E_{(Geom.Optim.Anion)}^{(-)} \quad (3.6)$$

Le tableau (3.1) donne les valeurs des affinités électroniques adiabatiques des premiers agrégats les plus stables de soufre pur S_n que nous avons déterminé. Cependant, il existe seulement trois valeurs expérimentales pour ces agrégats, ces valeurs sont déterminées par S.Hunsicker et al. [21].

Agrégats	AEA (eV)	
	Cal.	Exp ^a .
S	2.22	-
S_2	1.49	-
S_3	2.30	2.50
S_4	2.21	2.38
S_5	2.02	-
S_6	1.19	1.68
S_7	1.81	-

^aRef.[21].

Tableau 3.1 – Valeurs calculées et comparés aux valeurs expérimentales de l'affinité électronique adiabatique (AEA) des agrégats S_n .

Le tableau (3.2) indique les valeurs de l’affinité électronique adiabatique des agrégats de soufre dopés par l’atome de fer FeS_n . Nos résultats sont comparés aux résultats expérimentaux de trois différents auteurs.

Agrégats	AEA (eV)			
	Cal.	Exp.		
		a	b	c
FeS	1.81	-	-	1.76 ± 0.10
FeS_2	2.61	3.28 ± 0.14	3.22 ± 0.09	3.28 ± 0.14
FeS_3	2.46	2.64 ± 0.08	2.89 ± 0.08	1.57 ± 0.16
FeS_4	2.65	2.95 ± 0.33	3.12 ± 0.08	-
FeS_5	2.44	2.99 ± 0.29	3.26 ± 0.10	-
FeS_6	2.70	3.21 ± 0.22	3.52 ± 0.02	-
FeS_7	2.39	-	-	-

^aRef.[34], ^bRef.[29], ^cRef.[35]

Tableau 3.2 – Valeurs calculées et comparés aux valeurs expérimentales de l’affinité électronique adiabatique (AEA) des agrégats FeS_n .

Les valeurs expérimentales représentées sur la figure(3.11) sont relatives aux références [21] et [34]. Elle présente les affinités électroniques adiabatiques des agrégats S_n et les agrégats FeS_n . La figure montre un comportement oscillatoire, puisque l’affinité électronique adiabatique AEA, dépend de la stabilité de l’agrégat considéré. Les valeurs de AEA des agrégats FeS_n sont supérieures à celle du soufre pur S_n sauf pour $n=1$ (dimère FeS). Les résultats sont en bon accord avec

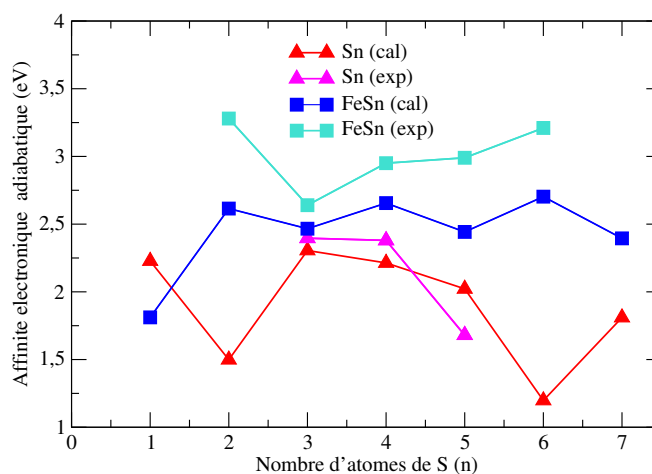


FIGURE 3.11 – Affinité électronique adiabatique des agrégats S_n et FeS_n en fonction de la taille ($n=1-7$).

l’expérience pour les agrégats de taille $n=3,4,5,6$ avec des écarts d’énergie qui ne dépassent pas les

0.55 eV. L'évolution de AEA ne dépend pas essentiellement de la taille des agrégats, mais plutôt de la stabilité de chaque agrégat à l'état neutre. La stabilité de l'agrégat à l'état anionique est proportionnelle à celle-ci à l'état neutre.

3.4.2 Énergie de détachement vertical (VDE) :

La VDE est définie comme étant la différence entre les énergies électroniques des états neutres et anioniques, les deux géométries étant optimisées à l'état anionique :

$$VDE = E_{(Geom.Optim.Anion)}^{(0)} - E_{(Geom.Optim.Anion)}^{(-)} \quad (3.7)$$

De part leurs définitions, la VDE est en général légèrement plus grande en valeur absolue que l'AEA. Comme nous l'avons indiqué la différence entre ces deux valeurs s'explique simplement par le fait que, dans le calcul de AEA, la structure géométrique à l'état neutre et celle à l'état anionique sont relaxées séparément.

Cependant, le calcul de VDE nécessite la réduction (gain d'électron) de l'isomère, dont la géométrie est relaxée à l'état neutre. On obtient ainsi un anion dont la structure est fixée lors du calcul de l'énergie électronique dans celle du neutre.

Les tableaux (3.3) et (3.4) présentent les valeurs de l'énergie de détachement vertical VDE déterminées, pour les agrégats S_n et FeS_n respectivement, avec les valeurs expérimentales.

Les valeurs expérimentales de VDE représentées sur la figure (3.12), sont prises des références [21] et [34]. Les variations de VDE suit celles de AEA. Pour les agrégats S_n , nous avons un accord parfait pour les tailles $n=3,4$ et 5. Les valeurs de VDE pour les agrégats FeS_n , montrent une différence relativement faible avec l'expérience.

Tout comme AEA, VDE dépend de la stabilité des agrégats à l'état neutre.

Agrégats	VDE(eV)	
	Cal.	Exp ^a .
S	2.22	-
S_2	1.49	1.84 ±0.05
S_3	2.44	2.50 ±0.05
S_4	2.35	2.42 ±0.05
S_5	2.92	2.97 ±0.03
S_6	1.47	2.62 ±0.1
S_7	2.75	3.38 ±0.05

^aRef.[21].

Tableau 3.3 – Valeurs calculées et expérimentales de l'énergie de détachement vertical (VDE) des agrégats S_n .

Agrégats	VDE (eV)			
	Cal.	Exp.		
		a	b	c
FeS	1.73	-	-	2.04 ± 0.09
FeS_2	2.61	3.34 ± 0.10	3.30 ± 0.09	3.50 ± 0.06
FeS_3	2.48	2.80 ± 0.12	2.89 ± 0.08	2.00 ± 0.10
FeS_4	2.71	2.22 ± 0.08	3.12 ± 0.08	-
FeS_5	2.57	3.30 ± 0.12	3.26 ± 0.10	-
FeS_6	3.05	3.70 ± 0.15	3.52 ± 0.02	-
FeS_7	2.39	-	-	-

^aRef.[34].; ^bRef.[29]; ^cRef.[35]

Tableau 3.4 – Valeurs calculées et expérimentales de l'énergie de détachement vertical(VDE) des agrégats FeS_n .

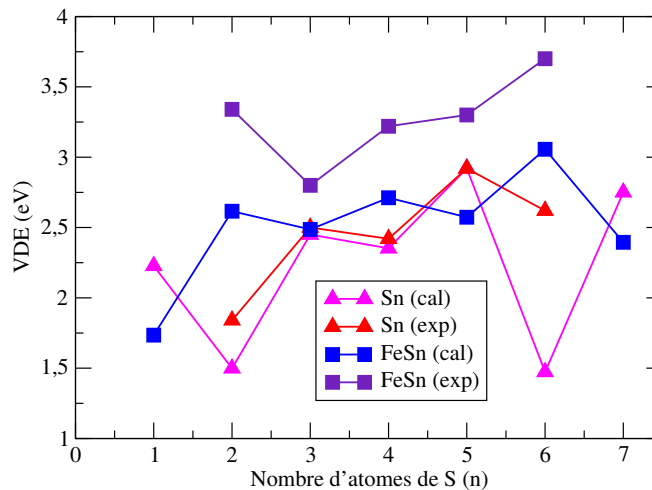


FIGURE 3.12 – Énergie de détachement vertical(VDE), des agrégats S_n et FeS_n en fonction de la taille ($n=1-7$).

3.5 Conclusion

Nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables en énergie des agrégats FeS_n ($n=1-7$). Nous avons montré que le dopage par un seul atome de fer, peut induire des modifications importantes sur les structures géométriques des agrégats de soufre pur S_n . Nous avons montré que l'atome Fe tend à s'adsorber au centre des agrégats S_n , pour former le maximum de liaisons. Les agrégats les plus stables sont ceux qui forment le maximum de liaisons possible avec l'atome de fer, c'est le cas de FeS_4 et FeS_5 . Cette règle n'est pas générale car la stabilité dépend aussi de la symétrie, comme dans la cas de FeS_6 et FeS_7 . L'agrégat FeS_2 fait quelque peu l'exception ; cela est expliqué par le transfert de charges Fe-S. Autrement dit la stabilité peut dépendre aussi de la configuration qui permet un transfert de charges de Fe vers S, ou de S vers

Fe. Ensuite nous avons déterminé quelques propriétés électroniques comme l'énergie de liaison, la différence d'énergie d'ordre 2 et l'énergie de fragmentation. Nous avons essayé de comprendre comment ces propriétés changent avec le dopage par l'atome de fer. Nous avons confirmé les résultats de l'étude structurale. Nous nous sommes intéressés par la suite à la stabilité au cours des processus chimiques, en calculant l'affinité électronique adiabatique AEA, et l'énergie de détachement verticale VDE. Nous avons montré que les variations de ces deux grandeurs suivent la stabilité à l'état neutre. Afin de donner plus de crédibilité à notre étude, nous avons présenté quelques résultats expérimentaux, ces derniers montrent une comptabilité relativement bonne avec nos résultats.

Conclusion générale

L'intérêt technologique et industriel important des agrégats de fer-soufre, et la présence naturelle de ces agrégats dans les systèmes biologiques, attire l'attention et en fait un thème de recherche très fascinant. Dans le but de développer quelques applications, et résoudre quelques problèmes de la vie quotidienne. La connaissance approfondie à l'échelle nanométrique des propriétés de ces nanoparticules s'impose.

Nous avons effectué des calculs *ab-initio* des propriétés structurales et électroniques des agrégats FeS_n ($n=1-7$), dans le but d'étudier l'impact de dopage par un atome de fer sur les agrégats de soufre pur. Nous avons utilisé un code de calcul relativement fiable (VASP). C'est un code *ab-initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans sa version pseudopotentiel où les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes.

Nous avons scindé notre travail en deux parties principale. Nous avons en premier lieu déterminé les structures géométriques des agrégats de soufre pur S_n ($n=7$), après avoir fixé quelques paramètres importants, en effectuant plusieurs tests sur des dimères S_2, Fe_2 et FeS . L'étude géométrique des agrégats de soufre pur S_n , montre que les structures les plus stables sont celles qui forment plus de liaisons possibles, et les structures fermées sont plus stables que celles ouvertes. Nous avons consacré la plus grande partie de notre travail à l'étude des agrégats FeS_n ($n=1-7$) pour lesquels nous avons déterminé les structures géométriques. Nous avons montré que le dopage par l'atome de fer induit des modifications notables sur les structures géométriques des agrégats S_n . Nous avons remarqué que l'atome de fer s'adsorbe au centre des agrégats de soufre pur, et la stabilité des agrégats FeS_n dépend du transfert de charges, le nombre de liaison avec l'atome de fer, et de la symétrie. Ensuite, nous nous sommes intéressés au calcul des propriétés électroniques, telle que l'énergie de liaison. Nous avons montré que cette dernière est renforcée par le dopage avec l'atome de fer, mais elle est atténuée en augmentant le nombre d'atomes de soufre. L'effet de dopage devient de plus en plus localisé. Nous avons calculé la différence d'énergie d'ordre 2, et l'énergie de fragmentation, dans le but d'étudier la stabilité d'un agrégat à travers différents canaux de dissociation, et étudier la stabilité d'un agrégats par rapport à ces proches voisins. Nous avons constaté qu'il est plus difficile d'arracher un atome de fer qu'un atome de soufre, pour les agrégats les plus stables.

L'étude de la stabilité au cours des processus chimiques, est étudiée en calculant deux grandeurs telle que l'affinité électronique adiabatique AEA, et l'énergie de détachement verticale VDE. L'évolution de ces deux grandeurs dépend de la stabilité à l'état neutre. Les résultats montrent un accord relativement satisfaisant avec les travaux expérimentaux.

Bibliographie

- [1] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [2] C.-H. Lai, M.-Y. Lu, and L.-J. Chen, “Metal sulfide nanostructures : synthesis, properties and applications in energy conversion and storage,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 1, pp. 19–30, 2012.
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [4] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, pp. 111–132, Cambridge University Press, 1928.
- [5] “N,” *Journal of Physics*, vol. 61, pp. 126–148.
- [6] J. C. Slater, “A simplification of the hartree-fock method,” *Physical Review*, vol. 81, no. 3, p. 385, 1951.
- [7] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542–548, Cambridge University Press, 1927.
- [8] “Méthode statistique pour déterminer certaines propriétés de l’atome et leur application à la théorie du système périodique des éléments,” *Journal of Physics*, vol. 48, pp. 73–79.
- [9] J.-L. Calais, “Density-functional theory of atoms and molecules. rg parr and w. yang, oxford university press, new york, oxford, 1989. ix+ 333 pp. price£ 45.00,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 47, no. 1, pp. 101–101, 1993.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, “Phys rev b 136 : 864. doi : 10.1103/physrev. 136,” *B864*, 1964.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [12] D. M. Ceperley and B. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.
- [14] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Physical review A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988.

- [15] J. P. Perdew, “Jp perdew, ja chevary, sh vosko, ka jackson, mr pederson, dj singh, and c. fiolhais, phys. rev. b 46, 6671 (1992).,” *Phys. rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [16] K. Burke, “Perspective on density functional theory,” *The Journal of chemical physics*, vol. 136, no. 15, p. 150901, 2012.
- [17] R. Jones and P. Ballone, “Density functional and monte carlo studies of sulfur. i. structure and bonding in s n rings and chains (n= 2–18),” *The Journal of chemical physics*, vol. 118, no. 20, pp. 9257–9265, 2003.
- [18] M. Springborg and R. Jones, “Sulfur and selenium helices : structure and electronic properties,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, no. 4, pp. 2652–2658, 1988.
- [19] Y. Jin, G. Maroulis, X. Kuang, L. Ding, C. Lu, J. Wang, J. Lv, C. Zhang, and M. Ju, “Geometries, stabilities and fragmental channels of neutral and charged sulfur clusters : S n q (n= 3–20, q= 0,±1),” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 20, pp. 13590–13597, 2015.
- [20] K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, and J. S. Binkley, “Structures and stabilities of sulfur clusters,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, no. 8, pp. 5862–5874, 1990.
- [21] S. Hunsicker, R. O. Jones, and G. Ganteför, “Rings and chains in sulfur cluster anions s- to s9- : Theory (simulated annealing) and experiment (photoelectron detachment),” *The Journal of chemical physics*, vol. 102, no. 15, pp. 5917–5936, 1995.
- [22] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Physical review B*, vol. 54, no. 16, p. 11169, 1996.
- [23] K.-P. Huber, *Molecular spectra and molecular structure : IV. Constants of diatomic molecules*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [24] J. Kerr, “Kp huber and g. herzberg, molecular spectra and molecular structure : Iv constants of diatomic molecules : Von nostrand—reinhold, new york, 1979, pp. 716, price£ 20.65,” 1982.
- [25] H. Purdum, P. Montano, G. Shenoy, and T. Morrison, “Extended-x-ray-absorption-fine-structure study of small fe molecules isolated in solid neon,” *Physical Review B*, vol. 25, no. 7, p. 4412, 1982.
- [26] S. Loh, L. Lian, D. A. Hales, and P. B. Armentrout, “Collision-induced dissociation of iron ion (fe2+),” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 14, pp. 4009–4012, 1988.
- [27] M. Moskovits and D. P. DiLella, “Di-iron and nickeliron,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, no. 10, pp. 4917–4924, 1980.
- [28] R. Barrow and C. Cousins, “Spectroscopic properties of the gaseous diatomic sulfides,” in *Advances in high temperature chemistry*, vol. 4, pp. 161–170, Elsevier, 1971.
- [29] H.-J. Zhai, B. Kiran, and L.-S. Wang, “Electronic and structural evolution of monoiron sulfur clusters, fes n-and fes n (n= 1- 6), from anion photoelectron spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, no. 16, pp. 2821–2828, 2003.

- [30] L.-P. Ding, X.-Y. Kuang, P. Shao, and M.-M. Zhong, "Evolution of the structure and electronic properties of neutral and anion $\text{fesn}\mu$ ($n= 1-7$, $\mu= 0,- 1$) clusters : A comprehensive analysis," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 573, pp. 133–141, 2013.
- [31] M. Wang, X. Huang, Z. Du, and Y. Li, "Structural, electronic, and magnetic properties of a series of aluminum clusters doped with various transition metals," *Chemical Physics Letters*, vol. 480, no. 4-6, pp. 258–264, 2009.
- [32] A. Chikhaoui, *Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats binaires Ni-N*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri, 2015.
- [33] J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer, S. Nandi, and G. B. Ellison, "Atomic and molecular electron affinities : photoelectron experiments and theoretical computations," *Chemical reviews*, vol. 102, no. 1, pp. 231–282, 2002.
- [34] A. Nakajima, T. Hayase, F. Hayakawa, and K. Kaya, "Study on iron–sulfur cluster in gas phase : electronic structure and reactivity," *Chemical physics letters*, vol. 280, no. 3-4, pp. 381–389, 1997.
- [35] N. Zhang, T. Hayase, H. Kawamata, K. Nakao, A. Nakajima, and K. Kaya, "Photoelectron spectroscopy of iron–sulfur cluster anions," *The Journal of chemical physics*, vol. 104, no. 10, pp. 3413–3419, 1996.