

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOUD MAMMERY - TIZI-OUZOU**

**Faculté du Génie Electrique et d'Informatique**

**Département d'Electronique**

**THESE DE DOCTORAT**

**SPECIALITE : Electronique**

**Présentée par : Mr TAZIBT Slimane**

---

**Propriétés structurales, électroniques et magnétiques de  
matériaux de basse dimensionalité : agrégats libres**

**$Fe_n S_m^{-/0/+}$ ,  $n = 1-4$ ,  $m = n$  et  $m = n \pm 1$**

---

le 10 / 04 / 2013, devant le jury d'examen composé de :

Mohamed Saïd	BELKAID	Professeur	U.M.M.Tizi-Ouzou	Président
Saïd	BOUARAB	Professeur	U.M.M.Tizi-Ouzou	Rapporteur
Nadir	BELDJOURI	Professeur	U.S.T.H.B. Bab Ezzouar	Examineur
Mouloud	BENAKKI	Professeur	U.M.M.Tizi-Ouzou	Examineur
Abderrahim	GUITTOUM	Maître de Recherche	C.R.N.A. Alger	Examineur
Arezki	MOKRANI	Maître de Conférences (HDR)	Université de Nantes	Examineur
Hamid	BOUZAR	Professeur	U.M.M.Tizi-Ouzou	invité

**... à Naïma**

**... à mes Enfants**

**... aux collègues de la F.G.E.I.**



# Remerciements

Ce travail de thèse a été mené au sein Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (L.P.C.Q.), de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (U.M.M.T.O.).

J'adresse mes plus vifs remerciements et ma profonde reconnaissance au Professeur Saïd BOURAB, Directeur du laboratoire L.P.C.Q., qui a su diriger avec intelligence et patience ce travail de thèse.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères au Professeur Mohamed Saïd BELKAID, Doyen de la F.G.E.I., pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Mes plus vifs remerciements vont également aux Professeurs Mouloud BENAKKI (U.M.M.T.O.), Nadir BELDJOUDI (U.S.T.H.B.), Hamid BOUZAR (U.M.M.T.O.), ainsi qu'aux Dr Abderrahim GUITTOUM (Maître de Recherche au C.R.N.A.) et Arezki MOKRANI (M.C. U. Nantes (IMN - France) pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury de cette thèse.

La collaboration avec Monsieur Claude Demangeat, Directeur de recherche au CNRS, Strasbourg (France), a été des plus fructueuses, qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Enfin, je n'oublie pas de remercier vivement le Pr Abdelhamid ZIANE, le Pr Mourad ZEMIRLI et le Doctorant L'Hadj Abdelaziz CHIKHAOUI qui n'ont ménagé aucun effort pour m'éclairer au besoin.



# Table des figures

1.1	Spectre de masse $m/Z$ des agrégats du type $Fe_nS_m$ synthétisés à l'état cationique. L'ordonnée est exprimée en unités arbitraire (a.u.). De plus, les valeurs entre parenthèses correspondent respectivement à $n$ et à $m$ .	17
1.2	Spectre de masse $m/Z$ des agrégats du type $Fe_nS_m$ synthétisés à l'état anionique. L'ordonnée est exprimée en unités arbitraire (a.u.). De plus, les valeurs entre parenthèses correspondent respectivement à $n$ et à $m$ .	18
1.3	Structures géométriques optimisées du dimère $Fe_1S_1^{-/0/+}$ dans la phase F; longueurs de liaison $R_{Fe-S}$ ; écart d'énergie relativement à celle de l'état anionique ( $Fe_1S_1^{(-)}$ ) le plus stable. Les sphères noires et blanches représentent respectivement les atomes de fer et de soufre. . . . .	19
1.4	Densité d'Etats Projetées (PDOS) sur les orbitales $s$ , $p$ et $d$ de l'atome de Fe dans la phase P des états anionique $Fe_1S_1^-$ (a), neutre $Fe_1S_1^0$ (b) et cationique $Fe_1S_1^+$ (c). Le niveau de Fermi ou l'état le plus haut occupé est au zéro d'énergie. . . . .	20
1.5	Structures géométriques optimisées des isomères du trimère $Fe_2S_1^0$ dans la phase F, écart d'énergie $\Delta E$ relativement à l'isomère le plus stable (a).	27
1.6	Structures géométriques optimisées de l'isomère le plus stable $Fe_2S_1$ forme- $\Delta$ dans ses états d'oxydation ( $Fe_2S_1^{-/0/+}$ ), moments magnétiques des atomes de fer et de soufre ainsi que les longueurs de liaison $R_{Fe-Fe}$ et $R_{Fe-S}$ dans les phases F, AF et P. . . . .	29
1.7	Densité d'Etats Projetée (PDOS) sur les orbitales $s$ , $p$ et $d$ de l'atome de Fe dans la phase P des états anionique (a), neutre (b) et cationique (c) du trimère $Fe_2S_1$ . . . . .	31

1.8	Structures optimisées des isomères de l'agrégat $Fe_1S_2$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	32
1.9	(a) Agrégat $Fe_2S_2$ , constituant le coeur d'une protéine du type ferrédoxine dans laquelle les boules noires et grises représentent respectivement les atomes de fer et de soufre ; (b) agrégat $Fe_2S_2$ constituant le coeur d'une protéine de Rieske : ce coeur est relié à deux cystéines et à deux histidines. . . . .	36
1.10	Structures géométriques optimisées des isomères du tétramère $Fe_2S_2$ (a) dans la phase F de l'état neutre. . . . .	37
1.11	Structures optimisées de l'agrégat libre $Fe_2S_2^{-/0/+}$ forme-rhombique (ou en losange) le plus stable, longueurs de liaisons ( $R_{Fe-S}$ et $R_{Fe-Fe}$ ) et moments magnétiques ( $M_{Fe}$ et $M_S$ ) dans les phases AF, F et P. . . . .	39
1.12	Niveaux HOMO et LUMO de l'isomère $Fe1S1$ à l'état fondamental, dans la phase F de l'état neutre. . . . .	42
1.13	Niveaux HOMO et LUMO de l'isomère $Fe2S1$ à l'état fondamental, dans la phase F de l'état neutre. . . . .	42
1.14	Niveaux HOMO et LUMO de l'isomère $Fe1S2$ à l'état fondamental, dans la phase F de l'état neutre. . . . .	43
1.15	Niveaux HOMO et LUMO de l'isomère $Fe_2S_2$ à l'état fondamental, dans la phase F de l'état neutre. . . . .	43
1.16	Exemple d'illustration de trois approches de l'affinité électronique, à savoir l'AEA, la VDE et la VAE (a) ainsi que de deux approches du premier potentiel d'ionisation, à savoir l'AIP et le VIP (b), dans le cas d'un dimère. . . . .	45
2.1	Structures optimisées des isomères les plus plausibles du pentamère $Fe_2S_3$ , longueurs de liaison $R_{Fe-Fe}$ et $R_{Fe-S}$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	53
2.2	Classement par ordre croissant des énergies relatives, des isomères les plus plausibles du pentamère $Fe_2S_3$ , dans la phase F de l'état neutre. . . . .	55
2.3	Isomères du pentamère $Fe_2S_3$ dont la structure géométrique a la symétrie du type $C_{2v}$ . . . . .	56
2.4	Isomères du pentamère $Fe_2S_3$ dont la structure géométrique a la symétrie du type $C_s$ . . . . .	56
2.5	Isomère du pentamère $Fe_2S_3$ dont la structure géométrique a la symétrie du type $D_{\infty h}$ . . . . .	57

2.6	Structures optimisées de l'isomère Fe2S2-S 2D pour les trois états ionisés $Fe_2S_3^{-/0/+}$ , écarts d'énergies relativement à celle de la plus stable (e), longueurs de liaison $R_{Fe-S}$ et moments magnétique des atomes de fer et de soufre. . . . .	58
2.7	Moments magnétiques $M_{at}$ des atomes de fer et de soufre des isomères les plus plausibles du pentamère $Fe_2S_3$ , dans la phase F de l'état neutre.	59
2.8	Charges délocalisées en fraction d'électron entre atomes de fer et de soufre des isomères les plus plausibles du pentamère $Fe_2S_3$ , dans la phase F de l'état neutre. . . . .	60
2.9	Densité d'états projetées sur les orbitales s, p et d de l'atome de Fe de l'agrégat Fe2S3 dans la phase P de l'état neutre. . . . .	61
2.10	Charges délocalisées (en fraction d'électron) entre atomes de fer et de soufre de l'isomère le plus stable Fe2S2-S 2D du pentamère $Fe_2S_3$ , dans les phases (F, AF et P) des états neutre et ionisés (+/-). . . . .	62
2.11	Structures optimisées des isomères du tétramère $Fe_3S_2^0$ en phase F, énergies relatives à celle de l'état fondamental (a), longueurs de liaison $R_{Fe-Fe}$ et $R_{Fe-S}$ . . . . .	64
2.12	Moments magnétiques $M_{at}$ des atomes de fer et de soufre des isomères du tétramère libre $Fe_3S_2$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	65
2.13	Charges délocalisés $\delta_{at}^{\pm}$ en fraction d'électron entre atomes de fer et de soufre des isomères du tétramère libre $Fe_3S_2$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	66
2.14	Structures optimisées des isomères du tétramère libre $Fe_3S_2$ dans la phase F de l'état neutre ayant la symétrie du type $C_{2v}$ . Les flèches indiquent, sur chaque figure, l'orientation de l'axe d'ordre 2. . . . .	67
2.15	Structures optimisées des isomères du tétramère libre $Fe_3S_2$ dans la phase F de l'état neutre, ayant les symétries du type $C_s$ et du type $D_{\infty h}$ .	68
2.16	Structures optimisées et longueurs de liaison $R_{Fe-S}$ et $R_{Fe-Fe}$ de l'isomère le plus stable (Fe3S2-bipyramide) de l'agrégat $Fe_3S_2^{-/0/+}$ dans les phases F, AF1, AF2 et P. . . . .	69
2.17	Polarisation de spin du triplet d'atomes de fer ( $Fe_1$ , $Fe_2$ et $Fe_3$ ) dans les arrangements AF1 (a) et AF2 (b) dans le cas de l'isomère le plus stable de l'agrégat libre $Fe_3S_2$ . . . . .	70
2.18	Moments magnétiques $M_{at}$ des atomes de fer et de soufre de l'isomère le plus stable Fe2S2-S 2D de $Fe_3S_2^{-/0/+}$ dans les phases F, AF1, AF2 et P. . . . .	71

2.19	Densité d'Etats Projetées (PDOS) sur les orbitales s, p et d des atomes de Fe de $Fe_3S_2$ dans la phase P de l'état neutre. . . . .	72
2.20	Charges délocalisées $\delta_{at}^{\pm}$ en fraction d'électron entre atomes de fer et de soufre de l'isomère le plus stable $Fe_2S_2$ -S 2D de $Fe_3S_2^{-/0/+}$ dans les phases F, AF1, AF2 et P ainsi que la symétrie du Groupe Ponctuel (GP). . . . .	73
2.21	Niveaux Homo-Lumo de l'isomère le plus stable $Fe_2S_2$ -S 2D de l'agrégat $Fe_2S_3$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	74
2.22	Niveaux Homo-Lumo de l'isomère le plus stable $Fe_3S_2$ -S bipyramide de l'agrégat $Fe_3S_2$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	75
3.1	Structures optimisées des isomères de l'hexamère $Fe_3S_3$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	77
3.2	Structures optimisées de l'isomère $Fe_3S_3$ 2 $Fe_2S_2$ -3D de l'hexamère $Fe_3S_3^{-/0/+}$ et longueurs de liaison ( $R_{Fe-S}$ , $R_{Fe-Fe}$ ) dans les phases F, P, AF2 et AF2. . . . .	87
3.3	Structures optimisées de l'isomère le plus stable $Fe_3S_3$ -QC de l'hexamère $Fe_3S_3^{-/0/+}$ et longueurs de liaison ( $R_{Fe-S}$ , $R_{Fe-Fe}$ ) dans les phases F, P, AF2 et AF2. . . . .	88
3.4	Structures optimisées de l'isomère le plus stable $Fe_3S_3$ -bipyram de l'hexamère $Fe_3S_3^{-/0/+}$ et longueurs de liaison ( $R_{Fe-S}$ , $R_{Fe-Fe}$ ) dans les phases F, P, AF2 et AF2. . . . .	89
3.5	Longueurs de liaisons ( $R_{Fe-Fe}$ et $R_{Fe-S}$ ) des isomères de l'hexamère $Fe_3S_3$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	90
3.6	Moments magnétiques ( $M_{Fe}$ , $M_S$ ) des atomes et moment total des isomères de l'hexamère $Fe_3S_3$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	91
3.7	Charges délocalisées ( $\delta_{Fe}^{\pm}$ et $\delta_S^{\pm}$ ) des atomes des isomères de l'hexamère $Fe_3S_3$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	92
3.8	Densité d'états des orbitales s, p et d des atomes de fer des isomères (a) $Fe_3S_3$ 2- $Fe_2S_2$ -3D, (b) $Fe_3S_3$ -QC, (c) $Fe_3S_3$ bipyram de l'agrégat libre $Fe_3S_3$ dans la phase P de l'état neutre. . . . .	93
3.9	Structures les plus stables des trois premiers isomères de l'hexamère $Fe_3S_3^{-/0/+}$ dans les phases F, AF1, AF2 et P. . . . .	94
4.1	(a) Exemple de protéine contenant un site actif $Fe_4S_4$ : les boules noires et blanches représentent respectivement les atomes de fer et de soufre. (b) Molécule $C_8H_8$ ou cubane. . . . .	96

4.2	Etats d'oxydation entre lesquels oscille l'agrégat $[4Fe - 4S]$ , constituant le cœur de protéines intervenant dans le transfert d'électrons ( $(+ e^-)$ signifie l'ajout d'un électron, $(- e^-)$ représente un retrait d'électron). . . . .	97
4.3	Structures optimisées des isomères de l'agrégat libre $Fe_4S_4$ , dans la phase F de l'état neutre ; énergies relatives à celle de l'isomère le plus stable (a). . . . .	98
4.4	Arrangements magnétiques AF1 (a) et AF2 (b) de l'agrégat libre $Fe_4S_4$ -QC. . . . .	101
4.5	Densité d'états projetées sur les orbitales s, p et d des atomes de fer des agrégats libres $Fe_2S_2$ (a) et $Fe_4S_4$ (b) dans la phase P de l'état neutre. La ligne verticale discontinue indique le niveau de Fermi, choisi comme origine des énergies. . . . .	102
4.6	Outre la structure $Fe_4S_4$ -QC, le cœur de protéine $Fe_8S_7$ contient également la structure $Fe_4S_3$ -QC. . . . .	104
4.7	Structures optimisées des isomères de l'agrégat libre $Fe_4S_3$ ; écart d'énergie relativement à la plus stable (a), longueurs de liaisons, dans la phase F de l'état neutre. . . . .	105
4.8	Longueurs de liaison $R_{Fe-Fe}$ et $R_{Fe-S}$ (Å) dans le cas de l'isomère le plus stable $Fe_4S_3$ bipyramide de l'agrégat libre $Fe_4S_3^{-/0/+}$ dans les phases AF, F, P. . . . .	106
4.9	Charges délocalisées en fraction d'électron des atomes de l'agrégat libre $Fe_4S_3^{-/0/+}$ dans sa forme bipyramide dans les phase F, AF et P. Ecart d'énergie relativement aux états les plus stables (a), (d) et (g) respectivement. . . . .	107
4.10	Ecart d'énergie relativement à la structure la plus stable (a). Moments magnétiques totaux et ceux des atomes de l'agrégat libre $Fe_4S_3$ bipyramide dans la phase F de l'état neutre. . . . .	108
4.11	Ecart d'énergie relativement à la structure la plus stable (a). Charges délocalisées des atomes de l'agrégat libre $Fe_4S_3$ bipyramide dans la phase F de l'état neutre. . . . .	109
4.12	Moments magnétiques des atomes de fer et de soufre de l'agrégat libre $Fe_4S_3^{-/0/+}$ dans les phases AF, F et P. . . . .	110
4.13	Densité d'états projetées (PDOS) sur les orbitales s, p et d des atomes de fer de l'agrégat libre $Fe_4S_3$ bipyramide et QC dans la phase P de l'état neutre. . . . .	111

4.14	Structures optimisées des isomères de l'agrégat libre $Fe_3S_4$ , dans la phase F de l'état neutre ; énergies relatives à celle de l'isomère le plus stable (a). . . . .	113
4.15	Agrégat $Fe_3S_4$ relié à quatre résidus cystéine par des ponts soufre. . . . .	114
4.16	Structures optimisées de l'isomère $Fe_3S_4$ -QC de l'agrégat libre ( $Fe_3S_4^{-/0/+}$ ), dans les phases AF1, AF2, F et P ; énergies relatives à celle de l'isomère le plus stable (a) et moments magnétiques des atomes de fer et de soufre. . . . .	116
4.17	Arrangements magnétiques AF1 (a) et AF2 (b) de l'isomère libre $Fe_3S_4$ -QC à l'état neutre. . . . .	117
4.18	Niveaux Homo et Lumo et gap de l'agrégat $Fe_4S_4$ dans la phase P de l'état neutre. . . . .	117
4.19	Niveaux Homo et Lumo et gap de l'agrégat $Fe_3S_4$ dans la phase P de l'état neutre. . . . .	118
4.20	Niveaux Homo et Lumo et gap de l'agrégat $Fe_4S_3$ dans la phase P de l'état neutre. . . . .	119
4.21	Niveaux Homo et Lumo et gap de l'agrégat $Fe_4S_4$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	119
4.22	Niveaux Homo et Lumo et gap de l'agrégat $Fe_3S_4$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	120
4.23	Niveaux Homo et Lumo et gap de l'agrégat $Fe_4S_3$ dans la phase F de l'état neutre. . . . .	121
4.24	Exemple de courbe (2D) $E_t(R)$ permettant de déterminer (a) l'affinité électronique (EA) ainsi que (b) le (premier) potentiel d'ionisation (IP) [35]. . . . .	122
4.25	Energie de cohésion $E_b$ (ou Binding Energy) et celle par atome $E_{ba}$ des agrégats libres ( $Fe_nS_n$ , $n=1-4$ ) les plus stables. . . . .	125
4.26	Gaps par canal (spin-up et spin-down) de spin des agrégats libres ( $Fe_nS_n$ , $n = 1 - 4$ ) les plus stables. . . . .	126
4.27	Gaps par canal (spin-up et spin-down) de spin (a) et gaps de spin (b) des agrégats libres ( $Fe_nS_n$ , $n = 1 - 4$ ) les plus stables. . . . .	126
A.1	Illustration d'une portion bidimensionnelle d'un système quantique réel. Les flèches indiquent le sens de déplacement des noyaux et des électrons. . . . .	133

A.2	Illustration de l'approximation de Born-Oppenheimer dans une portion bidimensionnelle d'un système quantique réel. Les noyaux sont supposés figés et les électrons restent toujours en mouvement. . . . .	136
A.3	Traitement classique des noyaux (sans électrons) dans une portion bidimensionnelle d'un système quantique réel. . . . .	137
A.4	Trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b). Dans l'approche LDA, on suppose que $\rho_{xc}^{trou} = \rho_x^{trou} + \rho_c^{trou}$ . . . . .	149
A.5	Illustration de l'inter-dépendance (indiquée par les flèches) des trois équations de Kohn et Sham. . . . .	162
A.6	Algorithme décrivant la méthode auto-cohérente ou S.C.F. de résolution des équations de Kohn et Sham. . . . .	164
A.7	Méthodes auto-cohérentes de résolution des équations de Kohn et Sham.	168
B.1	Comparaison des évolutions entre orbitales STO et GTO, en champ proche ( $r \rightarrow 0$ ) et en champ lointain ( $r \rightarrow \infty$ ). . . . .	176
A.1	Pseudo-potential $V_{ext,i}^{PP}$ et pseudo-fonction d'onde $\psi_i^{PP}(r)$ . . . . .	185
A.2	Positionnement des électrons relativement à un repère absolu et relativement aux noyaux . . . . .	197
A.3	La figure de gauche illustre la fonction radiale simple- $\zeta$ , d'une orbitale de type " $s$ ", confinée dans une boîte sphérique de rayon $r_c^l = r_c$ . La figure de droite, quant elle, illustre la queue de la seconde fonction $\zeta$ comprise entre $r = r_m$ et $r = r_c$ . . . . .	199
A.4	La figure de gauche illustre la fonction radiale double- $\zeta$ , d'une orbitale de type " $s$ " ( $l = 0$ ), prolongée par la fonction $r^l (a_l - b_l r^2)$ dans l'intervalle $r = 0$ jusqu'à $r = r_m$ . La figure de droite, quant elle, illustre la fonction double- $\zeta$ , non normalisée, obtenue en faisant la différence $R_{l=0}^1 \zeta$ et $r^l (a_l - b_l r^2)$ pour $r \leq r_m$ . . . . .	200
A.5	La figure illustre la fonction radiale double- $\zeta$ , d'une orbitale de type " $s$ " ( $l = 0$ ), normalisée. . . . .	200



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>12</b>
<b>1 Dimère, trimères et tétramère libres <math>Fe_1S_1</math>, <math>Fe_2S_1</math>, <math>Fe_1S_2</math> et <math>Fe_2S_2</math></b>	<b>16</b>
1.1 Structures géométriques et magnétiques : symétries . . . . .	17
1.1.1 Dimère libre $Fe_1S_1$ . . . . .	17
1.1.2 Trimère libre $Fe_2S_1$ . . . . .	22
1.1.3 Trimère libre $Fe_1S_2$ . . . . .	30
1.1.4 Tétramère libre $Fe_2S_2$ . . . . .	34
1.2 Propriétés physiques et chimiques des agrégats libres $Fe_1S_1$ , $Fe_1S_2$ , $Fe_2S_1$ et $Fe_2S_2$ : stabilité . . . . .	41
1.2.1 Gaps de spin . . . . .	41
1.2.2 Propriétés d'oxydo-réduction : Affinité électronique (EA) et potentiel d'ionisation (IP) . . . . .	44
1.2.3 Energies de dissociation . . . . .	48
1.2.4 Réactivité chimique . . . . .	49
1.3 Conclusion . . . . .	50
<b>2 Pentamères libres <math>Fe_2S_3</math> et <math>Fe_3S_2</math></b>	<b>52</b>
2.1 Propriétés structurales et magnétiques . . . . .	53
2.1.1 Agrégat libre $Fe_2S_3$ : isomères . . . . .	53
2.1.2 Agrégat libre $Fe_3S_2$ : isomères . . . . .	61
2.2 Propriétés physiques et chimiques : stabilité . . . . .	67
2.2.1 Gaps de spin $\delta_1$ et $\delta_2$ . . . . .	67
2.2.2 Propriétés d'oxydoréduction : EA et IP . . . . .	68
2.2.3 Energies de cohésion et de fragmentation . . . . .	70
2.3 Conclusion . . . . .	73

<b>3</b>	<b>Hexamère libre <math>Fe_3S_3</math></b>	<b>76</b>
3.1	Propriétés structurales et magnétiques . . . . .	76
3.1.1	Agrégat libre $Fe_3S_3$ : isomères . . . . .	76
3.1.2	Magnétisme et charges délocalisées des atomes de Fe et de S . . . . .	80
3.2	Conclusion . . . . .	83
<b>4</b>	<b>heptamères et octamère libres <math>Fe_3S_4</math>, <math>Fe_4S_3</math> et <math>Fe_4S_4</math></b>	<b>95</b>
4.1	Propriétés structurales et magnétiques . . . . .	96
4.1.1	Agrégat libre $Fe_4S_4$ : isomères . . . . .	96
4.1.2	Agrégat libre $Fe_4S_3$ : isomères . . . . .	103
4.1.3	Isomères de l'agrégat libre $Fe_3S_4$ . . . . .	110
4.2	Propriétés physiques et chimiques des agrégats libres $Fe_4S_4$ , $Fe_4S_3$ et $Fe_3S_4$ : stabilité . . . . .	115
4.2.1	Gaps de spin . . . . .	115
4.2.2	Propriétés d'oxydo-réduction (redox) : Affinité électronique (EA) et potentiel d'ionisation (IP) . . . . .	116
4.2.3	Energies de liaison . . . . .	118
4.2.4	Canaux de fragmentation : Energies . . . . .	120
4.3	Conclusion . . . . .	122
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>127</b>
<b>I</b>	<b>Annexe-I</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Cadre théorique</b>	<b>132</b>
A.1	<b>Equation de Schrödinger</b> . . . . .	133
A.2	<b>Approximations fondamentales</b> . . . . .	135
A.2.1	Approximations de M. Born et R. Oppenheimer . . . . .	135
A.2.2	Approximation des électrons libres - Modèle de Hartree . . . . .	138
A.2.3	Modèle de Hartree-Fock . . . . .	142
A.3	<b>Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.T.)</b> . . . . .	150
A.3.1	Introduction . . . . .	150
A.3.2	Approche de Thomas-Fermi . . . . .	152
A.3.3	D.F.T. : Fondements théoriques . . . . .	153
A.4	<b>Approche de Kohn et Sham - Modèle tout électron</b> . . . . .	155
A.4.1	Fonctionnelle d'échange-corrélation . . . . .	158

A.4.2	Equations de Roothan-Hall - Approximations L.C.A.O. dans les approches Hartree-Fock et D.F.T. . . . . .	163
A.4.3	Trou d'échange-corrélation - MDR 2 . . . . .	165
A.4.4	Implantation de la D.F.T. . . . . .	167
<b>II</b>	<b>Annexe-II</b>	<b>169</b>
<b>A</b>	<b>Matrice densité réduite de paires - MDR2</b>	<b>170</b>
<b>B</b>	<b>Bases de projection</b>	<b>173</b>
<b>C</b>	<b>Pseudo-potentiels atomiques</b>	<b>177</b>
<b>D</b>	<b>Les pseudo-potentiels de Troullier-Martins</b>	<b>180</b>
<b>III</b>	<b>Annexe-III</b>	<b>182</b>
<b>A</b>	<b>Pseudopotentiels - Code de calculs SIESTA</b>	<b>183</b>
<b>A.1</b>	<b>Pseudo-potentiels</b> . . . . .	<b>183</b>
A.1.1	Introduction . . . . .	183
A.1.2	Construction des pseudo-potentiels : Schéma de Troullier et Martins . . . . .	185
A.1.3	Problèmes des approximations linéaires . . . . .	189
A.1.4	Correction de cœur non linéaire (N.L.C.C.) . . . . .	190
A.1.5	Séparation de Kleinmann et Bylander : Projecteurs . . . . .	192
<b>A.2</b>	<b>Code de calculs SIESTA</b> . . . . .	<b>194</b>
A.2.1	Introduction . . . . .	194
A.2.2	Bases d'orbitales atomiques numériques localisées : PAO's . . .	195



# Introduction générale

Le présent travail est une contribution à l'étude, par simulation, des agrégats binaires libres <sup>1</sup> [nFe-mS] dont l'idée principale a été puisée dans les structures protéiques à base de sulfures de fer, les plus fascinantes espèces découvertes dans les systèmes biologiques [1–5]. Outre leur importance dans de nombreux processus biologiques, leur attrait est lié à leur simplicité ainsi qu'à leur beauté structurale. De plus, durant ces dernières décades, les agrégats binaires à base de métaux de transition (TM) et de soufre ont attiré l'attention de chercheurs pour leurs remarquables caractéristiques électronique et structurale [6]. Il est bien connu que les sulfures de métaux, à l'état solide, ont une température de fusion et une dureté élevées [7].

Les protéines à base d'agrégat de [Fe-S] constituent des groupes prosthétiques les plus communs en biologie. Ces agrégats ont été découverts, au milieu des années 1960, comme centres catalytiques et dont la fonction principale est de servir au transfert d'électrons dans des enzymes, comme dans le processus de la photosynthèse ainsi que dans la respiration [8]. De plus, ces agrégats se trouvent dans tous les organismes vivants y compris les archaea, bactéries et eukaria. Ainsi, les sites actifs les plus répandus dans les agrégats des métallo-enzymes sont du type : i)- monoatomique, c'est-à-dire contenant un seul atome de fer lié à quatre cystéines de façon tétrahédrique et qu'on trouve par exemple dans de la rubredoxine ([1Fe-0S] ou  $Fe_1S_0$  par extension à la nomenclature des protéines [nFe-mS]); la rubrédoxyne réalise des transferts d'électrons dans les systèmes biologiques. ii)- diatomique, autrement dit ayant deux atomes de fer ( $Fe_2S_2$ ) et contenus par exemple dans des plantes, iii)- triatomique, c'est-à-dire ayant trois atomes de fer ( $Fe_3S_4$ ) et qu'on trouve dans des bactéries ferredoxin ou dans des protéines HiPIP (High Potential Iron Protein), iv)- tétra-atomique, c'est-à-dire ayant quatre atomes de fer comme par exemple les agrégats  $Fe_4S_3$  et le  $Fe_4S_4$ . Ce dernier constitue le cœur de beaucoup de protéines.

---

<sup>1</sup>Ces agrégats binaires sont des complexes polymétalliques s'ils présentent des liaisons Fe-Fe. Dans le cas contraire, nous parlons alors de complexes cages.

L'étude de nanoparticules est un domaine très actif depuis l'avènement de techniques d'ablation utilisant des lasers à impulsions efficaces. Propulsées par de nombreuses études sur des agrégats de composés purs, les agrégats binaires présentent un intérêt grandissant pour leur grande variété d'applications possibles à l'instar des agrégats [Fe-S] qui constituent le cœur de certaines protéines. Par ailleurs, par un contrôle de la composition et de la structure, les agrégats binaires à base d'atomes de métaux de transition (MT) peuvent servir à la fabrication de nano-grains (nano-particules) pouvant être utilisés dans des systèmes de mémorisation [9]. Aussi, l'étude des structures et des propriétés d'agrégats [MT-S] semble-t-elle intéressante à plus d'un titre.

D'un point de vue expérimental, la synthèse en phase gazeuse de cations  $(Fe_nS_m)^+$  et d'anions  $(Fe_nS_m)^-$ , a été obtenue par ablation laser combinée à la spectrométrie de masse. Les résultats montrent que les agrégats, de composition stœchiométrique  $Fe_nS_m$ , les plus abondants sont ceux pour lesquels : i)-  $m = n$ ,  $m = n - 1$  et  $m = n + 5$  à l'état cationique [10], ii)-  $n = m$  et  $n = m \pm 1$  à l'état anion [7]. Il a été suggéré que les agrégats [Fe-S] à l'état gazeux et ceux dans les protéines pouvaient avoir des structures géométriques similaires. Il faut noter que la spectroscopie photo-électronique (P.E.S.)<sup>2</sup> est un outil puissant utilisé dans l'étude des structures électroniques d'agrégats atomiques et moléculaires. Ceci est dû à ses possibilités de combiner à la fois la sélectivité en taille (en masse) et la sensibilité spectrale. Divers travaux ont été menés sur la base de la spectroscopie photo-électronique sur des agrégats ioniques de métaux purs, de semi-conducteur et d'ions solvatés (les agrégats en tant que solvants). Cependant, ces expériences ne peuvent pas donner la structure géométrique des agrégats.

Les propriétés structurales et magnétiques des cœurs des protéines formés par des agrégats [Fe-S] sont plus ou moins bien connues. Notre travail consiste alors, d'une part, à étudier les agrégats  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$ , à l'état libre et comparer leurs géométries lorsqu'ils sont au cœur des protéines, c'est à dire liés par des ligands. Il faut noter que l'unité structural  $Fe_2S_2$  est supposée de même être à la "base de la "vie" du fait qu'on la retrouve dans beaucoup de protéines. La stabilité de ces agrégats à l'état libre peut aider à la synthèse de protéines artificielles. Par ailleurs, nous nous sommes également intéressés aux agrégats libres de tailles plus grandes  $Fe_nS_m^{-/0/+}$  ( $n = 1 - 4$ ,  $m = n$  et  $m = n \pm 1$ ) dont les cations et anions sont synthétisés en phase gazeuse [7, 10]. Il faut noter que la valeur de 'n' a été volontairement limitée à quatre pour des raisons de volume de calculs à entreprendre. Par une optimisation systématique des géométries

---

<sup>2</sup>Dans cette technique, il s'agit d'étudier le spectre des électrons (photo-électrons) émis suite à un bombardement d'un milieu à l'aide de photons

de ces agrégats libres et le calcul de leurs propriétés électroniques, nous nous proposons d'expliquer certaines mesures expérimentales comme les chemins de formation et la plausibilité de ces structures.

Nous considérons tous les arrangements magnétiques possibles entre les atomes de fer : ferromagnétique (F), antiferromagnétique (AF). L'arrangement F est le plus simple en ce sens que tous les moments magnétiques sont parallèles. Quant à l'antiferromagnétisme, il admet naturellement une multitude de possibilités, donc de combinaisons possibles entre les polarisations de spin des différents atomes de l'agrégat. Néanmoins, il est possible de limiter le nombre de cas en s'appuyant sur les symétries des isomères les plus probables.

Pour chaque agrégat, le travail consiste donc à optimiser leurs propriétés géométriques, électroniques et magnétiques. En effet, un changement, même minime, de structure ou des distances interatomiques dans un agrégat conduit à des énergies différentes (ou à des conformations différentes). La façon dont l'énergie d'un agrégat varie par rapport à de petits changements de structure, c'est-à-dire par rapport aux changements de la position des noyaux (fixés dans l'approximation de Born-Oppenheimer (annexe-I A), est spécifiée par la surface (ou hypersurface) d'énergie potentielle (SEP). Aussi, nous distinguons plusieurs minimums sur celle-ci. A partir d'un minimum, tout déplacement sur cette hypersurface dans n'importe quelle direction (un déplacement correspond en fait à un changement de structure), conduit à une structure d'énergie plus élevée. Il est important de noter qu'un minimum peut être *local*, ce qui signifie qu'il est un point d'énergie le plus bas dans une région limitée de la SEP. L'optimisation de géométries permet donc de localiser ces minimums sur la SEP, conduisant aux structures d'équilibre des agrégats. Comme pour les minimums, les optimisations permettent également de localiser les états de transition. Cependant, le code de calcul SIESTA (de l'anglais Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms) [11–18] (annexe-III A.2) utilisé ne permet pas pour l'instant ce genre de recherche de structures. Aussi, il a fallu effectuer une recherche dite systématique des isomères les plus plausibles. Celle-ci consiste à optimiser des structures isomériques qui présentent une certaine symétrie, voire la symétrie la plus haute possible. Bien entendu, cette technique de recherche n'est limitée que par l'imagination de l'être humain.

Le code SIESTA est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et permet une optimisation des structures par dynamique moléculaire. Ce code utilise des combinaisons d'orbitales atomiques localisées (LCAO) pour la description des électrons de

valence, alors que les électrons de coeur sont traités par des pseudopotentiels non locaux [18–24]. Les problèmes d'échange et de corrélation entre les électrons sont traités dans l'approximation du gradient généralisé [22].

Le présent travail s'articule autour de quatre chapitres <sup>3</sup>. Le premier s'intéresse à quatre agrégats libres <sup>4</sup> les plus stables, à savoir le dimère  $Fe_1S_1$ , les trimères  $Fe_1S_2$  forme-V,  $Fe_2S_1$  forme- $\Delta$  et enfin le tétramère  $Fe_2S_2$  (forme rhombique) ainsi qu'à leurs isomères (Tab. -1-). Le choix de ces quatre agrégats est dicté par le fait qu'il existe un chemin de formation <sup>5</sup> simple permettant de passer du dimère au trimère, voire au tétramère.

TAB. 1 – Agrégats libres  $Fe_nS_m$ ,  $n = 1 - 4$ ,  $m = n$  et  $m = n \pm 1$ .

n →	1	2	3	4
m ↓				
1	$Fe_1S_1$	$Fe_2S_1$		
2	$Fe_1S_2$	$Fe_2S_2$	$Fe_3S_2$	
3		$Fe_2S_3$	$Fe_3S_3$	$Fe_4S_3$
4			$Fe_3S_4$	$Fe_4S_4$

Dans le deuxième chapitre, nous portons notre intérêt sur deux *pentamères* libres, à savoir  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_3S_2$ . Partant de l'un, le chemin de formation de l'autre agrégat n'est pas simple. Ils s'obtiennent par exemple à partir du tétramère  $Fe_2S_2$ . Le troisième chapitre quant à lui est consacré à l'agrégat le plus instable de ceux étudiés jusque là, à savoir le  $Fe_3S_3$ . La structure géométrique de ce dernier varie en fonction des phases magnétiques F, AF1, AF2 et P <sup>6</sup> de l'état anionique, neutre et cationique.

Le quatrième et dernier chapitre traite, quant à lui, des trois agrégats libres, à savoir le  $Fe_3S_4$ ,  $Fe_4S_3$  et le  $Fe_4S_4$ . Les chemins de formation de ces agrégats libres sont assez simples et peuvent être décrit par i)  $Fe_3S_4 + Fe_1 \rightleftharpoons Fe_4S_4$ , ii) et  $Fe_4S_3 + S_1 \rightleftharpoons Fe_4S_4$ .

---

<sup>3</sup>Le choix du nombre d'agrégats dans des différents chapitre (ou parties du présent travail) est dicté par le soucis soit de trouver des chemins de formation simples entre eux, soit en fonction du nombre d'atomes qu'ils comportent.

<sup>4</sup>Par libres, il est sous-entendu que les agrégats en question sont dénués de ligands.

<sup>5</sup>Le chemin de formation d'un agrégat donné consiste à trouver la suite (ou la succession) de réactions chimiques susceptible d'aider à expliquer sa formation.

<sup>6</sup>F pour ferromagnétique, AF1 pour antiferromagnétique (ou ferrimagnétique) et AF2 pour antiferromagnétique et P pour paramagnétique (ou non magnétique).

# Chapitre 1

## Dimère, trimères et tétramère libres

### $Fe_1S_1$ , $Fe_2S_1$ , $Fe_1S_2$ et $Fe_2S_2$

Ce chapitre est consacré aux propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'agrégats libres à très petit nombre d'atomes, à savoir le dimère  $Fe_1S_1$ , les trimères  $Fe_2S_1$  et  $Fe_1S_2$  et enfin le tétramère  $Fe_2S_2$ . En effet, ces quatre agrégats sont liés entre eux par des chemins de formation. C'est ainsi que les trimères  $Fe_2S_1$  et  $Fe_1S_2$  sont issus de l'agrégat libre  $Fe_1S_1$  en ajoutant soit un atome de fer ( $Fe_1S_1 + Fe_1 \mapsto Fe_2S_1$ ) soit un atome de soufre ( $Fe_1S_1 + S_1 \mapsto Fe_1S_2$ ). Par ailleurs, trois chemins de formation seraient possible quant à l'obtention du tétramère  $Fe_2S_2$ , à savoir ( $Fe_1S_2 + Fe_1 \mapsto Fe_2S_2$ ), ( $Fe_2S_1 + S_1 \mapsto Fe_2S_2$ ) et ( $Fe_1S_1 + Fe_1S_1 \mapsto Fe_2S_2$ ).

L'agrégat  $Fe_2S_2$ , le plus simple des systèmes polymétalliques, constitue le cœur de certaines protéines [Fe-S]. Dans ces dernières, les centres actifs contiennent des cations de fer coordonnés à quatre atomes de soufre appartenant aux groupes thiol de quatre résidus cystéine, selon une géométrie tétraédrique. Par ailleurs, dans des protéines, ce cœur (agrégat) est constitué de deux cations ( $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) de fer reliés par deux anions ( $S^{2-}$ ) sulfure et tétra-coordonnés à des résidus cystéine dans les ferrédoxines ou à deux résidus cystéines et deux résidus histidine dans les protéines de Rieske [30]. Les cations de fer sont deux ions ferriques  $Fe^{3+}$  dans le cas d'une protéine oxydée, ou un ion ferreux  $Fe^{2+}$  et un ion ferrique  $Fe^{3+}$  dans le cas d'une protéine réduite.

Avec les calculs ab initio, effectués avec le code SIESTA sur ces agrégats, il est possible d'extraire les énergies électroniques (énergies totales dans l'approximation de Born-Oppenheimer) (§ A.2), les populations de Mulliken <sup>1</sup>, le tenseur des contraintes, les moments dipolaires, etc.... A partir de ces données il est possible de remonter à

---

<sup>1</sup>Ces populations correspondent aux répartitions ou distributions de charges de valence, par canal de spin (pour chaque espèce atomique) et pour une espèce donnée, entre orbitales atomiques.

d'autres propriétés telles que les moments magnétiques, les charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  des atomes relativement à celles des atomes isolés, etc.... Outre cela, un logiciel de visualisation, *XCrysDen*, permet, d'une part, d'illustrer les structures géométriques et, d'autre part, de mesurer les longueurs de liaison, les angles de liaison ainsi que les angles dièdres.

Hormis l'agrégat  $Fe_2S_2$ , les autres n'existent dans aucune protéine. Cependant, ils ont été tous synthétisés en phase gazeuse à l'état cationique (fig. -1.1-) et à l'état anionique (fig. -1.2-).

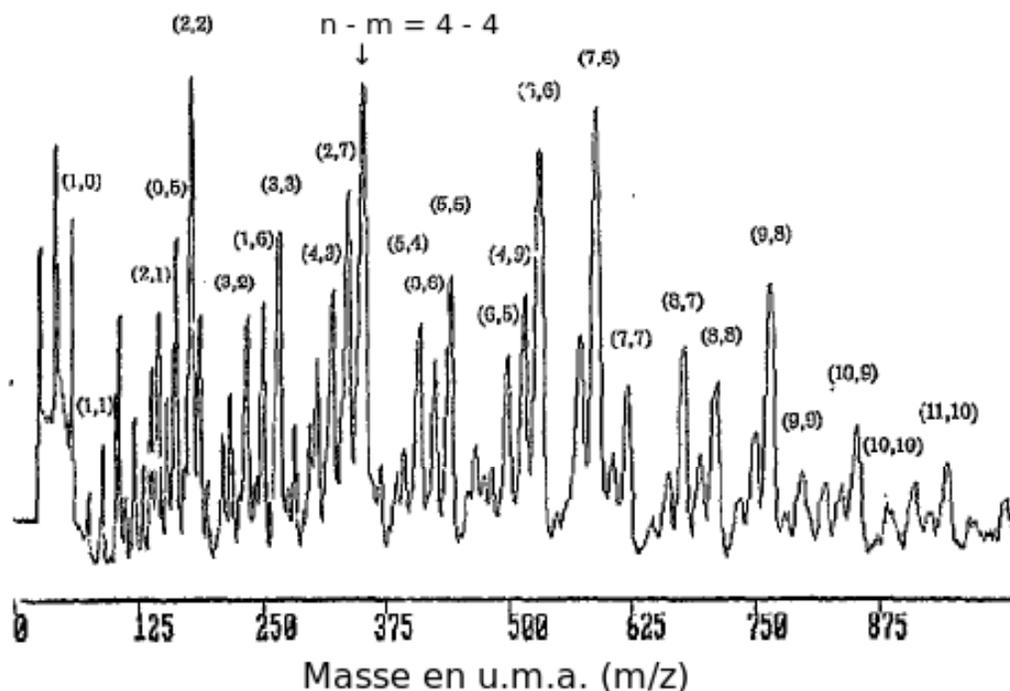


FIG. 1.1 – Spectre de masse  $m/Z$  des agrégats du type  $Fe_n S_m$  synthétisés à l'état cationique. L'ordonnée est exprimée en unités arbitraire (a.u.). De plus, les valeurs entre parenthèses correspondent respectivement à  $n$  et à  $m$ .

## 1.1 Structures géométriques et magnétiques : symétries

### 1.1.1 Dimère libre $Fe_1 S_1$

Le dimère libre  $Fe_1 S_1$  est une structure diatomique, simple, qui ne figure dans aucune protéine mais a été cependant synthétisé en phase gazeuse à l'état cationique

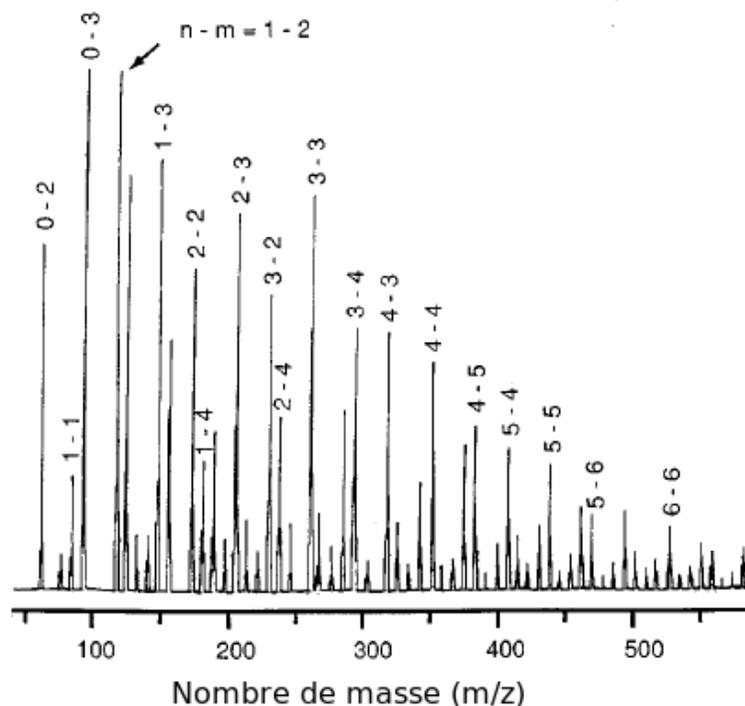


FIG. 1.2 – Spectre de masse  $m/Z$  des agrégats du type  $Fe_n S_m$  synthétisés à l'état anionique. L'ordonnée est exprimée en unités arbitraire (a.u.). De plus, les valeurs entre parenthèses correspondent respectivement à  $n$  et à  $m$ .

[10] (fig. -1.1-) et à l'état anionique [7] (fig. -1.2-). Ce dimère peut, pour ce faire, servir de structure intermédiaire dans la détermination des chemins de formation d'agrégats de plus grande taille. Il ne se polarise que dans la phase ferromagnétique (F) dans les états anionique, neutre et cationique. Sa forme présente une symétrie (en notations de Schönflies [26]) du type  $C_{\infty v}$  quel que soit l'état d'oxydation étudié.

L'optimisation des structures géométriques de ce dimère a nécessité l'utilisation d'une base triple zéta polarisée (TZP) pour l'atome de fer et une autre en double zéta polarisée (DZP) pour l'atome de soufre. C'est ainsi que l'atome de fer et de soufre comportent respectivement :

- 21 orbitales atomiques dont les orbitales 's' ( $4s$ ) et 'd' ( $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_z^2$  et  $3d_{x^2 - y^2}$ ) sont triplement éclatées (divisées ou splitées : TZ<sup>2</sup>) et l'orbitale polarisée 'p' ( $4P_{py}$ ,  $4P_{pz}$  et  $4P_{px}$ ) est développée en simple zéta (SZP),
- et 13 orbitales atomiques, dont les orbitales 's' ( $3s$ ) et 'p' ( $3p_y$ ,  $3p_z$  et  $3p_x$ ) sont

<sup>2</sup>Ceci signifie que la fonction radiale de l'orbitale en question est développée sous forme de trois fonctions zétas.

doublement éclatées ( $DZ^3$ ) et l'orbitale polarisée 'd' ( $3Pdx_y$ ,  $3Pdy_z$ ,  $3Pdz^2$ ,  $3Pdx_z$  et  $3Pdx^2 - y^2$ ) est développée en simple zéta.

De plus, les calculs effectués sur ces structures géométriques, illustrées par la figure (Fig. -1.3-), montrent que l'état fondamental correspond à l'état anionique ( $Fe_1S_1^-$ ). Aussi, les énergies des structures neutre ( $Fe_1S_1^0$ ) et cationique ( $Fe_1S_1^+$ ), sont à 1.43 et 9.52 eV au-dessus de celle de l'état fondamental respectivement (Tab. -1.1-). Par ailleurs, nous notons que la longueur de liaison  $R_{Fe-S}$  ( $Fe_1S_1^-$ ) à l'état anionique est supérieure à celle de l'état neutre ( $Fe_1S_1^0$ ). Une explication possible est liée à deux facteurs i) les rayons ioniques qui augmentent, ii) et la répulsion coulombienne entre charges délocalisées (Tab. -1.2-). Ces deux phénomènes s'exercent dans le même sens. De même que la longueur de liaison  $R_{Fe-S}$  ( $Fe_1S_1^+$ ), à l'état cationique, est très légèrement supérieure à celle ( $R_{Fe-S}$ ) à l'état neutre ( $Fe_1S_1^0$ ). Comme pour le cas précédent, une explication possible à ceci est liée aux mêmes facteurs i) les rayons ioniques qui diminuent très légèrement, tendant à rapprocher les atomes de Fe et de S, ii) et la répulsion coulombienne entre charges délocalisées (Tab. -1.2-), tendant plutôt à éloigner les atomes de Fe et de S. Ces deux phénomènes sont opposés.

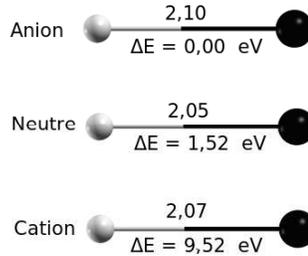


FIG. 1.3 – Structures géométriques optimisées du dimère  $Fe_1S_1^{-/0/+}$  dans la phase F; longueurs de liaison  $R_{Fe-S}$ ; écart d'énergie relativement à celle de l'état anionique ( $Fe_1S_1^{(-)}$ ) le plus stable. Les sphères noires et blanches représentent respectivement les atomes de fer et de soufre.

Par ailleurs, l'atome de soufre, naturellement non magnétique, est polarisé par l'atome de fer (Tab. -1.2-). Ceci se traduit, dans tous les états d'oxydation, par un couplage ferromagnétique entre ces deux atomes. C'est ainsi que, pour l'état anionique, neutre et cationique, les moments magnétiques de polarisation du S sont respectivement donnés par 0.44, 0.67 et 1.31  $\mu_B$ . De plus, pour les mêmes états, ceux du fer sont respectivement donnés par 3.54, 3.33 et 3.69  $\mu_B$ . Nous notons cependant que les

<sup>3</sup>Comme précédemment, la fonction radiale de l'orbitale en question est développée sous forme de deux fonctions zétas.

TAB. 1.1 – Ecart d'énergie  $\Delta E$  relativement à celle de l'état le plus stable ( $Fe_1S_1^{(-)}$ ), longueurs de liaison  $R_{Fe-S}$ , du dimère  $Fe_1S_1^{-/0/+}$  dans la phase F.

Agrégat (état)	$Fe_1S_1^{(-)}$	$Fe_1S_1^{(0)}$	$Fe_1S_1^{(+)}$
$\Delta E$ (eV)	0.00	1.43	9.52
$R_{Fe-S}$ (Å)	2.11	2.05	2.07

TAB. 1.2 – Moments magnétiques des atomes de S ( $M_S$ ), de Fe ( $M_{Fe}$ ), total ( $M_T$ ); charges délocalisées ( $\delta_S^\pm$ ,  $\delta_{Fe}^\pm$ ) sur atomes de soufre et de fer du dimère  $Fe_1S_1^{-/0/+}$  dans la phase F.

Agrégat état	$M_{Fe}$ ( $\mu_B$ )	$M_S$ ( $\mu_B$ )	$MM_T$	$\delta_{Fe}^\pm$	$\delta_S^\pm$
$Fe_1S_1^{(-)}$	+3.54	+0.43	+4.00	-0.32	-0.68
$Fe_1S_1^{(0)}$	+3.33	+0.67	+4.00	+0.31	-0.31
$Fe_1S_1^{(+)}$	+3.69	+1.31	+5.00	+0.92	+0.08

atomes de Fe présentent chacun un moment magnétique moyen de  $3 \mu_B$ . Par ailleurs, les moments magnétiques totaux du dimère  $Fe_1S_1$  sont égaux à  $4 \mu_B$  pour l'état anionique et neutre d'une part et à  $5 \mu_B$  pour l'état cationique d'autre part (Tab. -1.2-). Ces forts moments magnétiques s'expliquent par le fait que, en phase P, le niveau de Fermi coïncide avec le maximum de la dos de l'orbitale 'd' des atomes de Fe (fig. -1.4-).

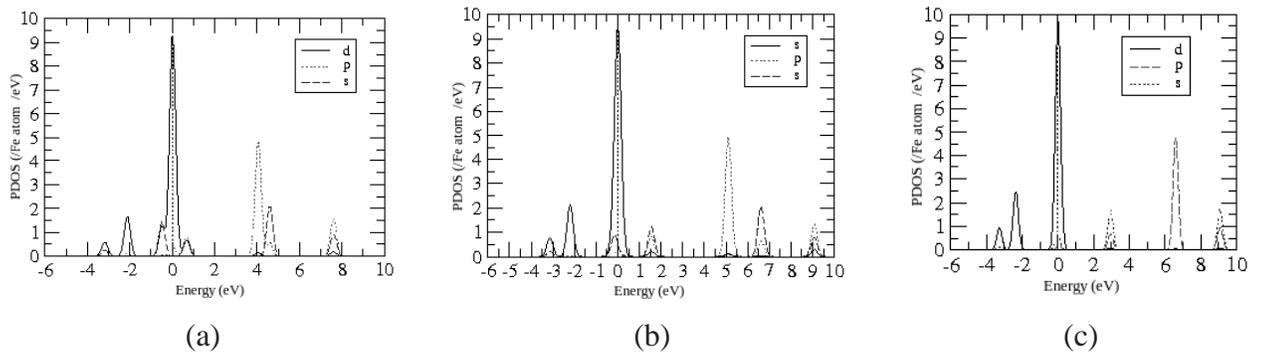


FIG. 1.4 – Densité d'Etats Projetées (PDOS) sur les orbitale s, p et d de l'atome de Fe dans la phase P des états anionique  $Fe_1S_1^-$  (a), neutre  $Fe_1S_1^0$  (b) et cationique  $Fe_1S_1^+$  (c). Le niveau de Fermi ou l'état le plus haut occupé est au zéro d'énergie.

Selon que ce dimère se trouve à l'état neutre ou ionisé (anion ou cation), une redis-

tribution (ou une délocalisation) des charges de valence s'effectue entre les atomes de fer et de soufre conformément à leur électronégativité<sup>4</sup>. C'est ainsi que, pour le dimère  $Fe_1S_1$  à l'état neutre, un transfert de charge, d'une valeur égale à  $0.30|e|$ <sup>5</sup>, de l'atome de fer vers celui de soufre (Tab. -1.2-), a été observé relativement à leurs charges de valence à l'état libre, respectivement égales à 8 et 6 électrons.

Dans un premier temps, nous nous fixons pour objectif de déterminer, pour des dimères ionisés (anion ou cation), la répartition de la charge d'un électron (reçue ou donnée) sur les différents atomes. La seconde étape consiste à déterminer la répartition des ces charges sur les différentes orbitales atomiques. Aussi, nous allons nous intéresser au seul cas particulier, le dimère  $Fe_1S_1$ . C'est ainsi qu'à l'état anionique ( $Fe_1S_1^{(-)}$ ), la charge de l'électron reçu se répartit entre le fer et le soufre à raison de 0.63 et 0.37 électron respectivement. De plus, à l'état cationique ( $Fe_1S_1^{(+)}$ ), la charge de l'électron perdu provient, à raison de 0.61 et 0.39 des atomes de fer et de soufre respectivement.

Il est possible, après analyse des populations de Mulliken, de déterminer, pour chaque atome, la répartition de l'électron reçu (perdu) vers les (des) orbitales atomiques. En effet, nous rappelons chaque atome Fe (( $4s$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{x^2 - y^2}$ ) en TZ (triple zéta), ( $4P_{py}$ ,  $4P_{pz}$ ,  $4P_{px}$ ) en SZP (simple zéta polarisée)) comporte 21 orbitales atomiques. De même, l'atome de S (( $3s$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$ ,  $3p_x$ ) en DZ (double zéta), ( $3P_{dxy}$ ,  $3P_{dyz}$ ,  $3P_{dz^2}$ ,  $3P_{dxz}$ ,  $3P_{dx^2 - y^2}$ )) (SZP) n'en compte que 13. C'est ainsi que les charges délocalisées  $\delta_S^\pm$  et  $\delta_{Fe}^\pm$  des atomes S et Fe sont résumés i) dans les tableaux (1.3), 1.4), pour l'état anionique ( $Fe_1S_1^-$ ), ii) dans les tableaux 1.5 et 1.6, pour l'état neutre ( $Fe_1S_1^{(0)}$ ), iii) et enfin dans les tableaux (1.7) et (1.8), pour l'état cationique ( $Fe_1S_1^+$ ).

L'analyse des populations de Mulliken de l'agrégat  $Fe_1S_1$ , dans la phase F de l'état anionique, neutre et cationique, montre que les électrons de valence respectivement en nombre de 15, 14 et 13 se répartissent entre les orbitales de valence, ( $3s$ ,  $3p$  et  $3Pd$  pour S) et ( $4s$ ,  $3d$  et  $4Pp$  pour Fe) comme le rapporte le tableau (1.9). Nous notons que les orbitales polarisées,  $3Pd$  pour le soufre et  $4Pp$  pour le fer, sont très peu peuplées comparativement aux orbitales ( $3s$  et  $3p$ ) du soufre et ( $4s$  et  $3d$ ) du fer.

Les populations de Mulliken des orbitales de valence entre l'état neutre et anionique permet de déterminer la répartition de la charge de l'électron reçu lors d'une opération de réduction (Tab. -1.10). C'est ainsi qu'à l'état anionique  $Fe_1S_1^{(-)}$ , l'électron reçu se répartit entre les orbitales atomiques du fer et du soufre comme le rapporte le tableau 1.11. Par ailleurs, lors de l'oxydation du dimère  $Fe_1S_1$ , l'électron perdu pro-

---

<sup>4</sup>Le fer est moins électronégatif que le soufre dont les valeurs des électronégativités sont respectivement égales à 1.83 et 2.58.

<sup>5</sup>Dans le système d'unité atomique (a.u.),  $|e| = 1$ .

TAB. 1.3 – Charges de valence réparties sur les orbitales atomiques de l’atome S, dans la phase F de l’état anionique ( $Fe_1S_1^-$ ).

$Fe_1S_1^{(-)}$ S DZP	spin up	spin down	up - down	up + down	
3s	0.934	0.921	0.013	1.855	
3py	0.925	0.742	0.183	1.667	
3pz	0.744	0.702	0.042	1.446	
3px	0.925	0.742	0.183	1.667	
3Pdx <sub>y</sub>	0.001	0.001	0.000	0.002	
3Pdy <sub>z</sub>	0.006	0.006	0.000	0.012	
3Pdz <sup>2</sup>	0.009	0.004	0.005	0.013	
3Pdx <sub>z</sub>	0.006	0.006	0.000	0.012	
3Pdx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	0.001	0.000	0.001	0.001	
	3.551	3.124	0.427	6.675	$\delta_S^- = -0.675$

TAB. 1.4 – Charges de valence réparties sur les orbitales atomiques de l’atome Fe, dans la phase F de l’état anionique ( $Fe_1S_1^-$ ).

$Fe_1S_1^{(-)}$ Fe TZP	spin up	spin down	up - down	up + down	
4s	0.680	0.660	0.020	1.340	
3dxy	0.999	0.514	0.485	1.513	
3dyz	0.988	0.219	0.769	1.207	
3dz <sup>2</sup>	0.934	0.667	0.267	1.601	
3dxz	0.988	0.219	0.769	1.207	
3dx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	1.000	0.000	1.000	1.000	
4Ppy	0.081	0.033	0.048	0.114	
4Ppz	0.183	0.045	0.138	0.228	
4Ppx	0.081	0.033	0.048	0.214	
	5.934	2.390	3.544	8.324	$\delta_{Fe}^- = -0.324$

vient des orbitales atomiques (de Kohn-Sham) du fer et du soufre comme le rapporte le tableau 1.12.

### 1.1.2 Trimère libre $Fe_2S_1$

Comme pour le dimère  $Fe_1S_1$ , le trimère  $Fe_2S_1$  ne figure dans aucune protéine. Il a été cependant synthétisé en phase gazeuse à l’état cationique par Zhongde Yu *et al.* [10] (fig. -1.1-) et à l’état anionique par Nan Zhang *et al.* [7] (fig. -1.2-). A l’issue de ces deux expériences, aucune indication concernant la structure géométrique

TAB. 1.5 – Charges de valence réparties sur les orbitales atomiques de l'atome S, dans la phase F de l'état neutre ( $Fe_1S_1^0$ ).

$Fe_1S_1^{(0)}$ S DZP	spin up	spin down	up - down	up + down	
3s	0.947	0.933	0.014	1.880	
3py	0.933	0.589	0.344	1.522	
3pz	0.654	0.687	-0.033	1.341	
3px	0.933	0.589	0.344	1.522	
3Pdx <sub>y</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	
3Pdy <sub>z</sub>	0.007	0.011	-0.004	0.018	
3Pdz <sup>2</sup>	0.007	0.005	0.002	0.012	
3Pdx <sub>z</sub>	0.007	0.011	-0.004	0.018	
3Pdx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	
	3.488	2.825	0.663	6.313	$\delta_S^0 = -0.313$

TAB. 1.6 – Charges de valence réparties sur les orbitales atomiques de l'atome Fe, dans la phase F de l'état neutre ( $Fe_1S_1^0$ ).

$Fe_1S_1^{(0)}$ Fe TZP	spin up	spin down	up - down	up + down	
4s	0.449	0.468	-0.019	0.917	
3dxy	0.999	0.057	0.942	1.056	
3dyz	0.989	0.383	0.606	1.372	
3dz <sup>2</sup>	0.919	0.752	0.164	1.668	
3dxz	0.989	0.383	0.606	1.372	
3dx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	1.000	0.066	0.934	1.066	
4Ppy	0.070	0.018	0.052	0.088	
4Ppz	0.028	0.033	-0.005	0.061	
4Ppx	0.070	0.018	0.052	0.088	
	5.510	2.178	3.332	7.688	$\delta_{Fe}^0 = 0.312$

dudit trimère n'a été suggérée. Néanmoins, sa structure peut servir comme agrégat intermédiaire dans la détermination du chemin de formation d'agrégats de plus grande taille. Aussi, une recherche systématique des structures de ce trimère a été effectuée dans un premier temps dans la phase F de l'état neutre et a abouti à cinq isomères (Fig. -1.5-).

Ainsi, l'isomère illustré par la figure 1.5, a une structure fermée (ou en anneau), structure dans laquelle chacun des trois atomes (le soufre  $S_1$  et les atomes  $Fe_2$  et  $Fe_3$ ) tend à établir le maximum de liaisons avec ses voisins. Elle est, à cet effet, notée -

TAB. 1.7 – Charges de valence réparties sur les orbitales de Kohn-Sham de l’atome S, dans la phase F de l’état cationique ( $Fe_1S_1^+$ ).

$Fe_1S_1^{(+)}$ S DZP	spin up	spin down	up - down	up + down	
3s	0.968	0.949	0.019	1.917	
3py	0.953	0.342	0.611	1.295	
3pz	0.713	0.633	0.080	1.346	
3px	0.953	0.342	0.611	1.295	
3Pdx	0.000	0.000	0.000	0.000	
3Pdyz	0.009	0.013	-0.004	0.022	
3Pdz <sup>2</sup>	0.010	0.009	0.001	0.019	
3Pdxz	0.009	0.013	-0.004	0.022	
3Pdx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	
	3.615	2.301	1.314	5.916	$\delta_S^+ = 0.084$

TAB. 1.8 – Charges de valence réparties sur les orbitales atomiques de l’atome Fe, dans la phase F de l’état cationique ( $Fe_1S_1^+$ ).

$Fe_1S_1^{(+)}$ Fe TZP	spin up	spin down	up - down	up + down	
4s	0.344	0.122	0.222	0.466	
3dxy	1.000	0.000	1.000	1.000	
3dyz	0.997	0.637	0.360	1.634	
3dz <sup>2</sup>	0.946	0.257	0.689	1.203	
3dxz	0.997	0.637	0.360	1.634	
3dx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	0.999	0.000	0.999	0.999	
4Ppy	0.042	0.006	0.036	0.048	
4Ppz	0.020	0.030	-0.010	0.050	
4Ppx	0.042	0.006	0.036	0.048	
	5.387	1.695	3.692	7.082	$\delta_{Fe}^+ = 0.918$

Fe-S-Fe- forme- $\Delta$ . Cet isomère présente, sur le plan structural, une symétrie du type  $C_{2v}$ .

Le deuxième isomère, illustré par la figure 1.5.b a une structure ouverte et est nommée Fe-Fe-S forme-V car l’angle  $\theta_{Fe_1-Fe_2-S_3}$  est obtu ( $\frac{\pi}{2} < \theta_{Fe_1-Fe_2-S_3} < \pi$ ). Dans cette dernière, les atomes de fer ( $Fe_2$ ) et de soufre ( $S_3$ ) établissent un minimum de liaisons. Aussi, les atomes  $Fe_1$  et  $Fe_2$ , établissant une seule liaison entre eux, occupent deux sites inéquivalents. L’atome de soufre quant à lui n’établit qu’une seule liaison avec le fer  $Fe_2$ . Cette structure présente sur le plan géométrique une symétrie  $C_s$ .

TAB. 1.9 – Répartition de charges de valence sur les orbitales atomiques des atomes de soufre (3s, 3p et 3Pd) et de fer (4s, 3d et 4Pp) de  $Fe_1S_1^{-/0/+}$  dans la phase F.

Etat	S (%)			Fe (%)			total
	3s et 3p	3Pp	sous total	4s et 3d	4Pp	sous total	
$Fe_1S_1^-$	44.24	0.27	44.50	52.46	3.04	55.50	100
$Fe_1S_1^0$	44.74	0.34	45.08	53.23	1.69	54.92	100
$Fe_1S_1^+$	43.03	0.48	45.51	53.36	1.12	54.48	100

TAB. 1.10 – Transfert de charges entre orbitales atomiques de Fe et de S, lors de la réduction ou de l'oxydation du dimère libre  $Fe_1S_1^{-/0/+}$  en phase F.

	$Fe_1S_1^{(-)}$ Fe	Q reçue ←	$Fe_1S_1^{(0)}$ Fe	Q perdu →	$Fe_1S_1^{(+)}$ Fe
4s	1.340	-0.423	0.917	0.451	0.466
3dxy	1.513	-0.457	1.056	0.056	1.000
3dyz	1.207	0.165	1.372	-0.262	1.634
3dz <sup>2</sup>	1.601	0.067	1.668	0.465	1.203
3dxz	1.207	0.165	1.372	-0.262	1.634
3dx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	1.000	0.066	1.066	0.067	0.999
4Ppy	0.114	-0.026	0.088	0.040	0.048
4Ppz	0.228	-0.167	0.061	0.011	0.050
4Ppx	0.114	-0.026	0.088	0.040	0.048
	8.324	-0.636	7.688	0.606	7.082
$\delta_{Fe}^{\pm}$	-0.324	-0.636	0.312	0.606	0.918

Par ailleurs, le troisième isomère, illustré par la figure 1.5.c, se présente sous la forme d'une structure ouverte car l'angle  $\theta_{Fe_2-S_1-Fe_3}$  est obtu. Il est, pour ce faire, nommé Fe-S-Fe forme-V. Dans cette structure, seul l'atome de soufre  $S_1$  établit deux liaisons avec ses voisins  $Fe_2$  et  $Fe_3$ . Ces derniers n'ont aucune liaison entre eux. Cette structure présente, sur le plan géométrique, une symétrie  $C_{2v}$ .

Enfin, les deux derniers isomères, respectivement nommés Fe-Fe-S forme-L et Fe-S-Fe forme-L, sont les moins stables. Illustrés respectivement par les figures 1.5-d, 1.5-e, ils ont tous les deux une structure linéaire. A titre d'exemple, dans la phase F de l'état neutre, leurs niveaux d'énergies sont respectivement à 1.31 eV et 1.41 eV au-dessus de celle de la structure la plus stable (Fig. -1.5-a).

Dans un second temps, l'optimisation des structures géométriques, des isomères du trimère  $Fe_2S_1^{-/+}$ , a été effectué dans les phases F, AF et P. Ces structures présentent cependant de légères distorsions géométriques (Tab. -1.13-). Ceci étant, il faut noter que

TAB. 1.11 – Répartition de la charge d'un électron dans les orbitales atomiques des atomes de Fe et de S du dimère libre  $Fe_1S_1$  dans la phase F de l'état anionique ( $Fe_1S_1^-$ ).

Orbitales KS du Fe	Répartition électronique	Orbitales KS du S	Répartition électronique
4s	-0.423	3s	0.025
3dxy	-0.457	3py	-0.145
3dyz	0.165	3pz	-0.105
3dz <sup>2</sup>	0.065	3px	-0.145
3dxz	0.165	3Pdxy	-0.002
3dx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	0.066	3Pdyz	0.006
4Ppy	-0.026	3Pdz <sup>2</sup>	-0.001
4Ppz	-0.167	3Pdxz	0.006
4Ppx	-0.026	3Pdx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	-0.001
	-0.64		-0.36

TAB. 1.12 – Répartition de la charge d'un électron dans les orbitales atomiques des atomes de Fe et de S du dimère libre à l'état cationique ( $Fe_1S_1^{(+)}$ ), (phase F).

Orbitales KS du Fe	Répartition électronique	Orbitales KS du S	Répartition électronique
4s	0.451	3s	-0.037
3dxy	0.056	3py	0.227
3dyz	-0.262	3pz	-0.005
3dz <sup>2</sup>	0.465	3px	0.227
3dxz	-0.262	3Pdxy	0.000
3dx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	0.067	3Pdyz	-0.004
4Ppy	0.040	3Pdz <sup>2</sup>	-0.007
4Ppz	0.011	3Pdxz	-0.004
4Ppx	0.040	3Pdx <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>	0.000
	0.60		0.40

l'isomère le plus stable de l'agrégat libre  $Fe_2S_1$  adopte la structure -Fe-S-Fe- forme- $\Delta$  (Fig. -1.5.a-). Néanmoins, dans la phase P de l'état anionique, l'isomère le plus stable adopte quant à lui la structure -Fe-Fe-S- forme-L (Tab. -1.13-).

Nous focalisons maintenant notre attention sur le magnétisme et son influence sur la structure géométrique de l'isomère le plus stable -Fe-S-Fe- forme- $\Delta$ . En effet, dans la phase F des états anionique, neutre et cationique, les moments magnétiques ( $M_{Fe_2} = M_{Fe_2}$ ) des atomes de fer sont respectivement égaux à 3.38, 2.96 et 3.29  $\mu_B$  (fig. -1.6- et Tab. -1.15-), soit en moyenne  $\approx 3 \mu_B$ . Ces moments magnétiques, peuvent

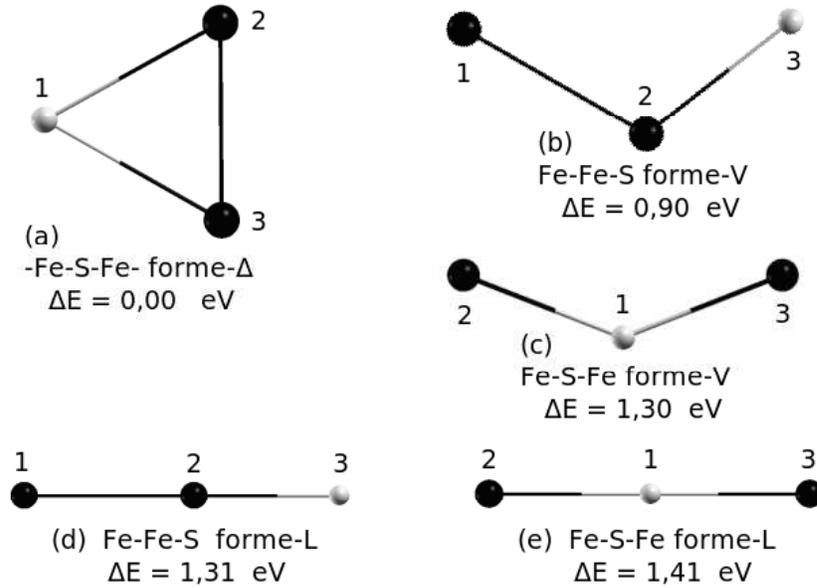


FIG. 1.5 – Structures géométriques optimisées des isomères du trimère  $Fe_2S_1^0$  dans la phase F, écart d'énergie  $\Delta E$  relativement à l'isomère le plus stable (a).

s'expliquer par le fait que, en phase P, le maximum de la dos de l'atome '3d' coïncide avec le niveau de Fermi (fig. 1.7-a, 1.7-b et 1.7-c). Il est utile de remarquer que, dans la phase F des états anionique, neutre et cationique, les moments magnétiques totaux des isomères ont respectivement pour valeur  $\sim 7$ ,  $\sim 6$  et  $\sim 7 \mu_B$  tandis que, dans la

TAB. 1.13 – Energies électroniques (eV) des isomères du trimère  $Fe_2S_1^{-/0/+}$  dans les phases F, AF et P.

Agrégat (Etat)	Phase	-Fe-S-Fe- Forme- $\Delta$	Fe-S-Fe Forme-V	Fe-S-Fe Forme-L	Fe-Fe-S Forme-L	Fe-Fe-S Forme-V
$Fe_2S_1^{(-)}$	F	0.00	1.32	0.93	0.63	0.52
	AF	0.00	0.43	0.90	0.31	0.33
	P	0.81	2.24	2.57	0.00	0.05
$Fe_2S_1^{(0)}$	F	0.00	1.30	1.41	1.31	0.90
	AF	0.00	0.89	1.05	1.08	1.00
	P	0.00	1.99	2.01	1.01	0.31
$Fe_2S_1^{(+)}$	F	0.00	0.48	2.09	2.22	2.08
	AF	0.00	0.52	0.60	1.89	1.87
	P	0.00	1.50	1.49	1.91	1.84

### 1.1. Structures géométriques et magnétiques : symétries

TAB. 1.14 – Longueurs de liaisons ( $R_{Fe-S}$  et  $R_{Fe-Fe}$ ) et angles de liaisons ( $\theta_{Fe-S-Fe}$  et  $\theta_{Fe-Fe-S}$ ) des isomères du trimère  $Fe_2S_1^{-/0/+}$  dans la phase F.

Agrégat (Etat)	Paramètres	-Fe-S-Fe- Forme- $\Delta$	Fe-S-Fe Forme-V	Fe-S-Fe Forme-L	Fe-Fe-S Forme-L	Fe-Fe-S Forme-V
$Fe_2S_1^{(0)}$	$R_{Fe-S}$	2.19 (0.32)	2.20 (0.29)	2.19 (0.03)	2.09	2.08
	$R_{Fe-Fe}$	2.15			2.40	2.35
	$\theta_{Fe-S-Fe}$ (deg)	58.55	112.33	180.00		
	$\theta_{Fe-Fe-S}$ (deg)				180.00	118.54
$Fe_2S_1^{(-)}$	$R_{Fe-S}$	2.29 (0.07)	2.22 (0.06)	2.21 (0.29)	2.18	2.14
	$R_{Fe-Fe}$	2.09		4.41	2.27	2.23
	$\theta_{Fe-S-Fe}$ (deg)	54.36	163.04	180.00		
	$\theta_{Fe-Fe-S}$ (deg)				180.00	158.87
$Fe_2S_1^{(+)}$	$R_{Fe-S}$	2.20 (0.12)	2.17 (0.22)	2.17 (0.13)	2.08	2.10
	$R_{Fe-Fe}$	2.26		4.35	2.54	2.57
	$\theta_{Fe-S-Fe}$ (deg)	61.97	99.16	180.00		
	$\theta_{Fe-Fe-S}$ (deg)				180.00	160.09

phase AF, les atomes de fer présentent des moments magnétiques de 3.69, 3.35 et 3.34  $\mu_B$ ) respectivement. Ceci signifie que, dans les mêmes conditions que précédemment, l'orbitale '3d' de chacun des trois atomes a respectivement trois électrons célibataires. Les moments magnétiques totaux sont évidemment dans la phase AF tous nuls. Naturellement non magnétique, l'atome de soufre, est, dans la phase F, polarisé par les atomes de fer. Il est pour cela couplé de manière ferromagnétique à ces atomes. Aussi, les rapports ( $M_S/M_{Fe}$ ) sont, dans les états neutre, anionique et cationique, respectivement égaux à 0.04, 0.07 et 0.13. Cependant, dans la phase AF, le soufre, présentant un moment magnétique nul, n'est donc pas polarisé par les atomes de fer quel que soit l'état ionique de l'agrégat. Il faut noter que le magnétisme affecte plus les longueurs de liaison Fe-Fe ( $R_{Fe-Fe}$ ) que celles Fe-S ( $R_{Fe-S}$ ). En effet, relativement à la phase P des agrégats neutre et anionique, dans les phases F et AF, les écarts  $\Delta R_{Fe-Fe}$  s'élèvent à 30.1, 16.35 et 25.24 % respectivement, tandis que les écarts  $\Delta R_{Fe-S}$  s'élèvent à 5.051, 4.78 et 6.28 %) respectivement,

Une étude complète des structures géométriques de l'isomère le plus stable de l'agrégat libre  $Fe_2S_1$  se doit de s'intéresser aux charges délocalisées entre atomes de fer et de soufre (Tab. -1.16-). En effet, l'analyse des populations de Mulliken de ces isomères montre une délocalisation des charges de valence entre atomes de fer et de soufre, conformément à leur électronégativité. Par ailleurs, lors des processus d'oxydo-

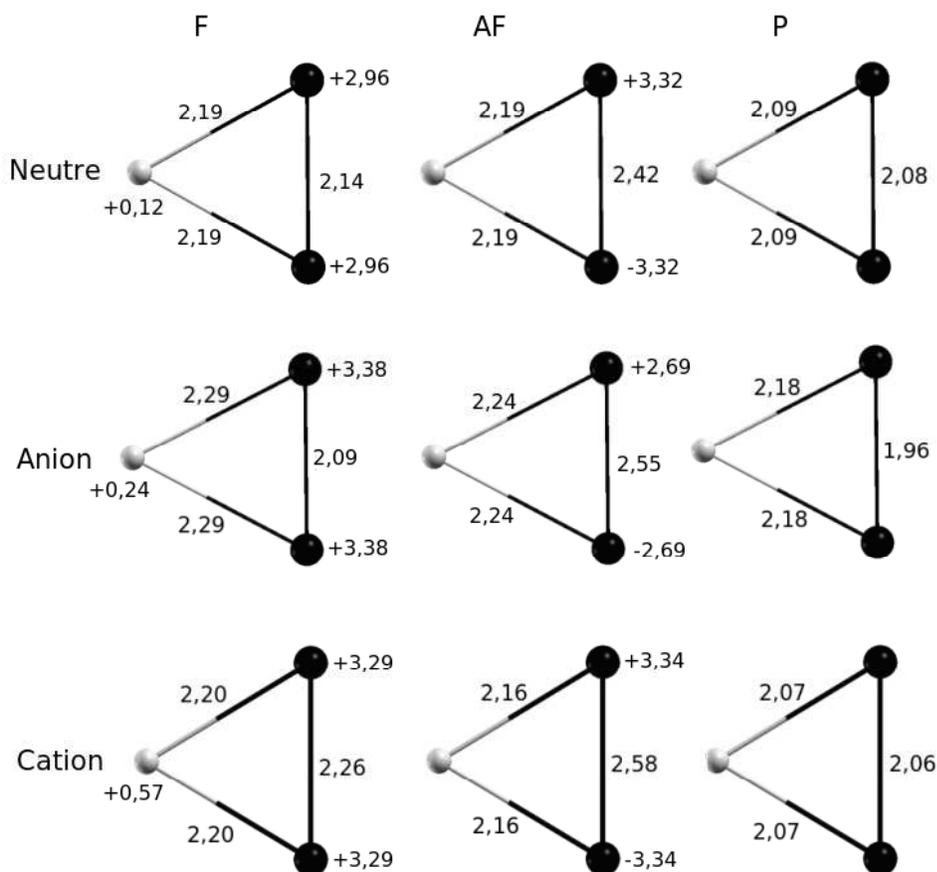


FIG. 1.6 – Structures géométriques optimisées de l’isomère le plus stable  $Fe_2S_1$  forme- $\Delta$  dans ses états d’oxydation ( $Fe_2S_1^{-/0/+}$ ), moments magnétiques des atomes de fer et de soufre ainsi que les longueurs de liaison  $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{Fe-S}$  dans les phases F, AF et P.

réduction, l’électron gagné (ou perdu) se répartit (ou provient) des Fe et de S selon des proportions bien déterminées. C’est ainsi que par exemple, dans la phase F de l’anion, l’électron gagné se répartit à raison de 0.26 et 0.37 % entre les atomes de soufre et de fer, soit  $0.26 + 2 \times 0.37 = 1.00$ . Quant à la phase F du cation, l’électron perdu provient à raison de 0.22 et 0.39 % des atomes de soufre et de fer, soit  $0.22 + 2 \times 0.39 = 1.00$ . Il faut noter que, à l’état anionique (cationique), l’électron gagné (perdu) se répartit (provient) en moyenne deux fois plus sur les (des) fers que sur le (du) soufre. C’est ainsi que, sur la base des données rapportées par les tableaux 1.15, 1.16 et la figure 1.6 dans les phases F et P des états anionique, neutre et cationique, l’isomère -Fe-S-Fe-forme- $\Delta$  présente une symétrie du type  $C_{2v}$ .

TAB. 1.15 – Ecart d'énergies  $\Delta E$  (eV) relativement à l'état le plus stable (-Fe-S-Fe forme- $\Delta$ ) et moments magnétiques  $M_{S_1}$ ,  $M_{Fe_2}$  et  $M_{Fe_3}$  des atomes de S et Fe ainsi que le moment magnétique total ( $MM_T$ ) des isomères du trimère  $Fe_2S_1^{-/0/+}$ , dans les phases F et AF.

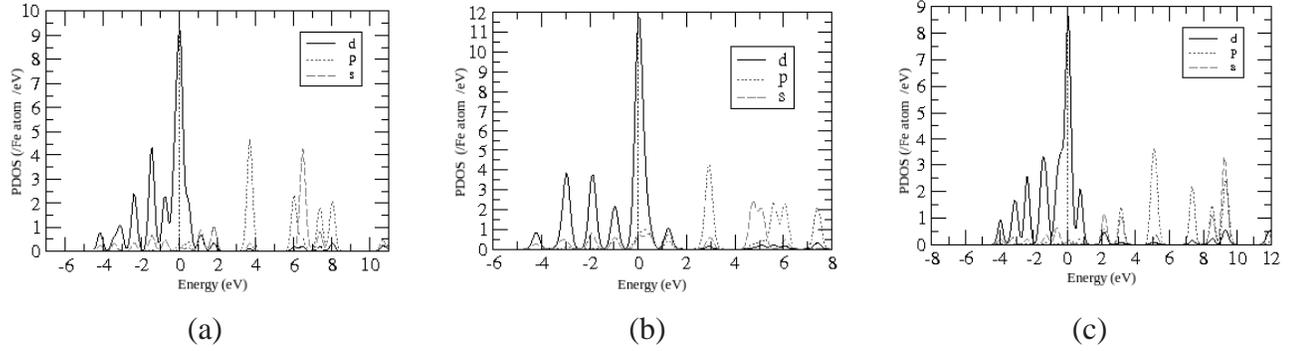
Agrégat (Etat)	Phase	$\Delta E$ (eV)	$M_{S_1}$ ( $\mu_B$ )	$ M_{Fe_2}  =  M_{Fe_3} $ $\mu_B$	$MM_T$ $\mu_B$
$Fe_2S_1^{(0)}$	F	0.00	0.12	2.96	6.04
	AF	0.29	0.00	3.32	0.00
$Fe_2S_1^{(-)}$	F	0.00	0.24	3.38	7.00
	AF	0.61	0.00	2.69	0.00
$Fe_2S_1^{(+)}$	F	0.00	0.57	3.29	7.15
	AF	0.35	0.00	3.34	0.00

### 1.1.3 Trimère libre $Fe_1S_2$

Comme pour les agrégats libres  $Fe_1S_1$  et  $Fe_2S_1$ , le trimère libre  $Fe_1S_2$ , ne figurant dans aucune protéine, a été cependant synthétisé en phase gazeuse à l'état anionique [7] (fig. -1.2-). A l'issue de cette expérience, aucune indication concernant la structure géométrique n'a été toutefois proposée. Des calculs faits par ailleurs et basés

TAB. 1.16 – Ecart d'énergies relativement à l'état fondamental (-Fe-S-Fe- forme- $\Delta$ ) et charges délocalisées  $\delta_{at}^\pm$  des atomes de fer et de soufre de  $Fe_2S_1^{-/0/+}$  dans les phases AF, F et P. Les signes (-) et (+) représentent respectivement un gain et une perte d'électron (ou partie d'un électron).

Agrégat (Etat)	Phase	$\Delta E$ (eV)	$\delta_{S_1}^\pm$ x  e	$\delta_{Fe_2}^\pm = \delta_{Fe_3}^\pm$ x  e
Electron reçu				
$Fe_2S_1^{(-)}$	AF	0.61	-0.58	-0.21
	F	0.00	-0.68	-0.16
	P	3.20	-0.58	-0.21
Transfert d'électron				
$Fe_2S_1^{(0)}$	AF	0.29	-0.40	0.20
	F	0.00	-0.42	0.21
	P	2.80	-0.28	0.14
Electron perdu				
$Fe_2S_1^{(+)}$	AF	0.35	0.22	0.39
	F	0.00	-0.22	0.60
	P	2.98	0.02	0.49


 FIG. 1.7 – Densité d’Etats Projetée (PDOS) sur les orbitales s, p et d de l’atome de Fe dans la phase P des états anionique (a), neutre (b) et cationique (c) du trimère  $Fe_2S_1$ .

sur la théorie de la fonctionnelle de la densité combinée à une densité d’échange-corrélation B3LYP [27, 28] peuvent nous donner une indication sur la validité de nos calculs (Tab -1.17-). Aussi, l’optimisation des structures géométriques des isomères du trimère  $Fe_1S_2^{-/0/+}$ , dans les phases F, AF, P, a abouti à cinq isomères : i) S-Fe-S forme-V (Fig. -1.8.a-), ii) -S-Fe-S- forme- $\Delta$  (Fig. -1.8.b-), iii) S-Fe-S forme-L (Fig. -1.8.c-), iv) S-S-Fe forme-V (Fig. -1.8.d-), v) et enfin S-S-Fe forme-L (Fig. -1.8.e-).

 TAB. 1.17 – Paramètres optimisés et énergies totales relatives du agrégat  $FeS_2$  dans les états neutre et anionique (a) et cationique (b) pour les formes I ( $Fe(S_2)$ ) et II ( $SFeS$ ). Nous y avons inclus les énergies de rupture de liaison (BDE pour Binding Dissociation energy) pour les canaux de dissociation  $SFe-S$ ,  $Fe-S_2$ ,  $SFe^+-S$ ,  $Fe^+-S_2$ . Pour comparaison, les résultats obtenus à l’aide de la fonctionnelle  $E_{xc}$  B3LYP sont indiqués entre parenthèses pour les états les plus stables [28].

Structures et BDE	$R_{Fe-Fe}$	$R_{Fe-S}$	$Angles_{S-Fe-S}$ (deg)	$\Delta E$ (eV)
(a)				0.00(0.00)
$SFeS^-$ , II	2.14(2.12)	4.12(4.22)	147.14(166.7)	2.64(3.30)
$SFeS^0$ , II	2.04(2.03)	3.38(3.42)	112.00(115.2)	2.98(3.48)
$Fe(S_2)$ , I	2.20(2.20)	2.21(2.22)	60.41(60.60)	2.84(2.13)
BDE( $Fe-S_2$ )		1.99(1.93)		3.82(2.82)
BDE( $FeS-S$ )	2.06(2.04)			
(b)				
$Fe(S_2^+)$ , I	2.024(2.26)	2.13(2.08)	57.11(54.70)	0.00(0.00)
$SFeS^+$ , II	2.02(2.09)	3.33(3.42)	111.37(109.70)	0.86(1.54)
BDE( $Fe^+-S_2$ )				2.78(2.39)
BDE( $FeS^+-S$ )	2.07(2.06)			2.90(3.33)

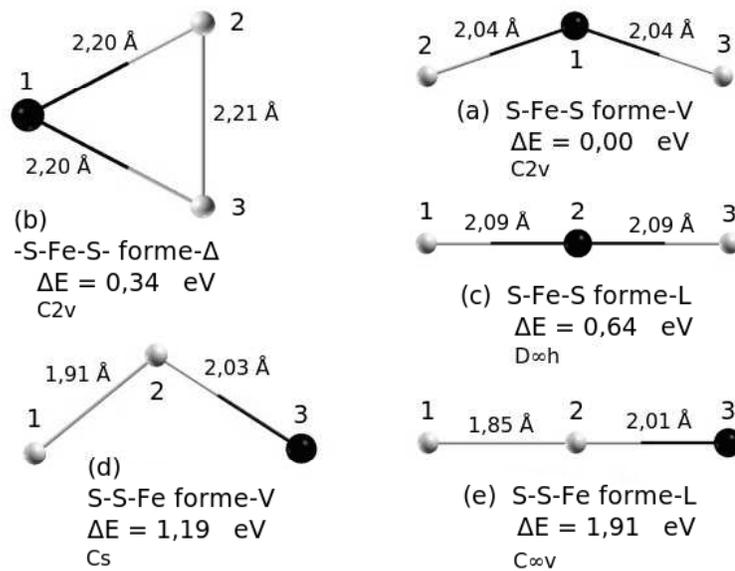


FIG. 1.8 – Structures optimisées des isomères de l’agrégat  $Fe_1S_2$  dans la phase F de l’état neutre.

L’isomère, illustré par la figure 1.8-a, a une structure ouverte de symétrie  $C_{2v}$  [27]. Il a été nommé S-Fe-S forme-V du fait que l’angle  $\theta_{S_2-Fe_1-S_3}$  est obtus. Dans cette dernière, l’atome de fer  $Fe_1$  a une liaison chimique avec chacun des deux atomes de soufre  $S_2$  et  $S_3$  qui n’ont aucune liaison entre eux. Nous notons que ces trois atomes établissent le minimum de liaisons entre eux. En outre, les atomes de soufre occupent, sur le plan structural, deux sites équivalents. Le deuxième isomère, illustré par la figure 1.8-b, a une structure fermée de symétrie  $C_{2v}$ , structure dans laquelle chacun des trois atomes ( $Fe_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ ) établit deux liaisons avec ses voisins. Elle est nommée -S-Fe-S forme- $\Delta$ .

Quant à la structure linéaire de la figure 1.8-c, l’atome de fer  $Fe_2$  établit une liaison avec chacun de ses deux voisins soufre ( $S_1$  et  $S_3$ ) de sorte que l’angle  $\theta_{S_1-Fe_2-S_3}$  soit plat. A cet effet, elle est nommée S-Fe-S forme-L. Cet isomère présente, sur le plan de la géométrie, une symétrie  $D_{\infty h}$ . Par ailleurs, l’isomère de la figure 1.8-d a une structure ouverte et est nommée S-S-Fe forme-V, de symétrie  $C_s$ , étant donné que l’angle  $\theta_{S_1-S_2-Fe_3}$  est obtus. L’atome  $S_2$  établit une liaison avec chacun de ses voisins  $S_1$  et  $Fe_3$  tandis qu’il n’y a aucune liaison entre ces deux derniers. Enfin, dans la dernière structure S-S-Fe forme-L (Fig. -1.8-e-), le trimère  $Fe_2S_1$  est linéaire. Contrairement au cas précédent, l’angle  $\theta_{S_1-S_2-Fe_3}$  est plat. Elle est de symétrie  $C_{\infty v}$ .

L’optimisation des structures géométriques a été menée dans la phase F de l’état

anionique, neutre et cationique. Ces structures présentent toutefois, de légères distorsions l'une par rapport à l'autre, dues principalement au phénomène d'oxydoréduction. L'isomère le plus stable adopte i) la structure S-Fe-S forme-V (Tab. -1.18-a) pour les états anionique et neutre, ii) la structure -S-Fe-S- forme- $\Delta$ , à l'état cationique. Il faut remarquer que, dans la phase F, l'état anionique est toujours l'état le plus stable relativement aux autres états.

TAB. 1.18 – Ecart d'énergie  $\Delta E$ , relativement à celle de l'isomère le plus stable dans la phase F i) des états neutre et anionique (S-Fe-S forme-V) ii) et cationique ( $Fe_1S_2$  forme- $\Delta$ ).

Agrégat (Etat)	Paramètres	isomères				
		S-Fe-S forme-V	$Fe_1S_2$ forme- $\Delta$	S-Fe-S forme-L	S-S-Fe forme-V	S-S-Fe forme-L
$Fe_1S_2^{(0)}$	$\Delta E$ (eV)	0.00	0.34	0.64	1.19	1.92
$Fe_1S_2^{(-)}$	$\Delta E$ (eV)	0.00	1.46	0.15	2.06	2.44
$Fe_1S_2^{(+)}$	$\Delta E$ (eV)	0.50	0.00	1.72	0.50	1.32

Les données rapportées dans le tableau 1.18 montrent que les trimères à structure S-S-Fe sont moins stables que ceux ayant la structure S-Fe-S, quelles que soient leurs phases magnétiques et quels que soient leurs états ioniques. Par ailleurs, l'état fondamental adopte i) la structure S-Fe-S forme-V, dans la phase F de l'état anionique et neutre, ii) la structure  $Fe_1S_2$  forme- $\Delta$ , dans la phase F de l'état cationique. Les structures géométriques des isomères  $S-Fe-S$  forme-V et  $Fe_1S_2$  forme- $\Delta$  ont une symétrie  $C_{2v}$ . Aussi, une meilleure définition de ces structures s'obtient par un choix adéquat de deux paramètres pertinents : soit une longueur de liaison  $R_{Fe-S}$  et un angle de liaison  $\theta_{S-Fe-S}$ , soit deux longueurs de liaison ( $R_{Fe-S}$  et  $R_{Fe-Fe}$ ).

Comme l'agrégat en question ne possède qu'un atome de fer, il est naturellement évident que le magnétisme de cet atome a peu d'effets sur la structure géométrique des différents isomères. Par ailleurs, les moments magnétiques ( $M_{S1} = M_{S2}$ ,  $M_{Fe3}$ ) et les charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  de chaque atome sont respectivement rapportés dans les tableaux 1.20 et 1.21. Dans les états anionique, neutre et cationique, les écarts maximums des longueurs de liaison  $R_{Fe-S}$  et  $R_{S-S}$ , dus au phénomène d'oxydoréduction, n'excèdent pas les 3.67 et 5.58 % respectivement.

Pour une meilleure description des symétries des isomères de l'agrégat libre  $Fe_1S_2^{-/0/+}$  et voire de son isomère le plus stable  $Fe_1S_2$  forme-V, il faut s'intéresser aux redistributions (ou délocalisations) de charge de valence de l'atome de fer vers les deux soufres, dans les phases AF, F et P et ce selon leur affinité électronique (Tab. -1.21-). A titre

TAB. 1.19 – Longueurs de liaison  $R_{Fe-S}$  (Å), angle de liaison  $\theta_{S-Fe-S}$  (deg), écart d'énergie  $\Delta E$  relativement à l'énergie fondamentale du trimère  $Fe_1S_2$  le plus stable, dans la phase F des états neutre et anionique (S-Fe-S forme-V) et cationique (Fe1S2 forme- $\Delta$ ).

	Paramètres	isomères				
		S-Fe-S forme-V	$Fe_1S_2$ forme- $\Delta$	S-Fe-S forme-L	S-S-Fe forme-V	S-S-Fe forme-L
Neutre	$R_{Fe-S}$ (Å)	2.04	2.20	2.09	2.03	2.01
	$R_{S-S}$ (Å)	3.38	2.21		1.91	1.85
	$\theta_{S-Fe-S}(deg)$	112.00	60.41	180	108	180
	$\Delta E$ (eV)	0.00	0.34	0.64	1.19	1.92
Anion	$R_{Fe-S}$ (Å)	2.14	2.33	2.15	2.11	2.08
	$R_{S-S}$ (Å)	4.12	2.18			
	$\theta_{S-Fe-S}(deg)$	147.14	55.63	180.00	106.83	180
	$\Delta E$ (eV)	0.00	1.46	0.15	2.06	2.44
Cation	$R_{Fe-S}$ (Å)	2.02	2.24	1.95	2.02	2.09
	$R_{S-S}$ (Å)	3.33	2.13			
	$\theta_{S-Fe-S}(deg)$	111.37	57.11	180.00	111.06	180
	$\Delta E$ (eV)	0.96	0.00	1.32	0.96	1.72

d'exemple, dans la phase F de l'état neutre, une analyse des populations de Mulliken montre qu'un transfert de  $0.40 |e|$  s'effectue de l'atome de fer vers chacun des soufres à raison de  $0.20 |e|$ . Par ailleurs, dans la phase F de l'état anionique, l'électron gagné (ou reçu) se répartit entre les atomes de fer et de soufre à raison de 0.58 et 0.21 % respectivement, soit  $0.58 + 2 \times 0.21 = 1.00$ . De même, à l'état cationique, l'électron perdu provient des atomes de fer et de soufre à raison de 0.46 et 0.27 %, soit  $(0.46 + 2 \times 0.27 = 1.00)$ .

#### 1.1.4 Tétramère libre $Fe_2S_2$

Le tétramère  $Fe_2S_2$  constitue le cœur de certaines protéines qui se présentent sous deux formes : les protéines du type ferrédoxine et celles du type Rieske. Sous la première forme, le cœur est constitué d'une structure  $Fe_2S_2$  forme-rhombique [27] où quatre ponts soufre relient les deux fers de  $Fe_2S_2$  à quatre cystéines (fig. -1.9-a-) [29]. Quant à la seconde forme, le cœur, constitué de la même structure  $Fe_2S_2$  forme-rhombique, est coordonné i) à l'un des deux fers par l'intermédiaire de ponts soufre (S) à deux résidus de cystéine ii) et à l'autre fer par l'intermédiaire de ponts azote (N) à deux histidines (fig. -1.9-b-).

TAB. 1.20 – Ecart d'énergie  $\Delta E$ , relativement à l'énergie de l'état fondamental, moments magnétiques ( $M_{S1} = M_{S2}$  et  $M_{Fe3}$ ) des atomes de S et de Fe, des trois isomères les plus stables du trimère  $Fe_1S_2^{-/0/+}$  en phase F.

Agrégat (état)	Isomères	$\Delta E$ (eV)	$M_{S1} = M_{S2}$ ( $\mu_B$ )	$M_{Fe3}$ ( $\mu_B$ )
$Fe_1S_2^{(-)}$	-S-Fe-S- <i>forme</i> - $\Delta$	0.34	0.44	3.16
	S-Fe-S <i>forme</i> -V	0.00	0.45	2.10
	S-Fe-S <i>forme</i> -L	0.64	-0.10	3.30
$Fe_1S_2^{(0)}$	-S-Fe-S- <i>forme</i> - $\Delta$	1.46	0.30	4.30
	S-Fe-S <i>forme</i> -V	0.00	0.66	3.67
	S-Fe-S <i>forme</i> -L	0.15	0.36	3.64
$Fe_1S_2^{(+)}$	-S-Fe-S- <i>forme</i> - $\Delta$	0.00	0.76	3.48
	S-Fe-S <i>forme</i> -V	0.96	0.76	3.47
	S-Fe-S <i>forme</i> -L	1.72	0.34	2.34

TAB. 1.21 – Charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  des atomes de soufre et de fer de l'isomère le plus stable (-S-Fe-S- *forme*- $\Delta$ ) du trimère  $Fe_1S_2^{-/0/+}$  en phase F. Les signes (-) et (+) représentent respectivement un gain et une perte d'électron (ou partie d'électron).

Agrégat (état)	$\delta_{Fe3}^+$	$\delta_{S1}^{\pm} = \delta_{S2}^{\pm}$
$Fe_1S_2^{(-)}$	+0.27	-0.64
$Fe_1S_2^{(0)}$	+0.39	-0.19
$Fe_1S_2^{(+)}$	+0.84	+0.08

Lors du transfert d'électron, le cation fer oscille entre deux états d'oxydation : l'état oxydé et l'état réduit. Ainsi, à l'état oxydé, les atomes de fer sont tous les deux sous formes ferreux ( $Fe^{2+}$ ), de sorte que la charge formelle de ce site actif est (+2) ( $Fe_2S_2^{(+2)}$ ). De plus, le spin total, résultant du couplage AF entre les spins électroniques ( $S=5/2$ ) de chacun des fers, est nul ( $S=0$ ). En revanche, l'état réduit conduit à un centre constitué d'un fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) et d'un fer ferrique ( $Fe^{3+}$ ). En outre, la charge résultante est égale à (+1) et a un spin total S égal à 1/2 ( $S=1/2$ ). Par ailleurs, les potentiels d'oxydo-réduction de ces deux types protéines se situent respectivement dans les intervalles (-470 , +70 mV) et (-100, +400 mV) (Tab. -1.22-) [29].

Ceci étant, il est à noter que l'agrégat libre a été également synthétisé à l'état cationique [10] (fig. -1.1-) et à l'état anionique [7] (fig. -1.2-). Partant des résultats expérimentaux (spectres de masse), Z. YU et al. [7] a suggéré que la structure géométrique de l'agrégat  $Fe_2S_2$  à l'état cationique ( $Fe_2S_2^+$ ) peut avoir une structure en forme rhom-

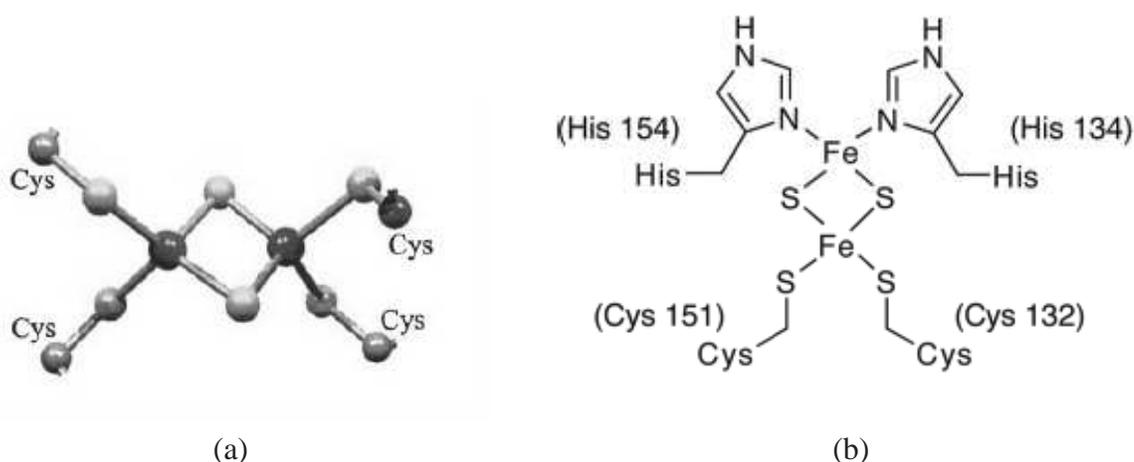


FIG. 1.9 – (a) Agrégat  $Fe_2S_2$ , constituant le cœur d'une protéine du type ferrédoxine dans laquelle les boules noires et grises représentent respectivement les atomes de fer et de soufre ; (b) agrégat  $Fe_2S_2$  constituant le cœur d'une protéine de Rieske : ce cœur est relié à deux cystéines et à deux histidines.

TAB. 1.22 – Type de protéine à centre actif [2Fe-2S] (ferrédoxine ou Rieske), potentiels redox correspondants.

Centre [2Fe2S]	type ferrédoxine	type Rieske
Etat d'oxydation	$Fe^{3+}/Fe^{3+}$ ,	$Fe^{3+}/Fe^{3+}$ ,
Etat d'oxydation	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ,	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ,
Potentiel redox (+2/+1)	-470 mV, +70 mV	-100 mV, +400 mV

bique (ou losange) semblable à celle existant dans les cœurs de certaines protéines (soit du type ferrédoxine soit du type Rieske [30]). Par ailleurs, à l'instar des agrégats précédents, l'étude des structures géométriques des isomères du tétramère libre  $Fe_2S_2$  a été menée de manière systématique. Aussi, quatre (04) isomères, présentant certes une certaine symétrie géométrique, notés respectivement i) -Fe-S-Fe-S- forme-losange (ou rhombique), ii)  $Fe_2S_2$  forme-U, iii) Fe-S-S-Fe forme-L iv) et enfin S-Fe-Fe-S forme-L, ont été pour ce faire étudiés (Fig.-1.10-).

C'est ainsi que l'isomère, illustré par la figure 1.10.a, a une structure planaire fermée en forme rhombique (ou forme d'un losange). En effet, dans cette dernière, les atomes ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $Fe_3$  et  $Fe_4$ ) établissent chacun deux liaisons avec leurs voisins respectifs. Elle est, pour ce faire, notée -Fe-S-Fe-S- forme-rhombique (ou forme-losange). Outre cela, nous notons que, sur le plan géométrique, les atomes de fer ( $Fe_3$  et  $Fe_4$ )

occupent des sites équivalents. Il en est de même pour les atomes de soufre ( $S_1$ ,  $S_2$ ). Aussi, sur le plan géométrique, cette structure présente une symétrie du type  $D_{2h}$ .

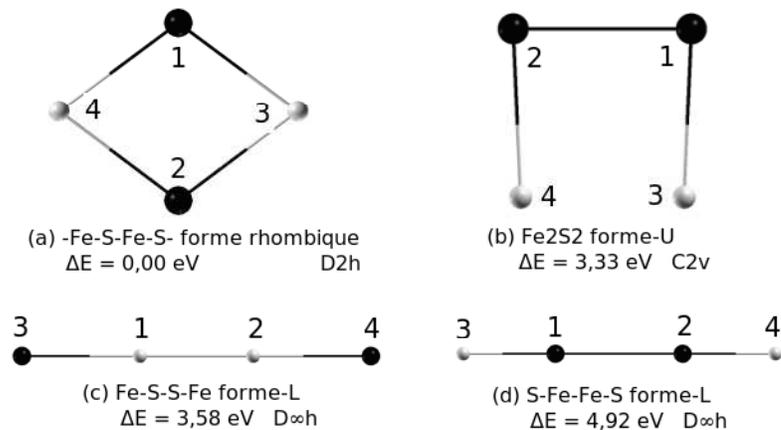


FIG. 1.10 – Structures géométriques optimisées des isomères du tétramère  $Fe_2S_2$  (a) dans la phase F de l'état neutre.

Le deuxième isomère, illustré par la figure 1.10-b, a une structure planaire ouverte et est nommée S-Fe-Fe-S forme-U. Dans cette dernière, chaque atome de fer  $Fe_1$  et  $Fe_2$  établit une liaison avec ses voisins respectifs ( $Fe_2$  et  $S_3$ ) et ( $Fe_1$  et  $S_4$ ). De plus, les deux atomes ( $S_3$  et  $S_4$ ) n'établissent aucune liaison entre eux. Par ailleurs, dans la phase F de l'état neutre, son énergie se situe à (3.33 eV) au-dessus de celle de l'état fondamental (fig.-1.10-a-). Sur le plan géométrique, les atomes de fer ( $Fe_1$  et  $Fe_2$ ) occupent des sites équivalents. Il en est de même pour les ( $S_3$  et  $S_4$ ). Ainsi, la structure géométrique de cet isomère présente une symétrie du type  $C_{2v}$ .

Les troisième et quatrième isomères, les moins stables, illustrées par les figures 1.10-c, 1.10-d, ont chacun une forme linéaire et sont respectivement nommées Fe-S-S-Fe forme-L et S-Fe-Fe-S forme-L. Par ailleurs, dans la phase F de l'état neutre, leurs énergies sont situées à (3.58 eV) et (4.92 eV) au-dessus de celle de l'état fondamental respectivement (Tab. -1.23-). Aussi, dans le structure Fe-S-S-Fe forme-L, les deux atomes de soufre ( $S_1$  et  $S_2$ ), en liaison chimique entre eux, sont respectivement encadrés par les fers ( $Fe_3$  et  $Fe_4$ ). Contrairement au cas précédent, dans la structure S-Fe-Fe-S forme-L, ce sont les fers ( $Fe_1$  et  $Fe_2$ ), en liaison chimique entre eux, qui sont encadrés par les soufres ( $S_3$  et  $S_4$ ). Dans chacune de ces structures, les paires d'atomes ( $Fe_3$  et  $Fe_4$ ) et ( $Fe_1$  et  $Fe_2$ ) sont équivalents. Il en est de même pour les couples d'atomes ( $S_1$  et  $S_2$ ) et ( $S_3$  et  $S_4$ ). Aussi, chacune de ces structures présente, sur le plan géométrique, une symétrie du type  $D_{\infty h}$ .

L'optimisation des structures géométriques des isomères de l'agrégat libre  $Fe_2S_2^{-/0/+}$  montre que, aux petites distorsions géométriques près, l'isomère le plus stable adopte la structure  $Fe_2S_2$  forme-rhombique (fig.-1.10.a-) dans les phases (F, AF et P). Cette structure est la même que celle qu'on rencontre dans les cœurs de protéines du type ferrédoxine ou celles de Rieske [30]. La figure 1.11 illustre, dans la phase F de l'état neutre, les structures géométriques des quatre isomères de l'agrégat libre  $Fe_2S_2$ . Par ailleurs, dans la phase F de l'état neutre, les énergies des autres isomères sont respectivement situées à 3.33, 3.58 et 4.92 eV au-dessus du niveau de l'état fondamental. Il faut noter que l'isomère  $Fe_2S_2$ , dans la phase AF de l'état anionique, correspond à l'état fondamental. Par ailleurs, relativement à l'énergie électronique de l'état fondamental de la structure la plus stable, les écarts  $\Delta E$  des énergies électroniques, les longueurs de liaisons  $R_{Fe-S}$  et  $R_{Fe-Fe}$  et les angles de liaisons  $\theta_{Fe-S-Fe}$  (ou  $\theta_{S-Fe-Fe}$ ) ainsi que les moments magnétiques  $M_{Fe_1} = M_{Fe_2}$  et  $M_{S_3} = M_{S_4}$  des atomes de Fe et de S, considérés dans la phase F de l'état neutre, sont respectivement rapportés dans les tableaux 1.23 et 1.24.

Il faut noter qu'une meilleure description de l'isomère le plus stable de l'agrégat  $Fe_2S_2^{-/0/+}$  dans sa forme rhombique nécessite deux paramètres pertinents, à savoir une longueur de liaison Fe-S qui est de 2.10, 2.11 et 2.10 Å respectivement et une autre longueur de liaison Fe-Fe qui est de 2.54, 2.59 et 2.50 Å respectivement. Sans nul doute, il est possible d'utiliser comme paramètres pertinents un angle de liaison  $\theta_{Fe-S-Fe}$  (ou  $\theta_{S-Fe-S}$ ) et une longueur de liaison  $R_{S-S}$  (ou  $R_{Fe-Fe}$ ) (Tab. -1.25-).

TAB. 1.23 – Ecarts d'énergie  $\Delta E$  relativement à l'énergie de l'isomère le plus stable (-Fe-S-Fe-S- forme-losange ou rhombique), longueurs de liaisons ( $R_{Fe-S}$  et  $R_{Fe-Fe}$ ) et angles de liaisons ( $\theta_{Fe-S-Fe}$  et  $\theta_{S-Fe-Fe}$ ) des isomères de l'agrégat  $Fe_2S_2$ , dans la phase F de l'état neutre. Relativement à la valeur indiquée, le pourcentage d'erreur est mis entre parenthèses.

Structures	$\Delta E$ (eV)	$R_{Fe-S}$ (Å) (± ...%)	$R_{Fe-Fe}$ $R_{S-S}$ (Å) (± ...%)	$\theta_{Fe-S-Fe}$ $\theta_{S-Fe-Fe}$ ou $\theta_{Fe-S-S}$ (deg.)
-Fe-S-Fe-S- forme-losange	0.00	2.06 (0.07)	2.43 (0.14)	72.23
S-Fe-Fe-S forme-U	3.33	2.13 (0.13)	2.25 (0.09)	87.50
Fe-S-S-Fe forme-L	3.58	1.98 (0.25)	2.17 (0.16)	180.00
S-Fe-Fe-S forme-L	4.92	1.99 (0.05)	2.74 (0.02)	180.00

Nous focalisons maintenant notre attention sur le magnétisme des isomères de l'agrégat libre  $Fe_2S_2$  et de ses effets sur leurs structures géométriques en général et

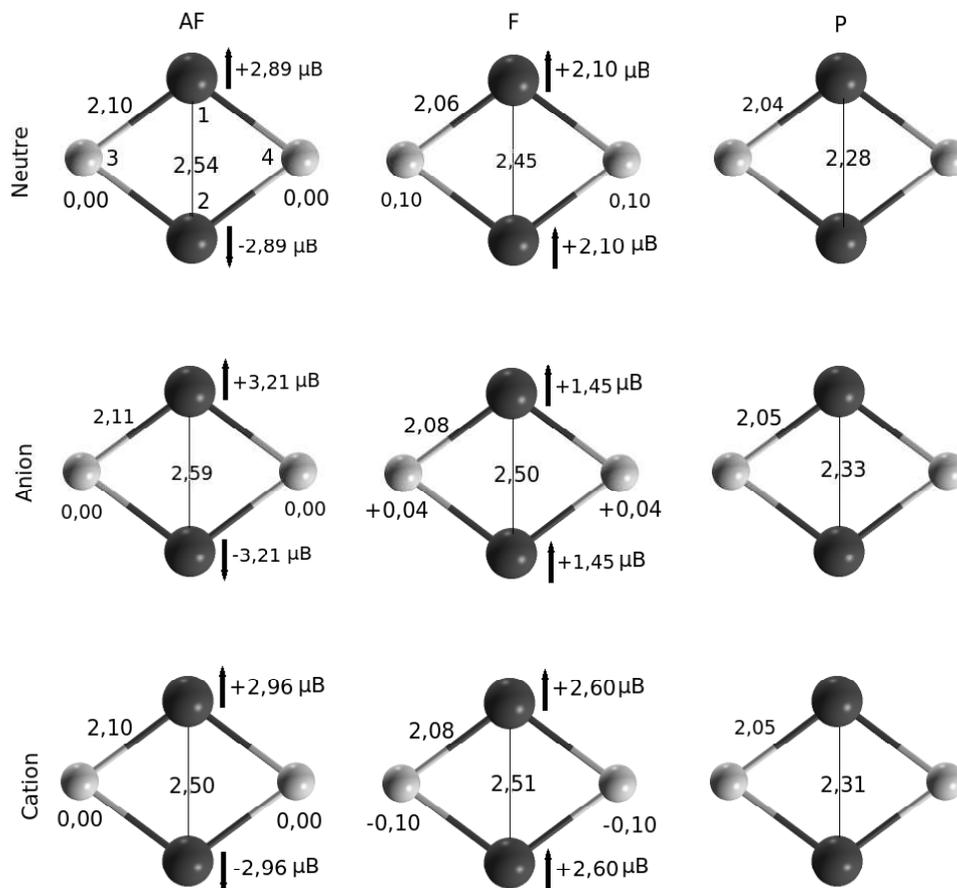


FIG. 1.11 – Structures optimisées de l’agrégat libre  $Fe_2S_2^{-/0/+}$  forme-rhombique (ou en losange) le plus stable, longueurs de liaisons ( $R_{Fe-S}$  et  $R_{Fe-Fe}$ ) et moments magnétiques ( $M_{Fe}$  et  $M_S$ ) dans les phases AF, F et P.

sur celle de l’isomère le plus stable  $Fe_2S_2$  forme-rhombique en particulier. Il faut noter que les distorsions géométriques dues au magnétisme affectent plus les longueurs de liaison Fe-Fe ( $R_{Fe-Fe}$ ) que celles S-S ( $R_{S-S}$ ) qui varient, en moyenne. En effet, relativement à la phase P, l’écart maximum entre les longueurs de liaisons  $R_{Fe-S}$  et  $R_{Fe-Fe}$  dans les phases F et AF n’excède pas 4 et 11 % respectivement en allant de l’isomère à l’état neutre vers celui à l’état ionisé (anion et cation) (Tab. -1.23-). Dans tous les cas de figure, la distance Fe-Fe est toujours inférieure à celle Fe-S. C’est ainsi que le tableau 1.25 rapporte les résultats obtenus pour l’isomère -Fe-S-Fe-S- forme-rhombique. En outre, la figure 1.11 illustre les structures géométriques de  $Fe_2S_2^{-/0/+}$  dans les phases AF, F et P.

Dans tous les cas, les distances Fe-Fe sont plus courtes que celles obtenues entre les atomes de S, en accord avec les expériences de photodissociation [31], qui indiquent

TAB. 1.24 – Ecarts d'énergie  $\Delta E$  relativement à l'énergie de l'isomère le plus stable (-Fe-S-Fe-S- forme losange), moments magnétiques  $M_{Fe_1} = M_{Fe_2}$  et  $M_{S_3} = M_{S_4}$  des atomes de fer et de soufre des isomères de l'agrégat  $Fe_2S_2$ , dans leur phase F de l'état neutre.

Structures	$\Delta E$ (eV)	$M_{Fe_1}=M_{Fe_2}$ ( $\mu_B$ )	$M_{S_3}=M_{S_4}$ ( $\mu_B$ )
-Fe-S-Fe-S- forme-losange	0.00	2.10	0.10
S-Fe-Fe-S forme-U	3.33	2.68	0.32
Fe-S-S-Fe forme-L	3.58	2.61	0.40
S-Fe-Fe-S forme-L	4.92	3.07	0.93

TAB. 1.25 – Ecart d'énergies  $\Delta E$  relativement à celle de l'état fondamental (-Fe-S-Fe-S- forme-losange), longueurs de liaisons ( $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{S-S}$ ) et moments magnétiques ( $M_{Fe}$  et  $M_S$ ) de l'agrégat  $Fe_2S_2^{-/0/+}$  en phase F ([27]).

Agrégat (état)	Phase	$\Delta E$ eV	$R_{Fe-Fe}$ Å	$R_{Fe-S}$ Å	$M_{Fe}$ $\mu_B$	$M_S$ $\mu_B$	$MM_T$ $\mu_B$
$Fe_2S_2^{(0)}$	AF	0.00	2.54	2.10	2.89	0.00	0.00
	F	0.23	2.45	2.06	2.10	0.10	4.40
	P	1.68	2.28	2.04	0.00	0.00	0.00
$Fe_2S_2^{(-)}$	AF	0.00	2.59	2.11	3.21	0.01	0.01
	F	0.57	2.50	2.08	1.45	0.04	2.98
	P	1.64	2.33	2.05	0.00	0.00	0.00
$Fe_2S_2^{(+)}$	AF	0.00	2.50	2.10	2.96	0.00	0.00
	F	0.67	2.51	2.08	2.60	-0.10	5.00
	P	2.47	2.30	2.05	0.00	0.00	0.00

que les atomes de soufre sont plus facilement à dissocier (ou à arracher). En effet, outre la BDE (Bond Dissociation Energy) calculée pour le canal de dissociation  $SFe_2^+-S$  (4.69 eV) est inférieure à celle du canal de dissociation  $S_2Fe^+-Fe$  (5.12 eV). Les calculs sont en accord avec les résultats expérimentaux [32] où la BDE pour le canal de dissociation  $SFe_2^+-S$  ( $4.50 \pm 0.24$  eV) est inférieure à celle du canal de dissociation  $S_2Fe^+-Fe$  ( $4.63 \pm 0.33$  eV).

Nous notons que dans les mêmes états ioniques que précédemment, pour l'isomère  $Fe_2S_2$  forme-rhombique de l'agrégat  $Fe_2S_2^{-/0/+}$ , le couplage AF entre Fe-Fe est plus stable que ceux en F (et P) à raison de 0.23 eV (1.68 eV), 0.57 eV (1.64 eV) et 0.67 eV (2.47 eV). En outre, les moments magnétiques  $M_{Fe}$  obtenus pour le neutre  $2.89 \mu_B$ , l'anion  $3.21 \mu_B$  et le cation  $2.96 \mu_B$  dans la phase AF sont en quelque sorte supérieurs

à ceux obtenus en phase F, à savoir 2.10, 1.45 et 2.60  $\mu_B$  respectivement. Par ailleurs, il faut noter que dans la phase F les atomes de fer portent un moment magnétique moyen de 2  $\mu_B$ . En outre, les moments magnétiques totaux s'élèvent respectivement à 4.40, 2.98 et 5.00  $\mu_B$ . Néanmoins, dans la phase AF, les atomes de fer portent un moment magnétique moyen égal en module à environ 3  $\mu_B$ . Par ailleurs, dans les phases F et AF, les atomes de soufre, naturellement non magnétiques, sont faiblement polarisés par les fers. Aussi, à titre d'exemple, dans la phase F des états anionique, neutre et cationique, les moments magnétiques des soufres sont respectivement de 0.04, 0.1 et -0.1  $\mu_B$ .

En vue d'une meilleure prise en charge des symétries des différents isomères de l'agrégat libre  $Fe_2S_2$ , il est important de s'intéresser aux charges délocalisées au niveau des atomes de fer et de soufre. Relativement à l'état isolé, on observe un transfert de charge de valence des atomes de fer vers ceux du soufre conformément à leur électronégativité. A titre d'exemple, dans les phases F, AF et P de l'état neutre, une certaine charge de valence part des fers vers les soufres à raison de 0.43, 0.40 et 0.23 respectivement. De plus, lors d'une opération d'oxydation, l'électron perdu provient-il des atomes de fer et soufre à raison de 0.22 et de 0.28, soit  $2 \times 0.22 + 2 \times 0.28 = 1.00$ . En outre, lors d'une opération de réduction, l'électron gagné se répartit entre les atomes de fer et soufre à raison de 0.26 et de 0.24 soit  $2 \times 0.26 + 2 \times 0.24 = 1.00$ . C'est ainsi que, dans les phases P et AF et ce quel que soit l'état, les isomères en question présentent une symétrie du type  $D_{2h}$ . Néanmoins, dans la phase F, les isomères en question présentent plutôt une symétrie du type  $C_{2v}$  et ce quel que soit leur état.

## 1.2 Propriétés physiques et chimiques des agrégats libres $Fe_1S_1$ , $Fe_1S_2$ , $Fe_2S_1$ et $Fe_2S_2$ : stabilité

### 1.2.1 Gaps de spin

Dans la phase P des structures précédemment étudiées, on s'intéresse au gap entre les niveaux HOMO <sup>6</sup> et LUMO <sup>7</sup>. Ces deux niveaux d'énergies sont extraits à partir des valeurs propres de l'équation de Kohn et Sham (fig. -1.12-, fig. -1.13-). Nous notons cependant que, pour un agrégat donné, un grand gap est un bon indicateur de sa stabilité. Néanmoins, pour des agrégats polarisés, c'est-à-dire dans les phases F ou AF, il est possible de définir deux gaps de spin, notés respectivement  $\delta_1$  et  $\delta_2$  (1.1) (fig.

---

<sup>6</sup>HOMO est l'acronyme Highest Occupied Molecular Orbital.

<sup>7</sup>LUMO est l'acronyme Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

-1.14-, -1.15-) [25].

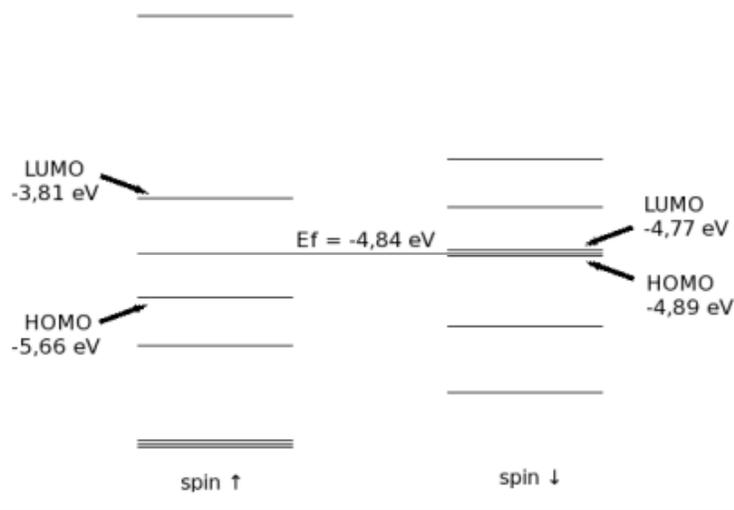


FIG. 1.12 – Niveaux HOMO et LUMO de l'isomère  $Fe_1S_1$  à l'état fondamental, dans la phase F de l'état neutre.

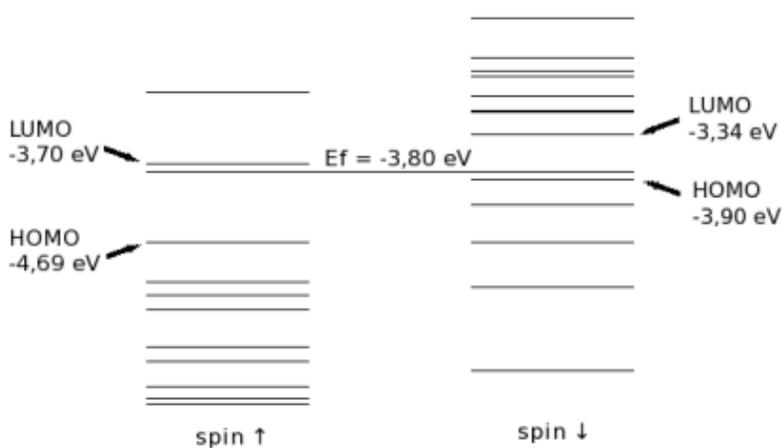


FIG. 1.13 – Niveaux HOMO et LUMO de l'isomère  $Fe_2S_1$  à l'état fondamental, dans la phase F de l'état neutre.

$$\delta_1 = -(E_{HOMO}^{majoritaire} - E_{LUMO}^{minoritaire}) \text{ et } \delta_2 = -(E_{HOMO}^{minoritaire} - E_{LUMO}^{majoritaire}) \quad (1.1)$$

Ces deux grandeurs (1.1) représentent chacune l'énergie nécessaire pour déplacer une quantité infinitésimale de charge du niveau HOMO d'un canal de spin vers le

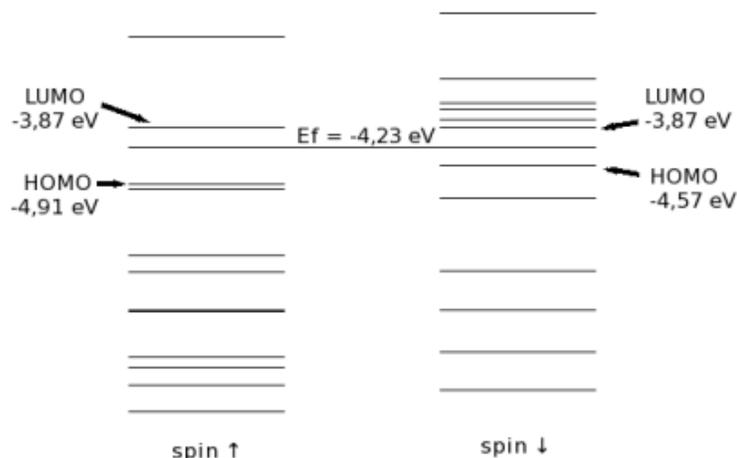


FIG. 1.14 – Niveaux HOMO et LUMO de l'isomère  $Fe_1S_2$  à l'état fondamental, dans la phase F de l'état neutre.

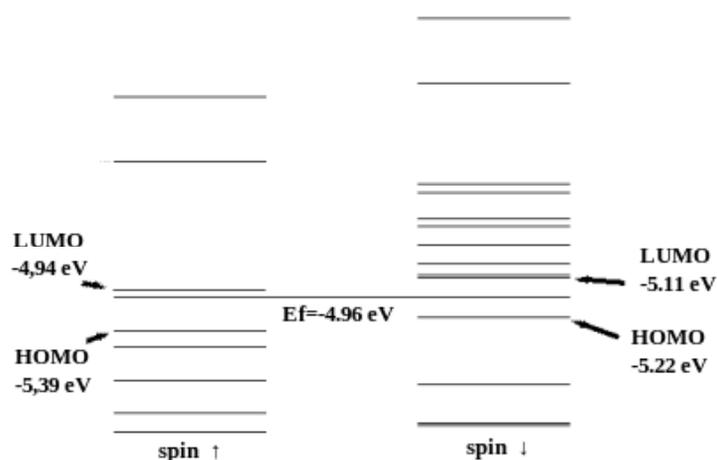


FIG. 1.15 – Niveaux HOMO et LUMO de l'isomère  $Fe_2S_2$  à l'état fondamental, dans la phase F de l'état neutre.

niveau LUMO du canal de spin opposé. Comme pour le gap des structures en phase P, ces paramètres caractérisent la stabilité des agrégats auxquels on s'intéresse. C'est ainsi qu'un agrégat polarisé est dit stable si les paramètres  $\delta_1$  et  $\delta_2$  sont tous les deux positifs [25]. Ces deux grandeurs, calculées pour les isomères les plus stables, des agrégats  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_2S_1$  et  $Fe_2S_2$ , dans la phase F de l'état neutre sont rapportées dans le tableau (Tab. 1.26).

Les données illustrées par la figure 1.15 et rapportées dans le (Tab. -1.26-) montrent que tous les paramètres  $\delta_1$  et  $\delta_2$  sont tous positifs. Ceci est à juste titre un bon indicateur

TAB. 1.26 – Gaps de spin  $\delta_1$  et  $\delta_2$  des isomères les plus stables des agrégats  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_2S_1$ ,  $Fe_2S_2$ .

Agrégat	gap de spin	
	$\delta_1$ (eV)	$\delta_2$ (eV)
$Fe_1S_1$	0.89	1.07
$Fe_1S_2$	1.04	0.70
$Fe_2S_1$	1.35	0.19
$Fe_2S_2$	0.28	0.28

de la stabilité de tous ces agrégats [25]. C'est ainsi qu'ils ont été synthétisés en phase gazeuse soit à l'état cationique (Fig. -1.1-) [10] soit à l'état anionique (Fig. -1.2-) [7].

## 1.2.2 Propriétés d'oxydo-réduction : Affinité électronique (EA) et pontentiel d'ionisation (IP)

### 1.2.2.1 Affinité électronique (EA) : AIP, VIP et VAE

La spectroscopie photoélectronique d'agrégats, à l'état anionique, permet d'accéder expérimentalement à la mesure de deux autres propriétés, à savoir l'affinité électronique (EA ou Electron Affinity, en anglais) par la mesure de l'énergie de détachement verticale (ou VDE pour Vertical Detachment Energy, en anglais). Ce paramètre mesure la stabilité des agrégats lors des processus de réduction. Cette grandeur n'est définie que si l'agrégat à l'état anionique est plus stable que celui-ci à l'état neutre. Sur le plan théorique, l'affinité électronique adiabatique (AEA ou Adiabatic Electron Affinity en anglais) 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 dans sa géométrie [33–36].

$$AEA = E_t^{(0)}(\text{Geom. Optim. Neutre}) - E_t^{(-)}(\text{Geom. Optim. Anion}) \quad (1.2)$$

Ceci étant, les niveaux fondamentaux (ZPVE ou Zero Point Vibrational Energies en anglais) (1.3) des mouvements de vibration-rotation des agrégats doivent en principe figurer dans l'expression (1.2).

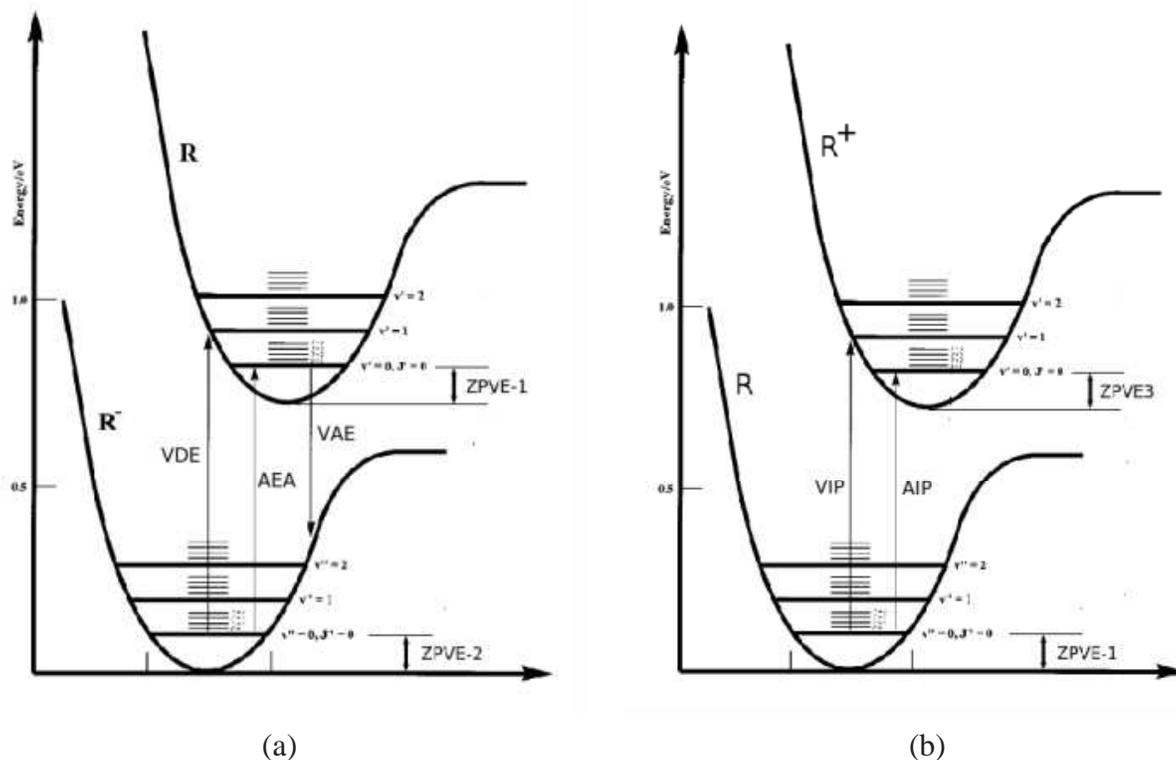


FIG. 1.16 – Exemple d’illustration de trois approches de l’affinité électronique, à savoir l’AEA, la VDE et la VAE (a) ainsi que de deux approches du premier potentiel d’ionisation, à savoir l’AIP et le VIP (b), dans le cas d’un dimère.

$$AEA = \left\{ E_t^{(0)}(\text{Geom. Optim. Neutre}) + ZPVE_1 \right\} - \left\{ E_t^{(-)}(\text{Geom. Optim. Anion}) + ZPVE_2 \right\} \quad (1.3)$$

où  $ZPVE_1$  et  $ZPVE_2$  sont les niveaux fondamentaux, des énergies vibration-rotation des agrégats, respectivement relatifs à  $E_t^{(0)}(G. O. N.)$ <sup>8</sup> et  $E_t^{(-)}(G. O. A.)$ <sup>9</sup> [33,35]. Il faut noter que l’optimisation des structures géométrique ne prend pas en compte les phénomènes de vibration-rotation des agrégats (ou molécules). En effet, l’algorithme de la dynamique moléculaire est basé sur des calculs self-consistants pendant lesquels le réseau est figé pour chaque déplacement des atomes. Aussi, ces deux termes sont négligés dans la relation (1.3). Par ailleurs, à la ZPVE près, la VDE se définit comme étant la différence entre les énergies électroniques des états neutre et anionique, les deux géométries étant optimisées à l’état anionique [35].

<sup>8</sup>G.O.N. signifie Géométrie optimisée du Neutre.

<sup>9</sup>G.O.A. signifie Géométrie optimisée de l’Anion.

$$VDE = E_t^{(0)}(\text{Geom. Optim. Anion}) - E_t^{(-)}(\text{Geom. Optim. Anion}) \quad (1.4)$$

De part leur définition, la VDE est légèrement plus grande en valeur absolue que l'AEA. La différence entre ces deux valeurs s'explique simplement par le fait que, dans le calcul de l'AEA, la structure géométrique à l'état neutre et celle à l'état anionique sont relaxées séparément. Cependant, le calcul de la 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 figée lors du calcul de l'énergie électronique dans celle du neutre.

Les valeurs de l'affinité électronique (EA) et de l'énergie de détachement vertical (ou VDE) ont été expérimentalement mesurées une première fois par l'équipe de *Zhong Yu et al.* [10]. Quelques années plus tard, des mises à jour, puis une extension aux agrégats à grand nombre d'atomes, ont été effectuées par Nakajima et *al.* [14]. Nous notons, cependant, un grand écart entre les mesures des affinités électronique (EA) et des énergies de détachement vertical (VDE) effectuées lors des deux expériences, ce qui rend difficile leur exploitation.

Par ailleurs, le troisième paramètre, noté VAE (pour Vertical Attachment Energy, en anglais) donne une autre approche de l'affinité électronique. Elle est à cet effet défini, aux ZPVE près, comme étant la différence entre les énergies électroniques d'un isomère à l'état neutre et du même isomère à l'état anionique, leurs structures étant optimisées dans la géométrie de l'état neutre [35].

$$VAE = E_t^{(0)}(\text{Geom. Optim. Neutre}) - E_t^{(-)}(\text{Geom. Optim. Neutre}) \quad (1.5)$$

Nous notons que la VAE n'a pas fait l'objet d'aucune mesure lors des deux expériences précédentes. C'est pourquoi aucune valeur expérimentale n'a été proposée. En ce qui concerne les trois paramètres, à savoir l'AEA, la VDE et la VAE, les calculs ab initio effectués sur les agrégats sus cités ont permis d'aboutir aux résultats rapportés dans le tableau 1.27. Un estimateur possible de l'affinité électronique peut s'obtenir par la moyenne arithmétique des trois grandeurs (AEA, VDE, VAE) :  $\langle EA \rangle = \frac{1}{3} (E(AEA) + E(VDE) + E(VAE))$ .

### 1.2.2.2 Potentiel d'Ionisation (IP) : AIP et VIP

Le (premier) potentiel d'ionisation nous renseigne également sur la stabilité des agrégats lors d'un processus d'oxydation. Aussi, deux autres paramètres permettent

TAB. 1.27 – AEA, VDE et VAE des structures géométriques optimisés dans la phase F de l'état neutre des agrégats libres  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_2S_1$ ,  $Fe_2S_2$  les plus stables. Nous notons que les valeurs entre parenthèses indiquent l'erreur relative maximale en %.

Agrégat	AEA (eV)	VDE (eV)	VAE (eV)	$\langle EA \rangle$ ((± %))
$Fe_1S_1$	1.43	1.46	1.40	1.43 (2.10)
$Fe_1S_2$	1.51	1.66	1.52	1.52 (9.21)
$Fe_2S_1$	1.65	1.46	1.59	1.57 (7.01)
$Fe_2S_2$	0.80	0.81	0.77	0.79 (3.54)

d'approcher ce paramètre. Il s'agit en effet i) du ( $1^{er}$ ) potentiel d'ionisation adiabatique (ou AIP pour Adiabatic Ionization Potential, en anglais), ii) du ( $1^{er}$ ) potentiel d'ionisation verticale (ou VIP pour Vertical Ionization Potential, en anglais). Le potentiel d'ionisation adiabatique se définit, aux ZPVE près, comme étant égal à la différence entre l'énergie électronique d'une structure à l'état cationique et celle de la structure à l'état neutre, chacune étant optimisée dans sa géométrie :

$$AIP = E_t^{(+)}(\text{Geom. Optim. Cation}) - E_t^{(0)}(\text{Geom. Optim. Neutre}), \quad (1.6)$$

Outre cela, le potentiel d'ionisation vertical est défini, aux ZPVE près, comme étant égal à la différence entre l'énergie électronique d'une structure à l'état cationique et l'énergie de la structure à l'état neutre, les deux structures étant optimisées dans la géométrie de l'état neutre [35] :

$$VIP = E_t^{(+)}(\text{Geom. Optim. Neutre}) - E_t^{(0)}(\text{Geom. Optim. Neutre}) \quad (1.7)$$

Nous notons que la valeur du potentiel d'ionisation verticale (VIP) est légèrement plus grande que celle du potentiel d'ionisation adiabatique (AIP). La différence entre ces deux valeurs s'explique simplement par la fait que, lors du calcul de l'AIP, l'agrégat est relaxé à l'état cationique, tandis que, lors du calcul du VIP, la structure l'agrégat est maintenue dans celle du neutre relaxé. Il est utile de rapporter que ces deux grandeurs ne peuvent être définies que si la structure neutre est plus stable que celle à l'état cationique. Ceci dit, le tableau 1.28 rapporte les valeurs des deux paramètres définis ci-dessus (AIP et VIP) pour les structures géométriques optimisés des agrégats libres  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_2S_1$ ,  $Fe_2S_2$  les plus stables, dans la phase F de l'état neutre. Une estimée  $\langle IP \rangle$  du (premier) potentiel d'ionisation peut être définie comme étant la moyenne arithmétique des deux paramètres (AIP et VIP) :  $\langle IP \rangle = \frac{1}{2} (E(AIP) +$

$E(VIP)$ .

TAB. 1.28 – AIP et VIP des structures géométriques optimisés des agrégats libres  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_2S_1$ ,  $Fe_2S_2$  les plus stables, dans la phase F de l'état neutre. Nous notons que les valeurs entre parenthèses indiquent l'erreur relative maximale en %.

Agrégat	AIP (eV)	VIP (eV)	$\langle IP \rangle (\pm \%)$ (eV)
$Fe_1S_1$	8.10	8.09	8.10(0.12)
$Fe_1S_2$	7.10	7.03	7.06(0.57)
$Fe_2S_1$	9.14	8.14	8.64(5.79)
$Fe_2S_2$	6.55	6.64	6.60(0.76)

Les données du tableau 1.28 montrent que la moyenne arithmétique  $\langle IP \rangle$  est, à moins de 1% près, un bon estimateur du potentiel d'ionisation (IP) pour les agrégats  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_2S_2$ . On observe cependant une exception dans le cas de l'agrégat  $Fe_2S_1$  qui présente en effet une erreur de plus de (5.00 %). Ceci s'explique par le fait que l'agrégat  $Fe_2S_1$  passe de la structure -Fe-S-Fe- forme- $\Delta$ , dans les états neutre et anionique, vers la structure Fe-S-Fe forme-V à l'état cationique. Une comparaison avec les résultats expérimentaux relatifs aux valeurs de l'AIP et de la VDE montre cependant des écarts importants (43 %) qui peuvent s'expliquer par la dispersion des résultats expérimentaux [7, 16].

### 1.2.3 Energies de dissociation

Les énergies de liaison de ces structures se calculent en se référant à un système constitué des atomes isolés. Aussi, l'énergie de liaison ( $E_b$ ) représente l'opposée de l'énergie de dissociation qui s'effectue selon le processus :  $Fe_nS_m \longrightarrow n Fe + m S$ . Elle se calcule en utilisant l'expression [37] :

$$E_b (Fe_nS_m) = - \{ Et(Fe_nS_m) - n Et(Fe_1) - m Et(S_1) \} \quad (1.8)$$

De même, il est possible de définir l'énergie de liaison par atome ( $E_{ba}$ ), donnée par :

$$E_{ba} (Fe_nS_m) = \frac{1}{n+m} \{ n Et(Fe_1) + m Et(S_1) - Et(Fe_nS_m) \} \quad (1.9)$$

Dans cette expression, l'énergie de chaque liaison est supposée être la même. C'est ainsi que, pour les quatre agrégats les plus stables, le tableau 1.29 rapporte les données relatives à ces paramètres dans la phase F de leur état neutre.

TAB. 1.29 –  $E_b$  (Binding Energy en anglais, énergie de liaison ou de cohésion) et  $E_{ba}$  (Binding Energy per atom en anglais ou énergie de liaison par atome) pour les structures géométriques optimisés des agrégats libres  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_2S_1$ ,  $Fe_2S_2$  les plus stables dans la phase F de l'état neutre.

Agrégat	$E_b$ (eV)	$E_{ba}$ (eV)
$Fe_1S_1$	4.38	2.19
$Fe_2S_1$	7.82	2.61
$Fe_1S_2$	8.25	2.75
$Fe_2S_2$	8.66	2.17

### 1.2.4 Réactivité chimique

Entrant dans le cadre de la réactivité chimique, la relation principale, obtenue à partir de calculs en DFT, a été établie par Parr, Donnelly, Levy et Palk [38]. En effet, cette relation établit le lien entre le potentiel chimique et la première dérivée de l'énergie par rapport au nombre  $N$  d'électrons et donc avec l'opposé de l'électronégativité :  $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v = -\chi \simeq -\frac{1}{2}(IP + EA)$  [39, 40]. Il faut noter que  $\chi$ ,  $IP$  et  $EA$  représentent respectivement l'électronégativité, le premier potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de chaque agrégat. Sur le plan chimique,  $\mu$  caractérise, d'une part la capacité d'un système à fournir une densité électronique et d'autre part le transfert d'électron entre éléments réactifs, le flux de charges étant orienté du potentiel chimique le plus élevé vers celui le plus bas.

Par ailleurs, le second terme, la dureté chimique, mesure quant à lui la résistance (ou l'opposition) à la redistribution de charges. Ce terme, lié à la seconde dérivée de l'énergie par rapport au nombre  $N$  des électrons, est défini par  $\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right) \simeq \frac{1}{2}(IP - EA)$  [39]. De plus, il est possible de définir la *mollesse*  $\sigma$  (ou softness) comme étant l'inverse de  $\eta$  :  $\sigma = 1/\eta$  [39]. Ceci étant, le tableau 1.30 rapporte le potentiel chimique ( $\mu$ ) la dureté ( $\eta$ ) des différents agrégats.

Ceci dit, pour un système (solide, agrégat ou molécule) non polarisé (ou non magnétique), le gap est donné par  $IP - EA$ . Il est bien établi que, le gap  $E_g$ , obtenu à partir de résultats de calculs utilisant la méthode de KS c'est-à-dire  $E_g = E_{LUMO}^{KS} - E_{HOMO}^{KS}$ , obtenu même avec la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte, est différent de  $IP - EA$  [41].

TAB. 1.30 – Potentiel (premier) d’Ionisation adiabatique, affinité électronique adiabatique, potentiel chimique, électronégativité, dureté (hardness) et mollesse (softness) chimique des agrégats libres  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_2S_1$ ,  $Fe_2S_2$  les plus stables, dans la phase F de l’état neutre.

Agrégat	$AIP$ (eV)	$AEA$ (eV)	$\mu = -\chi$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\sigma$ (eV)
$Fe_1S_1$	8.10	1.43	-4.77	4.77	3.34	0.06
$Fe_2S_1$	7.10	1.51	-4.31	4.31	2.80	0.35
$Fe_1S_2$	9.14	1.65	-5.40	5.40	3.75	0.10
$Fe_2S_2$	6.55	1.06	-3.93	3.93	2.71	0.27

### 1.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons porté notre attention sur l’étude des quatre premiers agrégats libres les plus stables, à savoir i) le dimère  $Fe_1S_1$ , ii) les trimères  $Fe_1S_2$  forme-V et  $Fe_2S_1$  forme- $\Delta$ , iii) le tétramère  $Fe_2S_2$  forme rhombique. Dans la phase F de l’état neutre, il faut noter un transfert de charges des atomes de fer vers ceux du soufre, conformément à leur électronégativité<sup>10</sup>. C’est ainsi que la différence des électronégativités, égale à 0.75, montre que le pourcentage d’ionicité des liaisons simples est comprise entre 12 et 15 %, ce qui signifie que la liaison Fe-S est une liaison covalente avec un léger pourcentage d’ionicité. C’est ainsi que lors d’une opération d’oxydoréduction, l’électron perdu (ou gagné) provient (ou se répartit) des (entre les) atomes de fer et soufre comme le rapporte le tableau 1.31.

TAB. 1.31 – Répartition de l’électron perdu (ou gagné) lors d’une opération d’oxydoréduction, dans la phase F de l’état neutre des agrégats libres  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_2S_1$ ,  $Fe_2S_2$  les plus stables.

Agrégat	oxydation		réduction	
	Fe (%)	S (%)	Fe (%)	S (%)
$Fe_1S_1$	63.6	36.4	60.4	39.6
$Fe_1S_2$	64.8	17.6	43.0	28.5
$Fe_2S_1$	37.0	26.0	38.8	22.4
$Fe_2S_2$	31.8	18.2	32.4	17.6

Nous nous sommes également intéressés au comportement magnétique de ces quatre agrégats les plus stables ainsi sur les effets du magnétisme sur les distorsions géo-

<sup>10</sup>Selon l’échelle de Pauling, les électronégativités du fer et du soufre sont respectivement donnée par 1.83 et 2.58.

métriques (effet Jahn-Teller<sup>11</sup>). Comportant un seul atome de fer, les structures du dimère  $Fe_1S_1$  et du trimère  $Fe_1S_2$  ont été uniquement optimisées dans la phase ferromagnétique. La magnétisme a donc peu d'effet sur lesdites structures géométriques. Contrairement aux cas précédents, les structures géométriques du trimère  $Fe_2S_1$  et du tétramère  $Fe_2S_2$ , comportant chacune deux atomes de fer, ont été en effet optimisées à la fois dans les phases ferromagnétique (F) et antiferromagnétique (AF). Dans ce cas, le magnétisme a plus d'effet sur la longueur de liaison Fe-Fe que sur la longueur de liaison S-S. Par ailleurs, dans la phase F des états anionique, neutre et cationique, les moments magnétiques de chaque atome de fer décroissent de manière substantielle en allant des systèmes à un atome de fer vers ceux ayant deux atomes de fer. Ceci s'explique par le fait que, à mesure que le nombre d'atomes augmente, les atomes de fer établissent de plus en plus de liaison.

Aux petites distorsions de longueurs près, les agrégats  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_2S_1$ ,  $Fe_2S_2$  gardent pratiquement les mêmes structures géométriques. Néanmoins, il faut noter que, outre les états anionique et neutre de la phase F, on observe un changement de structure géométrique dans la phase F de l'état cationique pour l'agrégat  $Fe_1S_2$  : en effet la structure passe de la forme-V à celle ayant la forme- $\Delta$ .

La structure calculée de l'agrégat  $Fe_2S_2$  a une forme rhombique et planaire, de même forme que celle contenue dans le cœur de certaines protéines (ferredoxines et histidine). Ce résultat est de plus conforme à celui obtenu par Zhongde Yu et al. [10]. Les deux fers présentent, outre les deux ponts soufres, une très faible liaison chimique [10] entre eux. La structure rhombique est plus stable que celle des trois autres isomères (1.10). Le couplage AF entre atomes de Fe est plus stable que ceux en F (P) de 0.23 (1.68), 1.57 (1.64) et 0.67 (2.47) eV pour les états neutre, anionique et cationique respectivement. En outre, les moments magnétiques des atomes de Fe obtenus pour  $Fe_2S_2^0$  ( $2.89 \mu_B$ ),  $Fe_2S_2^-$  ( $3.21 \mu_B$ ) et  $Fe_2S_2^+$  ( $2.96 \mu_B$ ) dans l'ordre AF sont en quelque sorte plus grands que ceux obtenus dans le cas F (2.10, 1.45,  $2.60 \mu_B$  respectivement). Les distorsions géométriques induites par le magnétisme effectent plus la distance Fe-Fe, tandis que la distance Fe-S demeurent pratiquement inchangées. En effet, l'écart maximum des longueurs Fe-Fe est de 11 % dans les états  $Fe_2S_2^0$  et  $Fe_2S_2^-$ , 8 % dans l'état  $Fe_2S_2^+$ , mais seulement de 2-4 % pour la liaison Fe-S en allant du l'agrégat neutre à ceux ionisés [27].

---

<sup>11</sup>Toute molécule non-linéaire qui possède un niveau fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule.

## Chapitre 2

### Pentamères libres $Fe_2S_3$ et $Fe_3S_2$

Ce chapitre est consacré à l'étude de deux pentamères libres, à savoir le  $Fe_2S_3$  et le  $Fe_3S_2$ . Selon leurs structures géométriques respectives les plus stables (fig. -2.1-a-, fig. -2.11-a-), elles ne présentent aucun chemin de formation simple qui permet de passer de l'une à l'autre. Cependant, ces deux pentamères, composés de cinq atomes chacun, peuvent s'obtenir à partir du tétramère  $Fe_2S_2$  auquel il est possible d'ajouter soit un atome de fer soit un atome de soufre. A cet effet, l'isomère le plus stable (fig. -2.1-a-) de l'agrégat  $Fe_2S_3$  peut par exemple se former à partir du tétramère  $Fe_2S_2$  auquel on ajoute un atome de soufre ( $Fe_2S_2 + S_1 \longrightarrow Fe_2S_3$ ). Quant à l'isomère le plus stable (fig. -2.11-a-) de l'agrégat  $Fe_3S_2$ , il peut également se former à partir du tétramère  $Fe_2S_2$  auquel un atome de fer est ajouté de tel sorte qu'il chapeaute une des deux faces dudit tétramère ( $Fe_2S_2 + Fe_1 \longrightarrow Fe_3S_2$ ).

Par ailleurs, il faut noter que ces deux agrégats n'existent dans aucune protéine. Ils ont été cependant synthétisés en phase gazeuse par ablation laser à l'état cationique [10] puis à l'état anionique [7]. Comme aucune indication expérimentale n'a été fournie concernant leurs géométries, il est nécessaire d'effectuer une recherche systématique des structures des isomères les plus plausibles.

Il est évident que le nombre plausible d'isomères est d'autant plus important que le nombre d'atomes est élevé. Aussi, une dizaine et une huitaine d'isomères environ de chaque agrégat sus-cité ont été respectivement envisagés. Certains d'entre eux, notamment ceux à structure plane et linéaire, ont d'abord été relaxés avec contraintes. Ils ont été ensuite relaxés de nouveau sans contraintes<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Lors de l'optimisation des structures géométriques des agrégats libres, on contraint celles-ci à rester soit planes soit linéaires en annulant les forces transversales.

## 2.1 Propriétés structurales et magnétiques

### 2.1.1 Agrégat libre $Fe_2S_3$ : isomères

Comme cela été précédemment souligné, cette structure, ne figurant dans aucune protéine, a été cependant synthétisée en phase gazeuse à l'état anionique [7] (fig. -1.2-). Les structures géométriques des isomères les plus plausibles de l'agrégat  $Fe_2S_3$  ont fait l'objet d'une recherche systématique qui a permis d'aboutir à environ une dizaine. Ces derniers, illustrés par la figure 2.1 ont été en effet respectivement nommées a)  $Fe_2S_2$ -S 2D, b)  $Fe_2S$ -S 3D, c)  $Fe_2S_3$  bipyramide, d) S-FeFe-SS forme-Z, e)  $Fe_2S_3$  forme-A, f)  $Fe_2S_3$  forme-W, g)  $Fe_2S_3$  forme-Z, h)  $Fe_2S_3$ -3D forme-anno, i)  $Fe_2S_3$  forme-L, j)  $Fe_2S_3$ -2D forme-anno.

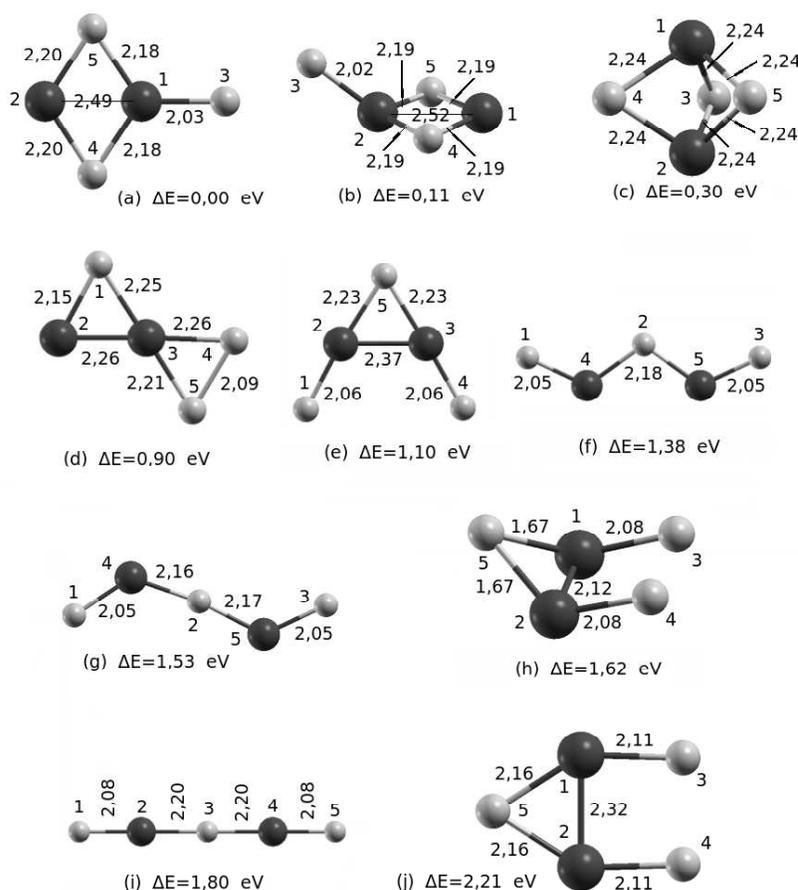


FIG. 2.1 – Structures optimisées des isomères les plus plausibles du pentamère  $Fe_2S_3$ , longueurs de liaison  $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{Fe-S}$  dans la phase F de l'état neutre.

Le premier isomère (fig. -2.1.a-), a une structure planaire. Elle est en effet consti-

tuée par l'association d'un tétramère  $Fe_2S_2$  quasi-rhombique et d'un dimère  $Fe_1S_1$ . Ces deux structures, partageant l'atome  $Fe_1$ , sont reliées entre elles de sorte que l'angle  $\theta_{Fe_2-Fe_1-S_5}$  soit plat. C'est pourquoi cet isomère a été nommé  $Fe_2S_2$ -S 2D. Par ailleurs, dans cette structure, l'atome  $Fe_1$  établit trois liaisons avec ses voisins respectifs ( $S_3$ ,  $S_4$  et  $S_5$ ) alors que l'atome  $Fe_2$  n'en établit que deux avec ses voisins soufres ( $S_3$ ,  $S_4$ ). C'est ainsi que ces deux fers sont inéquivalents. Ceci étant, cette structure présente, sur le plan géométrique, une symétrie du type  $C_{2v}$ .

De part sa constitution, le deuxième isomère, illustré par la figure 2.1.b, possède les mêmes éléments de base que la structure précédente  $Fe_2S_2$ -S 2D (fig. -2.1.a-). La différence dans leurs structures géométriques réside simplement dans le fait que le triplet d'atomes ( $Fe_2$ ,  $Fe_1$  et  $S_5$ ) forment plutôt un angle  $\theta_{Fe_1-Fe_2-S_5}$  obtus. Par ailleurs, son niveau d'énergie est situé à 0,11 eV au-dessus du niveau fondamental (fig. -2.1.a-). De plus, il faut noter que le plan de symétrie  $\Pi_{123}$  contient le triplet d'atomes ( $Fe_1$ ,  $Fe_2$  et  $S_3$ ). C'est ainsi qu'il a été nommé  $Fe_2S_2$ -S 3D et présente, sur le plan géométrique, une symétrie du type  $C_s$ .

Par ailleurs, le troisième isomère, illustré par la figure 2.1.c, se présente sous la forme d'une bipyramide à base triangulaire formée par le triplet d'atomes ( $S_3$ ,  $S_4$  et  $S_5$ ). Elle a été, pour ce faire, nommée  $Fe_2S_3$  bipyramide. Occupant sur le plan géométrique des sites équivalents, chacun des fers ( $Fe_1$  et  $Fe_2$ ) établit trois liaisons avec ses voisins ( $S_3$ ,  $S_4$  et  $S_5$ ). Les atomes de fer ( $Fe_1$ ,  $Fe_2$ ) et ceux de soufre ( $S_3$ ,  $S_4$  et  $S_5$ ) n'établissent respectivement aucune liaison entre eux. Cependant, contre toute attente, ladite structure ne présente pas d'axe de symétrie d'ordre trois car le triangle en question est isocèle ( $R_{34} = R_{35} = 3.28 \text{ \AA}$ ,  $R_{45} = 3.43 \text{ \AA}$ ). Les atomes de soufre n'occupent donc pas des sites équivalents. En outre, dans la phase F de l'état neutre, le niveau d'énergie de cette structure est situé à 0.30 eV au-dessus du niveau fondamental (fig. -2.1.a-). Par ailleurs, les plans de symétrie  $\Pi_{123}$  et  $\Pi_{345}$  contiennent respectivement les triplets d'atomes ( $Fe_1$ ,  $Fe_2$  et  $S_3$ ), ( $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ ). C'est ainsi que l'isomère  $Fe_2S_3$  bipyramide présente, sur le plan structural, une symétrie du type  $C_s$ .

Pour les six isomères restants de l'agrégat  $Fe_2S_3$ , moins stables que les trois premiers, on se contente simplement, pour leur description, de leurs figures respectives (fig. -2.1-d-, -e-, -f-, -g-, -h-, -i-, -j-). A titre indicatif, dans la phase F de l'état neutre, leurs niveaux d'énergies sont situés à 0.90, 1.10, 1.38, 1.53, 1.62, 1.80 et 2.21 eV au-dessus du niveau de l'état fondamental (fig. -2.1-a-, fig. -2.2-).

Les figures, illustrant les longueurs de liaison  $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{Fe-S}$  (fig. -2.1-), les moments magnétiques  $M_{at}$  (fig. -2.7-) ainsi que les charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  (fig. -2.8-), montrent que lesdits isomères peuvent être classés selon leur groupe ponctuel de sy-

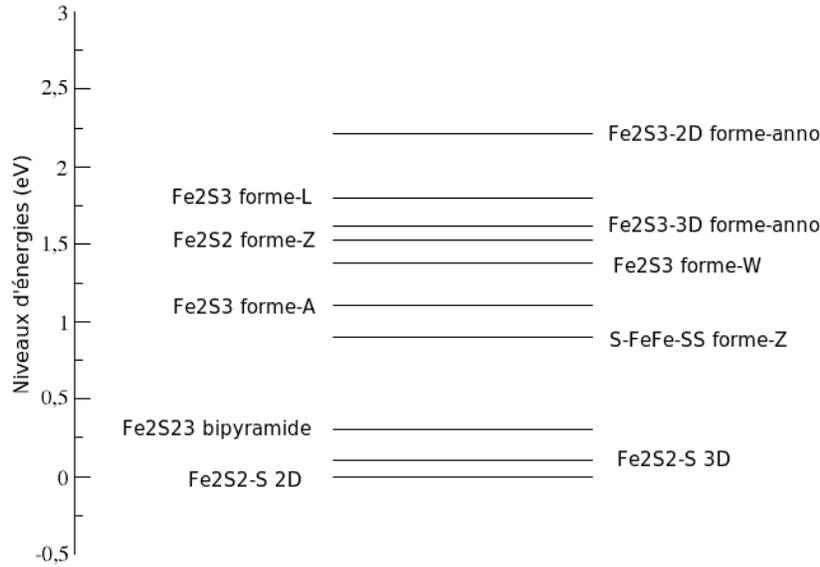


FIG. 2.2 – Classement par ordre croissant des énergies relatives, des isomères les plus plausibles du pentamère  $Fe_2S_3$ , dans la phase F de l'état neutre.

métrie (GPS). En effet, ils peuvent être répertoriés dans i) le GPS  $C_{2v}$  pour les isomères illustrés par la figure 2.3, ii) le GPS  $C_s$  pour ceux illustrés par la figure 2.4, iii) et enfin le GPS  $D_{\infty h}$  pour celui illustré par la figure 2.5.

Par ailleurs, dans les phases F, AF et P, une étude détaillée a été effectuée sur l'isomère le plus stable  $Fe_2S_2$ -S 2D de l'agrégat  $Fe_2S_3^{-/0/+}$  (fig. -2.1-a-). Il faut noter que, outre les structures géométriques, cette figure comporte entre autres les longueurs de liaison ( $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{Fe-S}$ ) ainsi que les charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  entre atomes de fer et de soufre. De plus, la figure 2.6 rapporte les moments magnétiques des atomes de fer et de soufre.

D'un point de vue magnétique, la structure  $Fe_2S_2$ -S 2D la plus stable des agrégats  $Fe_2S_3^{-/0/+}$  montre que les moments magnétiques des atomes  $Fe_2$  ont, dans la phase F, une valeur légèrement supérieure à celle des atomes  $Fe_1$ . Ceci peut s'expliquer par le fait que la coordinance de  $Fe_2$  (bicoordonné) est plus petite que celle de  $Fe_1$  (tricoordonné). Par ailleurs, dans la phase F de l'état neutre, les atomes de fer  $Fe_1$  et  $Fe_2$  ont par exemple pour valeur ( $MM_{Fe_1} = 2.08 \mu_B$ ,  $MM_{Fe_2} = 3.02 \mu_B$ ) (fig. -2.6-). Il est utile de noter que la structure  $Fe_2S_2$ -S 2D atteint, dans la phase AF de l'état anionique, son niveau d'énergie fondamentale (fig. -2.1-e-). Par ailleurs, on remarque que les cinq premiers isomères présentent un moment magnétique total moyen de l'ordre de  $6 \mu_B$  (fig. -2.7-). Aussi, dans le cas de l'isomère  $Fe_2S_2$ -S 2D, le fort moment magnétique des

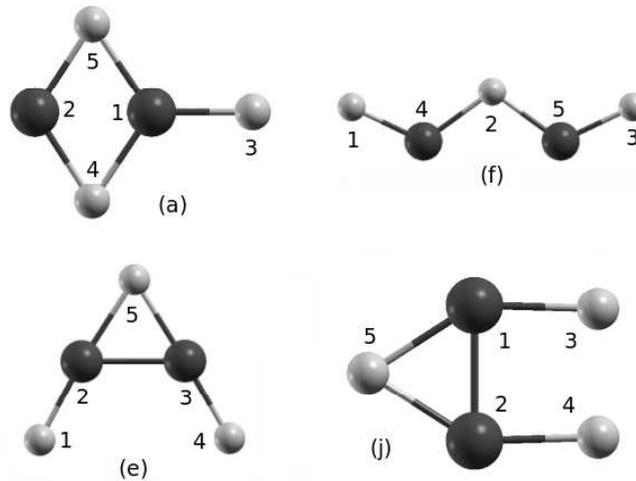


FIG. 2.3 – Isomères du pentamère  $Fe_2S_3$  dont la structure géométrique a la symétrie du type  $C_{2v}$ .

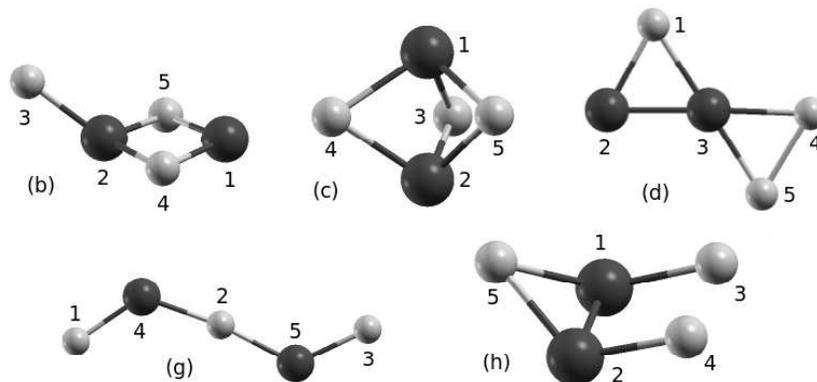


FIG. 2.4 – Isomères du pentamère  $Fe_2S_3$  dont la structure géométrique a la symétrie du type  $C_{3v}$ .

fers  $Fe_1$  et  $Fe_2$  peut s'expliquer par le fait que, en phase P de l'état neutre, le maximum de la pdos de l'orbitale 'd' du fer coïncide avec le niveau de Fermi (fig. -2.9-).

On focalise maintenant notre attention sur les atomes de soufre qui, à l'état naturel, sont non magnétiques mais qui peuvent être polarisés par les atomes de fer (fig. -2.1-). Aussi, les moments magnétiques ( $M_{S_4} = M_{S_5}$ ,  $M_{S_3}$ ) des sulfures ( $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$ ), de l'isomère  $Fe_2S_2$ -S 2D, ont pour valeur (0.30, 0.29  $\mu_B$ ) (fig. -2.7-). On note que les écarts maximums entre moments magnétiques ne dépassent pas les 0,02  $\mu_B$ . Comme pour les atomes de fer, le moment magnétique du soufre bi-coordonné est voisin des moments magnétiques de ceux mono-coordonnés. Ceci peut s'expliquer par le fait que les

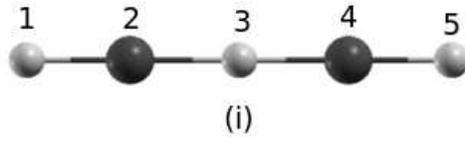


FIG. 2.5 – Isomère du pentamère  $Fe_2S_3$  dont la structure géométrique a la symétrie du type  $D_{\infty h}$ .

TAB. 2.1 – Charges délocalisées ( $\delta_{Fe}^{\pm}$  et  $\delta_S^{\pm}$ ) en fraction d'électron entre atomes de fer et de soufre de l'isomère le plus stable de l'agrégat  $Fe_2S_3$ , dans la phase F des états anionique ( $Fe_2S_3^{(-)}$ ), neutre ( $Fe_2S_3^{(0)}$ ) et cationique ( $Fe_2S_3^{(+)}$ ). Les signes (-) et (+) signifient un gain et une perte d'une portion d'électron respectivement.

Isomères Etat F	$\delta_{Fe_1}$	$\delta_{Fe_2}$	gain ou perte en fraction d'électron	$\delta_{S_3} = \delta_{S_4}$	$\delta_{S_5}$	gain ou perte
Fe2S2-S 2D						
$Fe_2S_3^{(-)}$	0.29	0.13	-0.29 (gain)	-0.46	-0.50	-0.71 (gain)
$Fe_2S_3^{(0)}$	0.29	0.42		-0.28	-0.15	
$Fe_2S_3^{(+)}$	0.35	0.63	0.27 (perte)	-0.06	0.14	0.73 (perte)

atomes bi-coordonnés reçoivent plus de charges des fer que l'atome monocoordonné. Par ailleurs, pour un état anionique, neutre et cationique donné, les écarts maximums dus au magnétisme (F, AF) sur les longueurs de liaison  $R_{Fe_1-Fe_2}$ ,  $R_{Fe_1-S_4} = R_{Fe_1-S_5}$  et  $R_{Fe_2-S_4} = R_{Fe_2-S_5}$  n'excèdent pas les 12.07, 9.45 et 6.02 % respectivement (fig. -2.6-). Nous notons que le magnétisme a une plus grande incidence sur les longueurs de liaison Fe-Fe que sur celles S-S.

Ainsi, pour l'isomère  $Fe_2S_2$ -S 2D de l'agrégat  $Fe_2S_3^{-/0/+}$ , l'optimisation des structures géométriques dans les phases (F, AF et P) a permis d'aboutir aux énergies relatives à la structure la plus stable (fig. -2.6-e-). Aux petites déformations près, les structures géométriques gardent globalement la même forme (fig. -2.6-). Aussi, pour tout état anionique, neutre, cationique l'écart maximum  $\Delta R_{Fe-S}$  dû au magnétisme sur les longueurs de liaison Fe-S,  $R_{Fe_2S_4} = R_{Fe_2S_5}$ ,  $R_{Fe_1S_4} = R_{Fe_1S_5}$  et  $R_{Fe_1S_3}$ , n'excède pas les 1.38, 5.53 et 5.00 % respectivement. De plus, les écarts maximums  $\Delta R_{Fe-Fe}$  sur les longueurs de liaison Fe-Fe n'excède pas les 12.06 % (Tab. -2.2-). Ici encore, il faut noter que le magnétisme a une plus grande incidence sur les longueurs de liaison Fe-Fe  $\Delta R_{Fe-Fe} = 12.06$  que sur celles Fe-S  $\Delta R_{Fe-S} = 5.53$ .

Une description complète des symétries des isomères de l'agrégat  $Fe_2S_3$  nécessite,

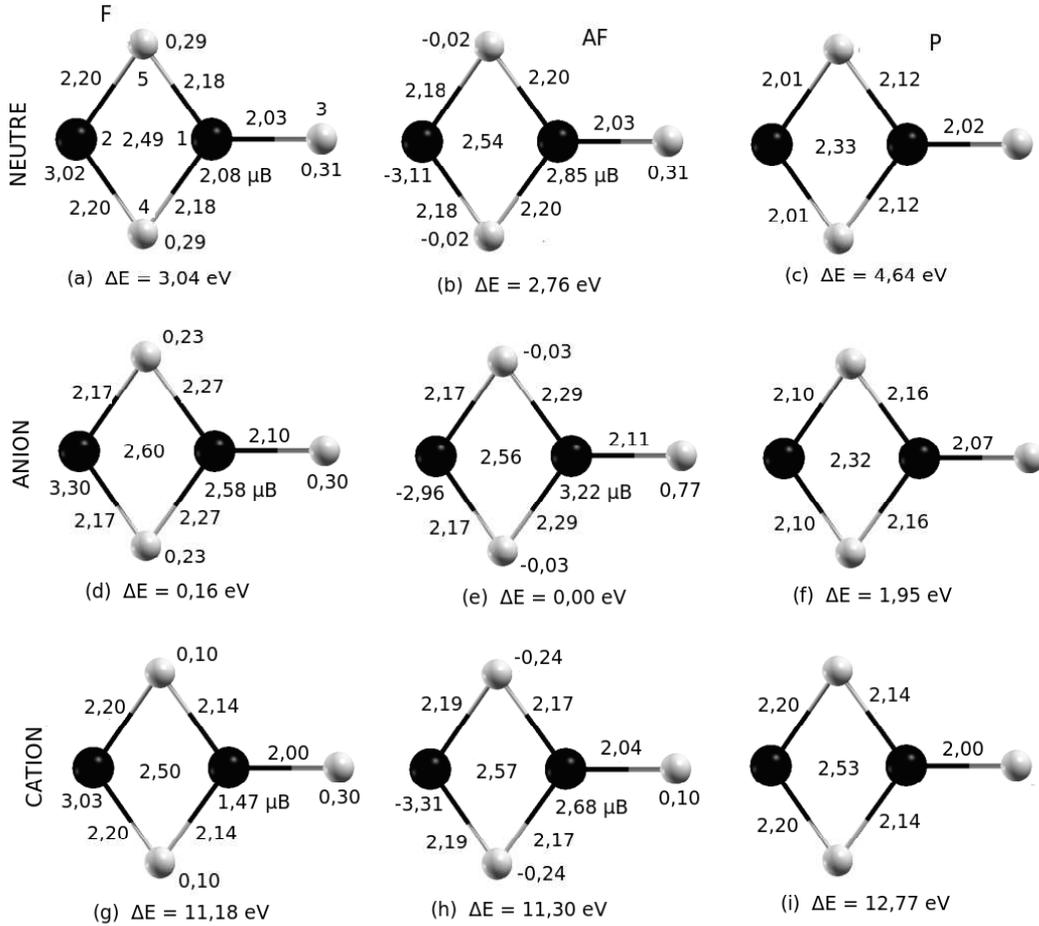


FIG. 2.6 – Structures optimisées de l’isomère  $Fe_2S_2$ -S 2D pour les trois états ionisés  $Fe_2S_3^{-/0/+}$ , écarts d’énergies relativement à celle de la plus stable (e), longueurs de liaison  $R_{Fe-S}$  et moments magnétique des atomes de fer et de soufre.

outre les informations concernant les propriétés géométriques et magnétiques  $M_{at}$  (fig. -2.6-), la donnée des charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  (fig. -2.10-). En effet, selon leur électro-négativité et dans la phase F de l’état neutre, on observe un transfert de  $0.71 |e|$  des atomes de fer vers ceux de soufre dans l’isomère  $Fe_2S_2$ -S 2D. Par ailleurs, la lecture des données du tableau 2.1 montre qu’à l’état ionisé (anion ou cation), l’électron gagné (ou perdu) se répartit (provient) entre les (des) atomes de fer et de soufre des différents isomères. C’est ainsi que, à l’état anionique (ou réduit) l’électron gagné par l’isomère  $Fe_2S_2$ -S 2D se répartit à raison de 0.29, 0.71 entre les atomes de fer et de soufre respectivement (Tab. -2.1-). Par ailleurs, à l’état cationique (ou oxydé), l’électron perdu provient des atomes de fer et de soufre à raison de 0.27, 0.73. De plus, quelle que soit son arrangement magnétique (F, AF et P) et quel que soit son état d’oxydation

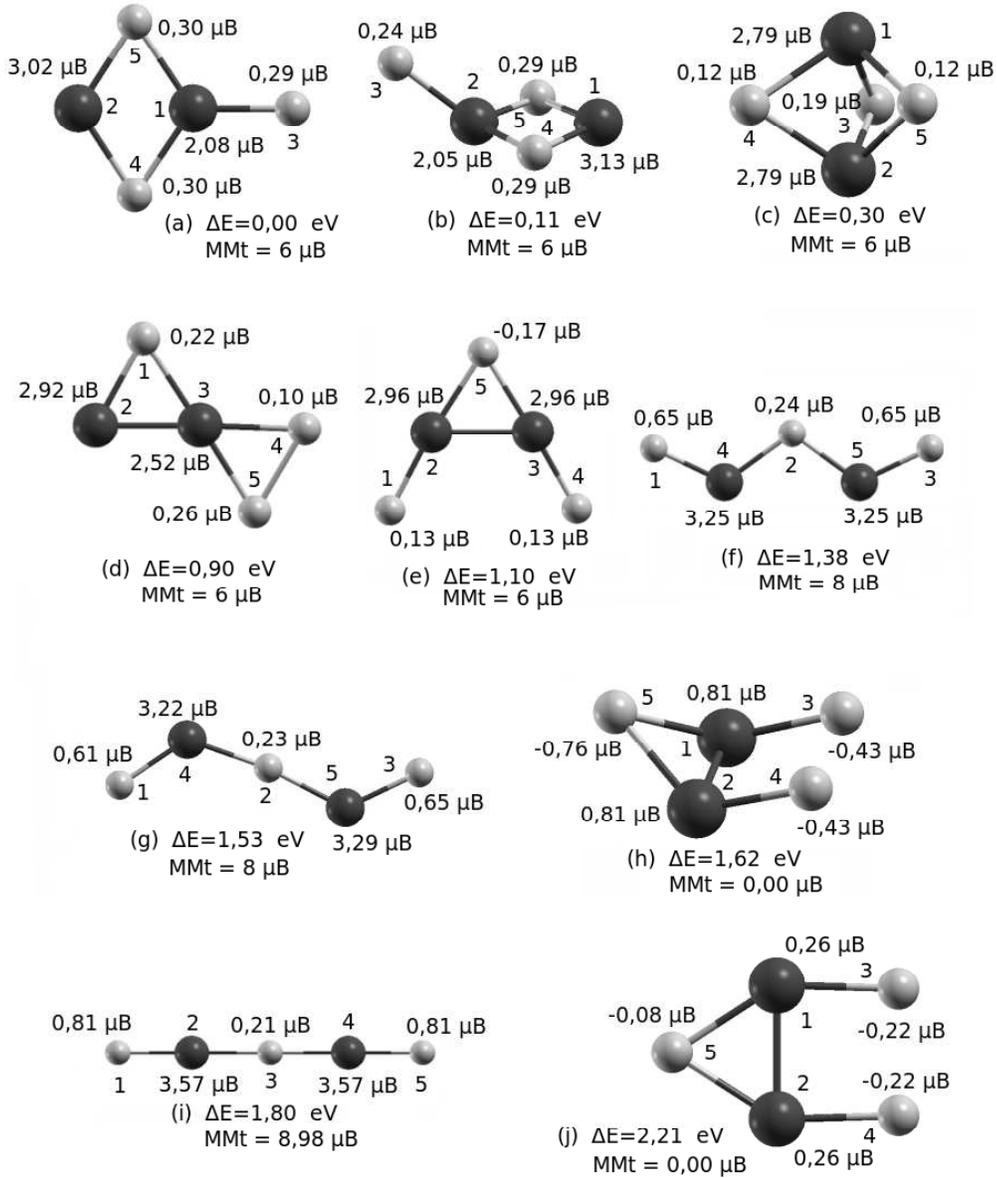


FIG. 2.7 – Moments magnétiques  $M_{at}$  des atomes de fer et de soufre des isomères les plus plausibles du pentamère  $Fe_2S_3$ , dans la phase F de l'état neutre.

(anion, neutre et cation), les données illustrées par la figure 2.6 montrent que l'isomère  $Fe_2S_2$ -S 2D a toujours une symétrie du type  $C_{2v}$ . Ceci étant, pour un arrangement magnétique (F, AF et P) donnée, les écarts maximums dus aux degré d'oxydation (anion, neutre et cation) sur les longueurs de liaison Fe-S ( $R_{Fe_2S_4} = R_{Fe_2S_5}$ ,  $R_{Fe_1S_4} = R_{Fe_1S_5}$  et  $R_{Fe_1S_3}$ ) n'excède pas les 4.42, 1.38 et 6.07 % respectivement (fig. -2.6-).

Dans les phases F et P, les deux atomes de fer de l'isomère  $Fe_2S_2$ -S 2D occupent

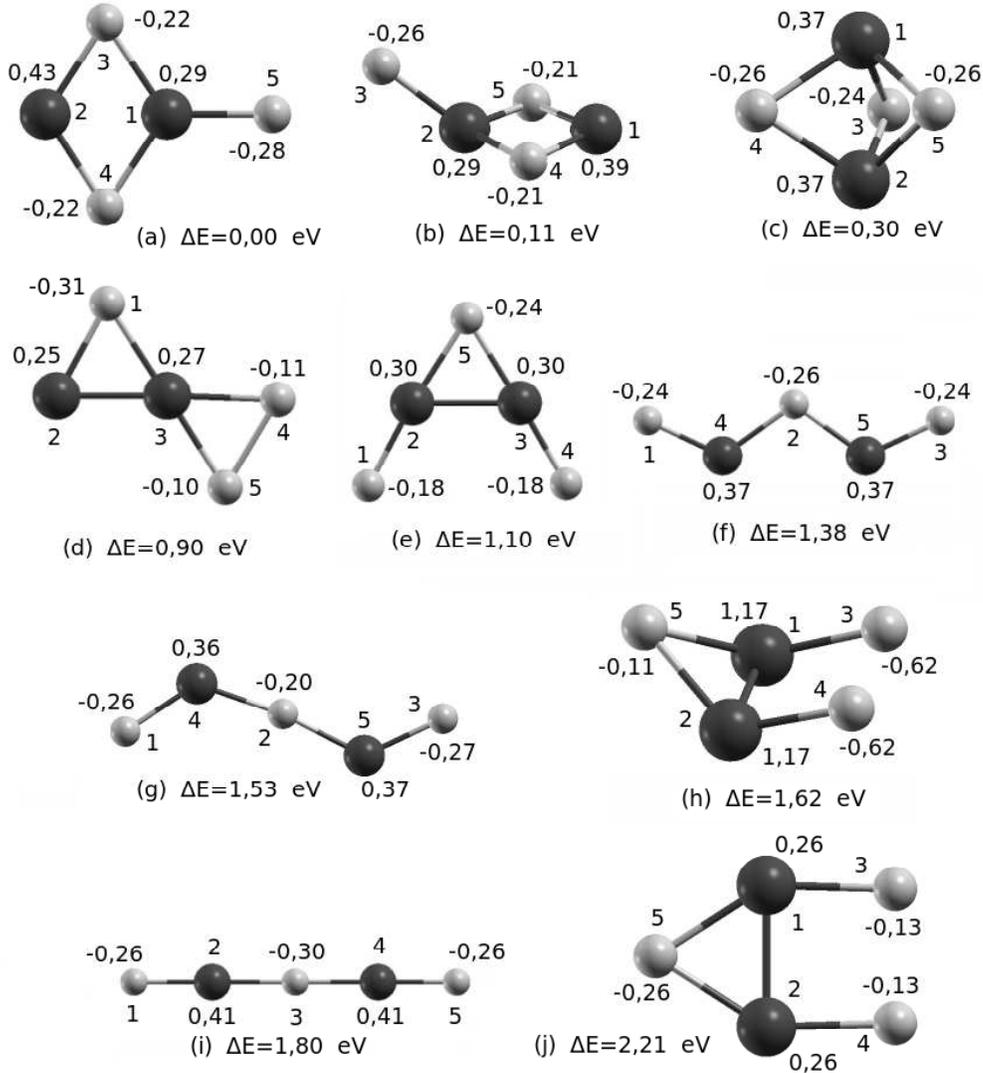


FIG. 2.8 – Charges délocalisées en fraction d’électron entre atomes de fer et de soufre des isomères les plus plausibles du pentamère  $Fe_2S_3$ , dans la phase F de l’état neutre.

deux sites inéquivalents (fig.-2.6-, 2.10) et (Tab -2.3-). En effet,  $Fe_1$  établit trois liaisons avec ses voisins ( $S_3, S_4, S_5$ ) tandis que le fer  $Fe_2$  n’en établit que deux avec les soufres ( $S_4$  et  $S_5$ ). Ceci montre que, à l’état anionique, neutre et cationique, les longueurs de liaison  $R_{Fe_1S_4} = R_{Fe_1S_5}$  sont respectivement égales à 2.27 (0.22), 2.18 (0.08), 2.14 (0.12) (Tab. -2.3-). En se plaçant dans les mêmes états que précédemment, les longueurs de liaison ( $R_{Fe_2S_4} = R_{Fe_2S_5}$ ) ont respectivement pour valeur 2.17 (0.04), 2.20 (0.05), 2.20 Å (0.05) (Tab. -2.3-). C’est ainsi que la sous-structure  $Fe_2S_2$  de l’agrégat  $Fe_2S_3$ -2D, ayant une symétrie du type  $C_{2v}$ , a une allure quasi-rhombique (ou quasi-losange).

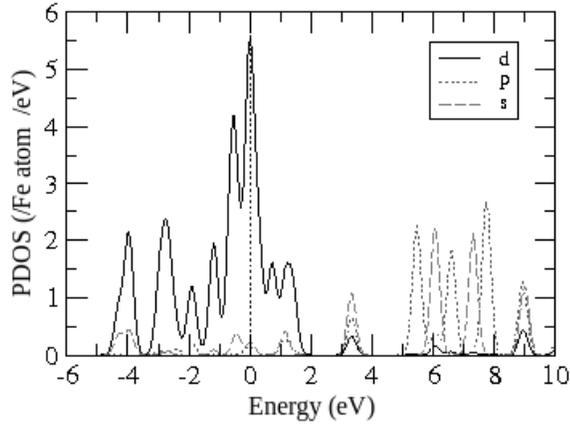


FIG. 2.9 – Densité d'états projetées sur les orbitales s, p et d de l'atome de Fe de l'agrégat  $Fe_2S_3$  dans la phase P de l'état neutre.

TAB. 2.2 – Longueurs de liaison  $R_{Fe-Fe}$  et écarts maximums  $\Delta R(\%)$ , par rapport à  $R_{Fe-Fe}$ , dans l'isomère le plus stable  $Fe_2S_2-S$  2D, de l'agrégat  $Fe_2S_3$ , dans les phases F, AF et P des états (anion, neutre et cation).

	$R_{Fe-Fe}$ (Å)			$\Delta R_{max}(\%)$
	F	AF	P	
$Fe_2S_3^{(0)}$	(a) 2.49	(b) 2.54	(c) 2.33	9.01
$Fe_2S_3^{(-)}$	(d) 2.60	(e) 2.56	(f) 2.32	12.06
$Fe_2S_3^{(+)}$	(g) 2.50	(h) 2.57	(i) 2.53	2.80

### 2.1.2 Agrégat libre $Fe_3S_2$ : isomères

A l'instar de l'agrégat  $Fe_2S_3$ , cette structure, ne figurant dans aucune protéine, a été cependant synthétisée en phase gazeuse à l'état cationique [10] (fig. -1.1-) et à l'état anionique [7] (fig. -1.2-). Illustrés par la figure 2.11, les isomères de l'agrégat  $Fe_3S_2$  ont ainsi fait l'objet d'une recherche systématique des structures géométriques les plus plausibles. Pour ce faire, huit structures ont été étudiées et nommées respectivement i)  $Fe_3S_2$  bipyramide (a), ii)  $Fe_3S_2$  forme-W (b), iii)  $Fe_3S_2$  forme-Z (c), iv)  $Fe_2S_2-Fe$  2D (d), v)  $Fe_3S_2$  pentag-3D (e), vi)  $Fe_3S_2$  pentag-2D (f), vii)  $Fe_3S_2$  forme-U (g) et viii),  $Fe_3S_2$  forme-L (h).

Le premier isomère est illustré par la figure 2.11-a. Comme pour l'isomère  $Fe_2S_2-S$  2D (fig. -2.11-a-), il a la structure d'une bipyramide, constituée d'un triplet de fer ( $Fe_1$ ,  $Fe_2$ ,  $Fe_3$ ) formant un triangle isocèle ( $R_{Fe_1-Fe_2} = R_{Fe_1-Fe_3} = 2.29$  et  $R_{Fe_2-Fe_3} = 2.44$ ). Les deux faces dudit triangle sont respectivement chapeautées par les atomes  $S_4$  et

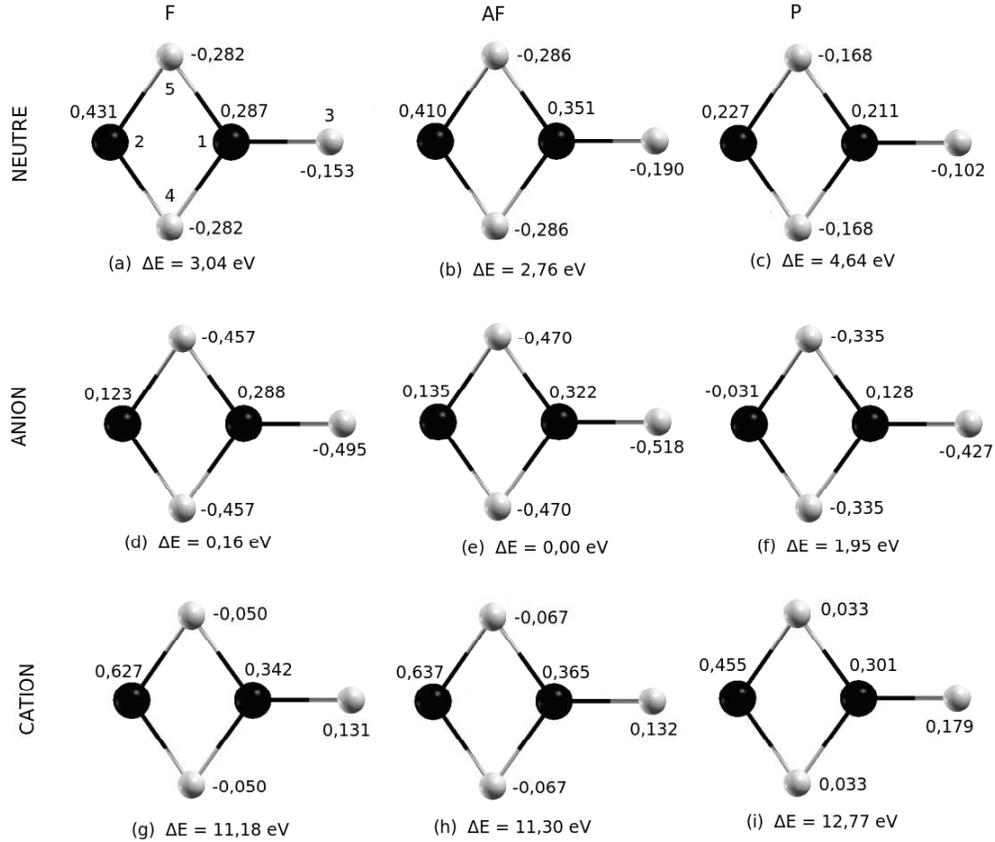


FIG. 2.10 – Charges délocalisées (en fraction d'électron) entre atomes de fer et de soufre de l'isomère le plus stable Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-S 2D du pentamère Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, dans les phases (F, AF et P) des états neutre et ionisés (+/-).

S<sub>5</sub> tri-coordonnés. C'est ainsi que cet isomère a été nommé Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub> bipyramide. Par ailleurs, sur le plan de la structure géométrique, les atomes Fe<sub>2</sub> et Fe<sub>3</sub> occupent deux sites équivalents tandis que le troisième fer Fe<sub>1</sub> occupe un site inéquivalent aux deux précédents. C'est pourquoi cette structure présente, sur le plan structural, une symétrie du type C<sub>2v</sub>.

Le deuxième isomère, illustré par la figure 2.11-b, a quant à lui une structure planaire, constituée d'un triplet de fer (Fe<sub>1</sub>, Fe<sub>2</sub> et Fe<sub>3</sub>) en forme d'un triangle isocèle ( $R_{Fe_1-Fe_2} = R_{Fe_1-Fe_3} = 2,66 \text{ \AA}$  et  $R_{Fe_2-Fe_3} = 2,28 \text{ \AA}$ ) dont les deux côtés (Fe<sub>1</sub> – Fe<sub>3</sub>) et (Fe<sub>2</sub> – Fe<sub>3</sub>) sont respectivement pontés par les sulfures S<sub>4</sub> et S<sub>5</sub>. Cet isomère est alors nommé Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub> forme-W. Les deux atomes Fe<sub>1</sub> et Fe<sub>2</sub> occupent, sur le plan structural, deux sites équivalents. La structure a une symétrie du type C<sub>2v</sub>.

Par ailleurs, le troisième isomère, illustré par la figure 2.11-c, ayant également une forme planaire. Il est constitué de deux trimères (Fe<sub>2</sub>S<sub>1</sub>), composées par les atomes

TAB. 2.3 – Longueurs de liaisons  $R_{13}$ ,  $R_{14} = R_{15}$ ,  $R_{24} = R_{25}$  de l’isomère le plus stable  $Fe_2S_2$ -S 2D de l’agrégat  $Fe_2S_3^{-/0/+}$  dans les phases AF, F et P). Les valeurs entre parenthèses indiquent le pourcentage (%) d’erreur relativement à la valeur moyenne de la longueur de liaison calculée  $R_{ij}$ .

Etats	Phase	$\Delta E$ (eV)	$R_{24} = R_{25}$ Å (%)	$R_{14} = R_{15}$ Å (%)	$R_{13}$ Å
$Fe_2S_3^{(-)}$	AF-2D	0.00	2.17 (0.08)	2.29 (0.20)	2.11
	F-2D	0.16	2.17 (0.04)	2.27 (0.22)	2.10
	P-2D	1.95	2.10 (0.21)	2.16 (0.11)	2.06
$Fe_2S_3^{(0)}$	AF-2D	0.00	2.18 (0.07)	2.20 (0.22)	2.07
	F-2D	0.28	2.20 (0.05)	2.18 (0.08)	2.03
	P-2D	1.87	2.10 (0.05)	2.12 (0.14)	2.02
$Fe_2S_3^{(+)}$	AF-2D	0.00	2.19 (0.09)	2.17 (0.17)	2.04
	F-2D	0.55	2.20 (0.05)	2.14 (0.12)	2.01
	P-2D	1.38	2.10 (0.01)	2.09 (0.03)	1.98

( $Fe_1$ ,  $Fe_2$  et  $S_4$ ) et ( $Fe_1$ ,  $Fe_3$  et  $S_5$ ), qui partagent l’atome  $Fe_1$ . Cet isomère a été alors nommé  $Fe_3S_2$  forme-Z. Par ailleurs, en dépit des apparences, les angles  $\theta_{Fe_2-Fe_1-Fe_3}$  et  $\theta_{S_4-Fe_1-S_5}$  sont obtus (quasi-plats). C’est pourquoi les deux atomes  $Fe_2$  et  $Fe_3$  occupent deux sites inéquivalents. Ceci étant, cet isomère a, sur le plan structural, une symétrie du type  $C_s$ .

Pour les cinq isomères restants de l’agrégat  $Fe_3S_2$ , moins stables que les trois précédents, on se contente simplement, pour leur description, de leurs figures respectives (fig. -2.11-d-, -e-, -f-, -g-, -h-). A titre indicatif, dans la phase F de l’état neutre, leurs niveaux d’énergies sont à 1.678, 2.314, 2.318, 3.638 et 3.756 eV au-dessus du niveau de l’état fondamental (fig. -2.11.a-). Il faut remarquer que, bien qu’instables, deux de ces isomères sont dégénérés, selon le code de calculs SIESTA<sup>2</sup> [42], en ce sens que la différence de leurs énergies n’excèdent pas les 4 meV (fig. -2.11-e-, -f-).

Les figures 2.12 et 2.13 rapportent, dans la phase F de l’état neutre, l’écart des énergies relativement à celle de la structure la plus stable (fig. -2.11-a-), les moments magnétiques par atome  $M_{at}$  et leurs charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$ . Il faut noter que ces calculs ab initio ont permis de mettre en évidence trois groupes d’isomères, appartenant chacun à un groupe ponctuel de symétrie (G.P.S.) donné. On y distingue, à cet effet,

<sup>2</sup>Le pouvoir de résolution (ou de séparateur) en énergie du code de calculs SIESTA est de 15 meV. Pour SIESTA, deux structures sont dégénérées si la différence leurs énergies est inférieure ou égale à 15 meV.

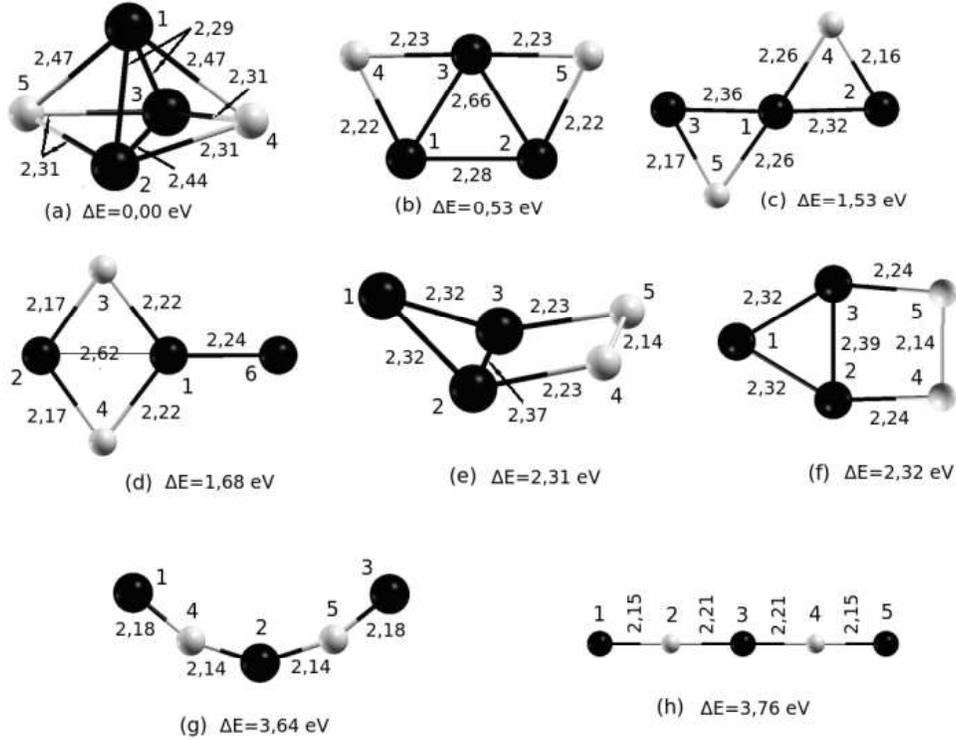


FIG. 2.11 – Structures optimisées des isomères du tétramère  $Fe_3S_2^0$  en phase F, énergies relatives à celle de l'état fondamental (a), longueurs de liaison  $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{Fe-S}$ .

ceux qui appartiennent au groupe i)  $C_{2v}$  (fig. -2.14-), ii)  $C_s$  et iii)  $D_{\infty h}$  (fig. -2.15-).

A la lumière des données rapportées par les figures 2.11, 2.12 et 2.13, nous notons que l'isomère le plus stable adopte la structure  $Fe_3S_2$  bipyramide (fig. -2.11-a-). Aussi, lors de l'optimisation de l'isomère  $Fe_3S_2^{-/0/+}$  bipyramide dans les arrangements magnétiques F, AF1, AF2 et P (fig. -2.16-), la phase F de l'état anionique correspond à la structure la plus stable (fig. -2.16-e-). Sur le plan magnétique, notre attention s'est focalisée sur deux types de couplage AF entre atomes de fer : AF1 et AF2. En effet, dans l'arrangement AF1, deux des trois atomes de fer ont des spins égaux en module et de même sens. Le troisième, quant à lui, a un spin de module différent de celui deux premiers et opposé en sens (fig. -2.17-a-). Dans l'arrangement AF2, deux des trois atomes de fer ont un spin de même module mais opposé en sens, le troisième est laissé sans polarisation (fig. -2.17-b-). Par ailleurs, on note que, lors de son optimisation dans l'état anionique, la structure en AF2 (fig. -2.16-g-), très instable, converge vers celle en AF1 (fig. -2.16-f-).

Les données rapportées par la figure 2.18 montrent que, dans la phase F de l'état

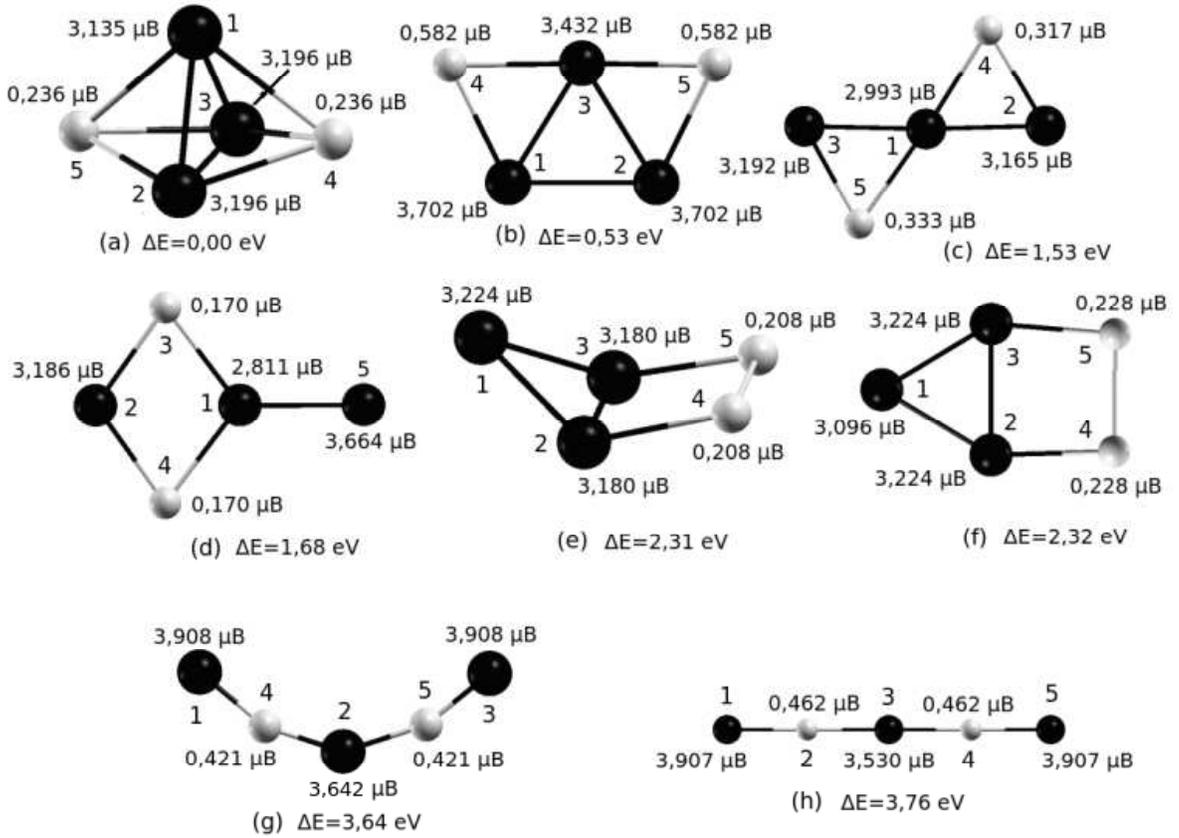


FIG. 2.12 – Moments magnétiques  $M_{at}$  des atomes de fer et de soufre des isomères du tétramère libre  $Fe_3S_2$  dans la phase F de l'état neutre.

neutre, le triplet d'atomes ( $Fe_1, Fe_2, Fe_3$ ) des trois isomères les plus stables, ont en moyenne un moment magnétique de  $3 \mu_B$ . Ces moments magnétiques s'expliquent par le fait que, dans la phase P, le maximum de la PDOS de l'orbital 'd' coïncide avec le niveau de Fermi (fig. -2.19-). De plus, ces trois agrégats portent chacun un moment magnétique total d'environ de  $10 \mu_B$ . Par ailleurs, les atomes de soufre, naturellement non magnétiques, sont polarisés par les atomes de fer. C'est ainsi que, dans les phases F, AF et P de l'état neutre, leurs moments magnétiques  $M_{S_4} = M_{S_5}$  de  $S_4$  et  $S_5$  sont respectivement égaux à  $0.24, 0.31$  et  $0.32 \mu_B$ .

Nous portons maintenant notre attention sur les types de symétrie de l'isomère  $Fe_3S_2^{-/0/+}$  le plus stable  $Fe_3S_2$  bipyramide dans les arrangements F, AF1, AF2 et P (fig. -2.16-). Outre, les propriétés structurales (fig. -2.16-) et magnétiques (fig. -2.18-) une bonne description de ces isomères nécessitent la connaissance des charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  entre atomes de fer et de soufre (fig. -2.20-). Par exemple, dans les phases F,

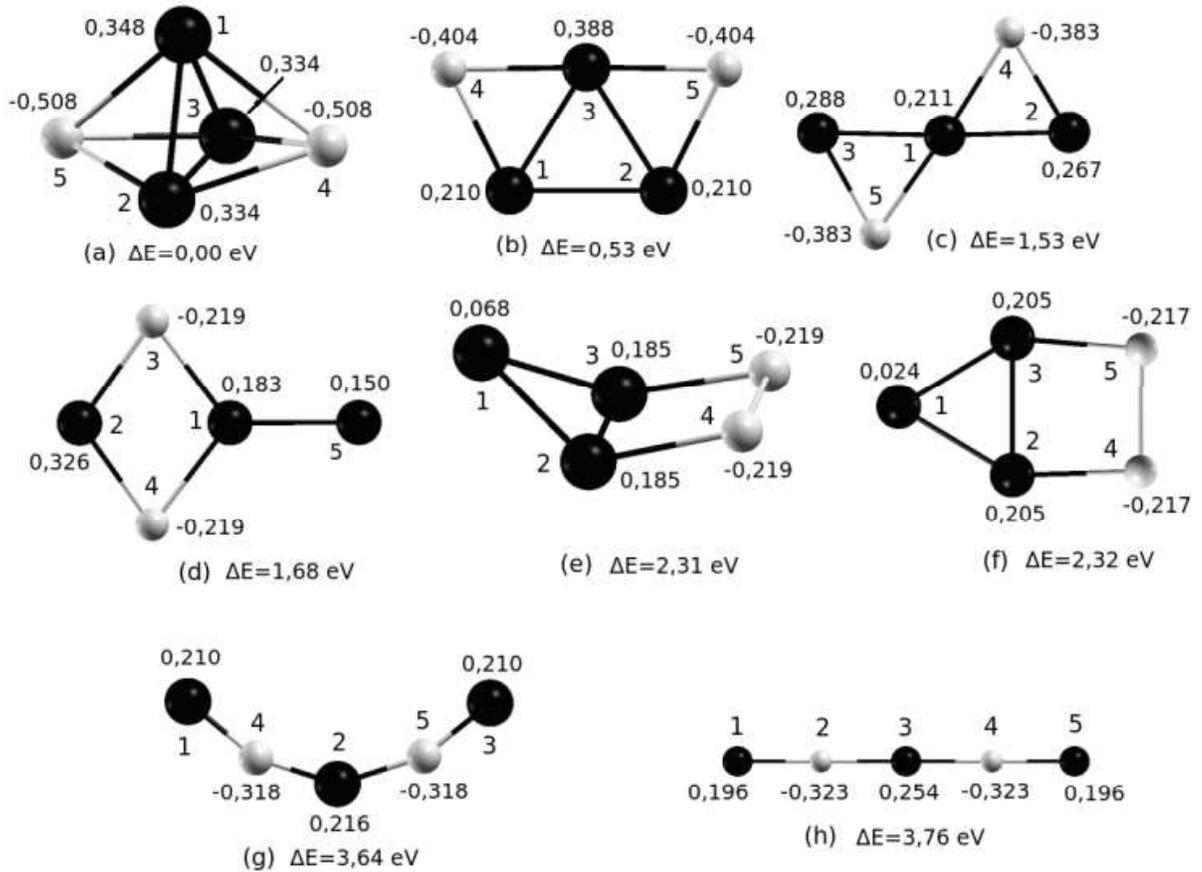


FIG. 2.13 – Charges délocalisés  $\delta_{at}^{\pm}$  en fraction d'électron entre atomes de fer et de soufre des isomères du tétramère libre  $Fe_3S_2$  dans la phase F de l'état neutre.

AF1, AF2 et P de l'état neutre, on observe un transfert de charge des atomes de fer vers ceux de soufre à raison de 1.016 |e|, 0.910 |e|, 0.894 |e|, 0.738 |e| respectivement. Par ailleurs, lors d'une opération d'oxydation, l'électron perdu provient à raison de 0.81, 0.19 des atomes de fer et de soufre respectivement. Néanmoins, lors d'une opération de réduction, l'électron gagné se répartit à raison de 0.69, 0.31 sur les atomes de fer et de soufre respectivement (Tab. -2.4-).

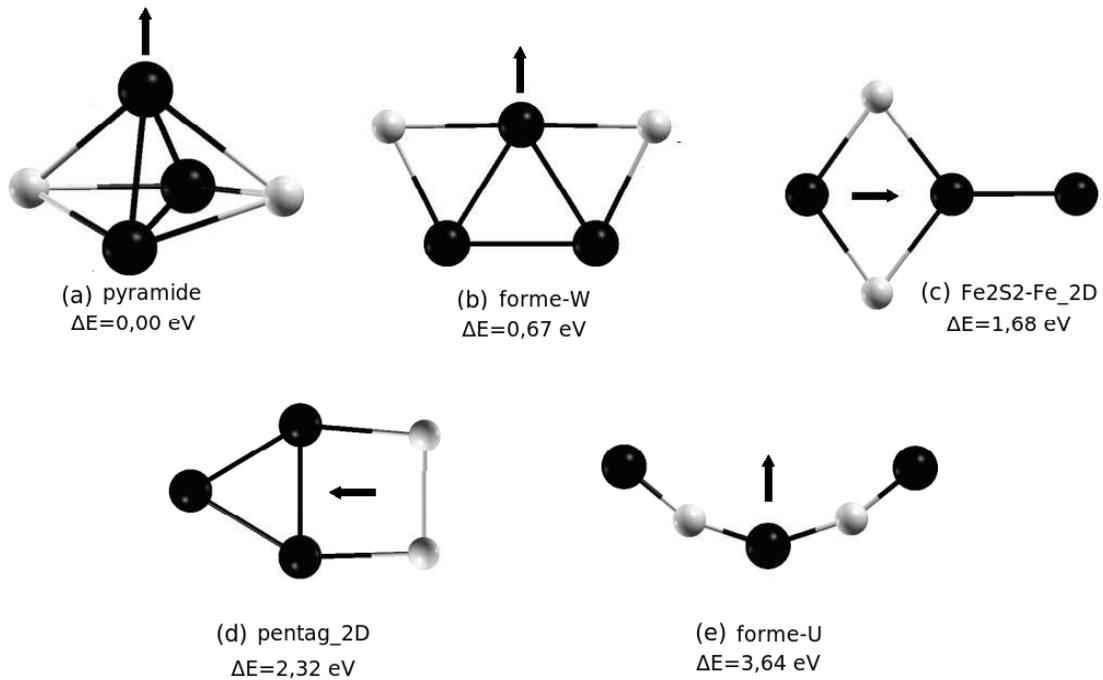


FIG. 2.14 – Structures optimisées des isomères du tétramère libre  $Fe_3S_2$  dans la phase F de l'état neutre ayant la symétrie du type  $C_{2v}$ . Les flèches indiquent, sur chaque figure, l'orientation de l'axe d'ordre 2.

TAB. 2.4 – Charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  en fraction d'électron entre atomes de Fe et de S de la structure la plus stable (fig. -2.16-a), des isomères de l'agrégat  $Fe_3S_2$  dans la phase F de l'état neutre.

Phase	Etats	Fe1	Fe2	Fe3	S4	S5	gain ou perte	
							Fe	S
F	anion	0.118	0.118	-0.028	-0.604	-0.604	-0.81	-0.19
	neutre	0.334	0.334	0.348	-0.508	-0.508		
	cation	0.568	0.568	0.568	-0.352	-0.352	0.69	0.31

## 2.2 Propriétés physiques et chimiques : stabilité

### 2.2.1 Gaps de spin $\delta_1$ et $\delta_2$

On s'intéresse maintenant aux gaps de spin  $\delta_1$  et  $\delta_2$  qui nous fournissent une information intéressante concernant la stabilité des isomères des agrégats  $Fe_2S_3$  et  $Fe_3S_2$  (fig. -2.21-, fig. -2.22-). En effet, comme cela a été précédemment souligné, le caractère positif de ces deux paramètres est un gage de stabilité des structures en question.

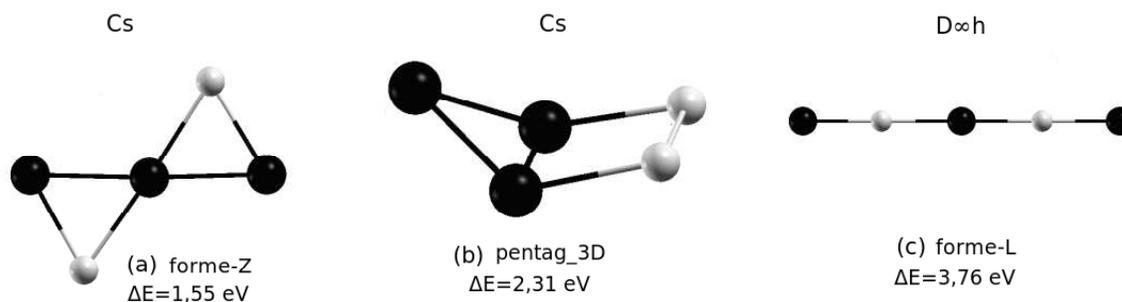


FIG. 2.15 – Structures optimisées des isomères du tétramère libre  $Fe_3S_2$  dans la phase F de l'état neutre, ayant les symétries du type  $C_s$  et du type  $D_{\infty h}$ .

C'est ainsi que les données ( $\delta_1$  et  $\delta_2$ ) rapportées dans le tableau 2.5 le confirment.

TAB. 2.5 – Ecart d'énergies  $\Delta E$ , relativement à celle de la structure la plus stable (a), gaps de spin  $\delta_1$  et  $\delta_2$  des différents isomères de l'agrégat de  $Fe_3S_2$ .

Etat Phase	Ordre	Isomères	$\Delta E$ (eV)	$\delta_1$ (eV)	$\delta_2$ (eV)	
neutre F	1 (a)	bipyramide	0.000	1.21	0.76	
	2 (b)	forme-W	0.673	0.96	0.16	
	3 (c)	forme-Z	1.548	0.62	0.86	
	4 (d)	Fe2S2-Fe-2D	1.678	0.47	0.38	
	5 (e)	pentag-3D	2.314	0.53	1.26	dégénéré
	6 (f)	pentag-2D	2.318	0.72	1.64	dégénéré
	7 (g)	forme-U	3.638	0.27	0.41	
	8 (g)	forme-A	3.696	0.38	0.32	
	9 (h)	forme-L	3.756	0.41	0.09	

## 2.2.2 Propriétés d'oxydoréduction : EA et IP

Comme cela a été précédemment souligné, il y a trois approches pour déterminer par calculs l'affinité électronique (EA), à savoir, l'AEA (Adiabatic Electron Affinity), la VDE (Vertical Detachment Energy) et VAE (Vertical Attachment Energy) (Tab. - 2.6-). Elle représente en effet l'énergie libérée lors de la réduction (gain d'un électron) d'un atome, d'une molécule (ou d'un agrégat). Dans la phase F de l'état neutre des agrégats  $Fe_2S_3$  et  $Fe_3S_2$  les plus stables, les valeurs de AEA, VDE et VAE sont respectivement données par 2.88, 3.05, 2.65 eV et 1.42, 1.68, 1.42 eV. En outre, un estimateur

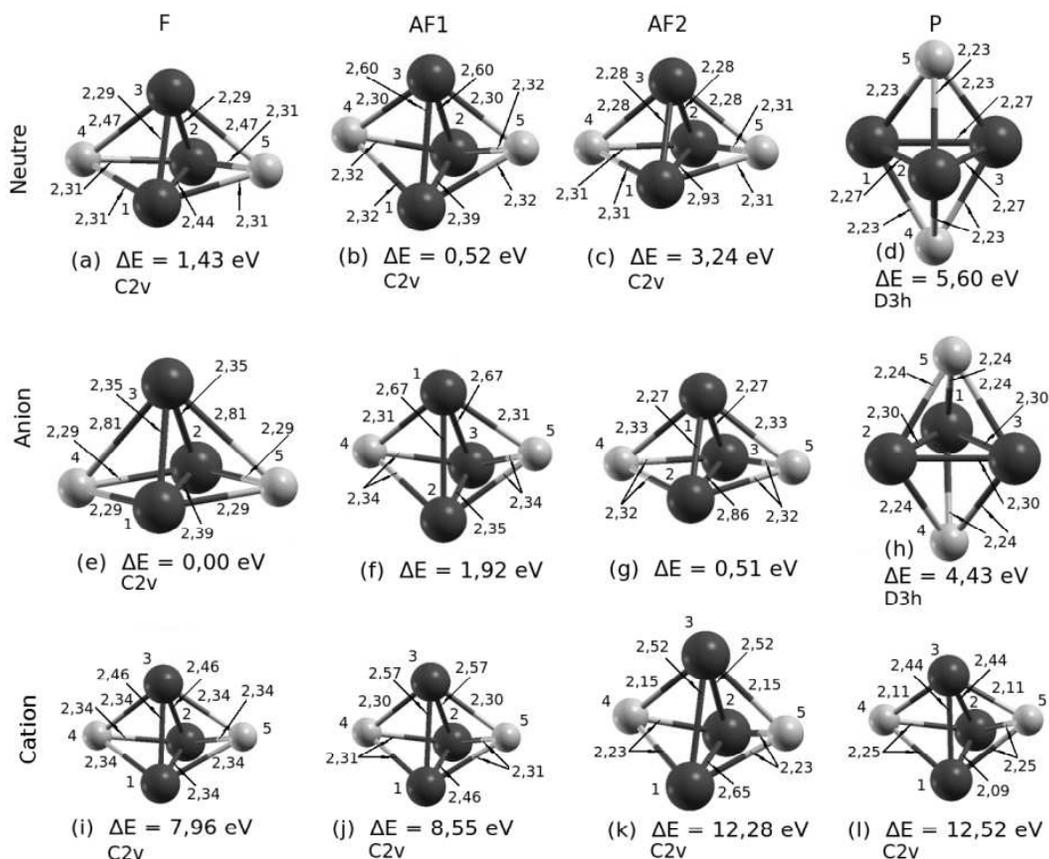


FIG. 2.16 – Structures optimisées et longueurs de liaison  $R_{Fe-S}$  et  $R_{Fe-Fe}$  de l'isomère le plus stable ( $Fe_3S_2$ -bipyramide) de l'agrégat  $Fe_3S_2^{-/0/+}$  dans les phases F, AF1, AF2 et P.

possible de l'affinité électronique est caractérisée par la moyenne arithmétique  $\langle EA \rangle$  des trois grandeurs sus citées, à savoir  $\langle EA \rangle = \frac{1}{3}(E(AEA) + E(VDE) + E(VAE))$  et ont respectivement pour valeurs 2.86 (7.34 %), 1.51 (11.26%).

TAB. 2.6 – AEA, VDE et VAE des structures géométriques optimisés dans la phase F de l'état neutre des agrégats libres  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_3S_2$  les plus stables, moyenne  $\langle EA \rangle$  et erreur maximale (%), relativement à la valeur moyenne.

Agrégat	AEA (eV)	VDE (eV)	VAE (eV)	$\langle EA \rangle$ (%) (eV)
$Fe_2S_3$	2.88	3.05	2.65	2.86 (7.34)
$Fe_3S_2$	1.42	1.68	1.42	1.51 (11.26)

Par ailleurs, deux autres grandeurs, à savoir l'AIP et le VIP, représentent deux

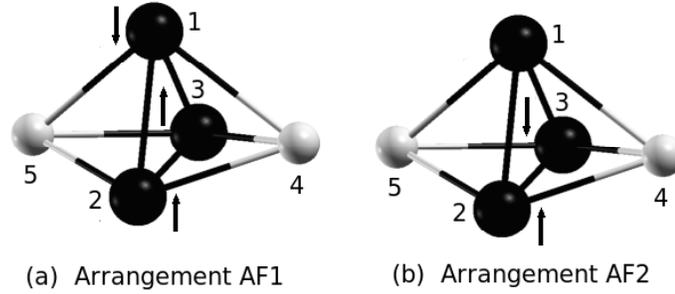


FIG. 2.17 – Polarisation de spin du triplet d’atomes de fer ( $Fe_1$ ,  $Fe_2$  et  $Fe_3$ ) dans les arrangements AF1 (a) et AF2 (b) dans le cas de l’isomère le plus stable de l’agrégat libre  $Fe_3S_2$ .

approches du (premier) potentiel d’ionisation et caractérisent la stabilité des structures étudiées, lors d’une opération d’oxydation (perte d’électron) (Tab. -2.7-). Dans la phase F de l’état neutre des agrégats  $Fe_2S_3$  et  $Fe_3S_2$  les plus stables, les valeurs de AIP, VIP sont respectivement données par (8.22, 8.26 eV) et (6.54, 6.86 eV). La moyenne arithmétique  $\langle IP \rangle$  des deux grandeurs en question peut représenter un estimateur possible du (premier) potentiel d’ionisation  $\langle IP \rangle : \langle IP \rangle = \frac{1}{2}(E(AIP) + E(VIP))$ . C’est ainsi que ces estimateurs ont respectivement pour valeurs sont 8.24 (0.24 %), 6.70 (2.39 %).

TAB. 2.7 – AIP et VIP pour les structures géométriques optimisés dans la phase F de l’état neutre des agrégats libres  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_3S_2$  les plus stables, moyenne  $\langle IP \rangle$  et erreur maximale (%) relativement à la valeur moyenne.

	AIP	VIP	$\langle IP \rangle$ (%)
Agrégat	(eV)	(eV)	(eV)
$Fe_2S_3$	8.22	8.26	8.24 (0.24)
$Fe_3S_2$	6.54	6.86	6.70 (2.39)

### 2.2.3 Energies de cohésion et de fragmentation

Maintenant, nous portons notre attention sur l’énergie de cohésion  $E_b$  des isomères les plus stables des agrégats  $Fe_2S_3$  et  $Fe_3S_2$ . Nous rappelons que cette énergie est définie comme étant l’opposé de l’énergie de dissociation d’une molécule (ou d’un agrégat) en atomes isolés, c’est-à-dire les emmener à l’infini, selon la réaction suivante :  $Fe_nS_m \mapsto n Fe + m S$ . L’expression de l’énergie de liaison est donc donnée par :  $E_b = E(Fe_nS_m) - n E(Fe) - m E(S)$ . Il est également possible de définir l’énergie de

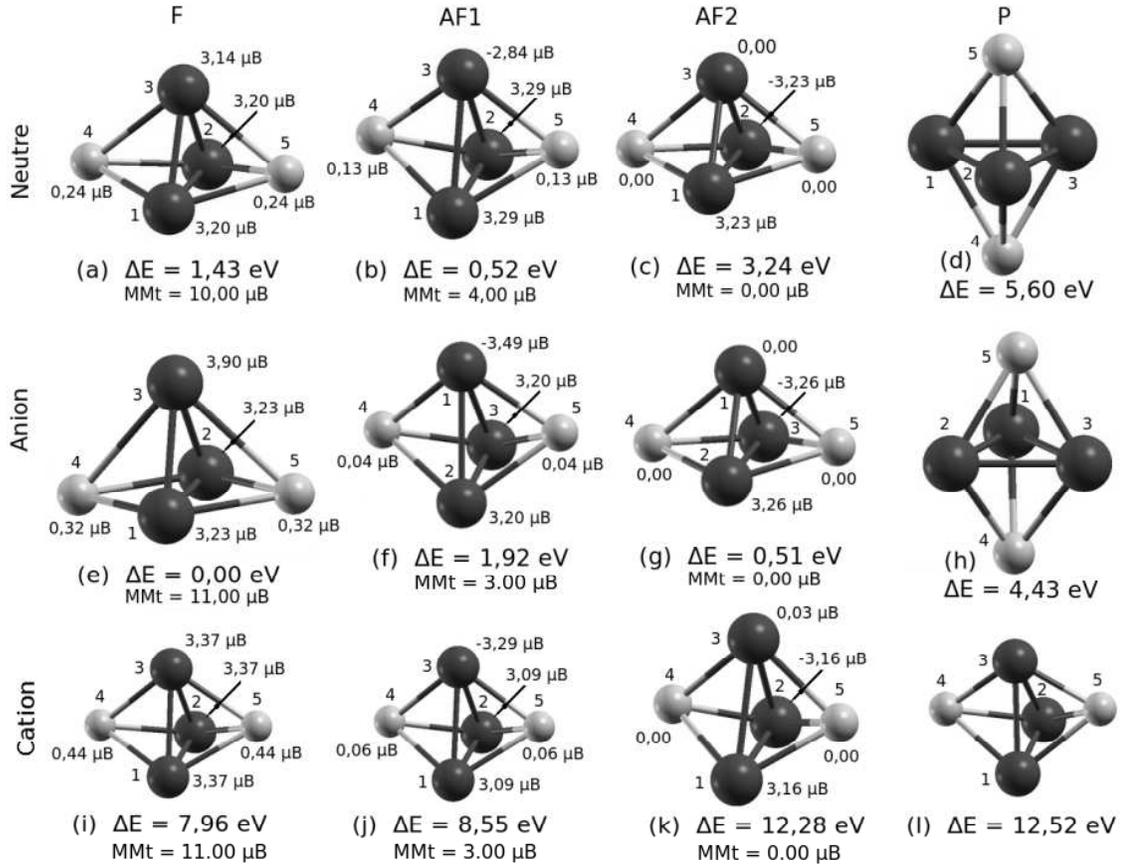


FIG. 2.18 – Moments magnétiques  $M_{at}$  des atomes de fer et de soufre de l'isomère le plus stable  $Fe_3S_2$ -S 2D de  $Fe_3S_2^{-/0/+}$  dans les phases F, AF1, AF2 et P.

cohésion par atome par :  $E_{ba} = \{E(Fe_nS_m) - n E(Fe) - m E(S)\} / (n + m)$

TAB. 2.8 – Energie de cohésion ( $E_b$ ) et énergie de cohésion par atome ( $E_{ba}$ ) des isomères les plus stables des agrégats libres  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_3S_2$ .

Agrégat	$E_b$ (eV)	$E_{ba}$ (eV)
$Fe_2S_3$	16.20	3.24
$Fe_3S_2$	16.41	3.28

Le second paramètre qui nous intéresse est l'énergie de fragmentation. Cette dernière consiste en la décomposition d'une molécule (ou agrégat) en éléments de plus petites tailles. En ce qui nous concerne, nous orientons le présent travail vers la fragmentation des agrégats  $Fe_2S_3$  et  $Fe_3S_2$  selon les réactions rapportées par le tableau

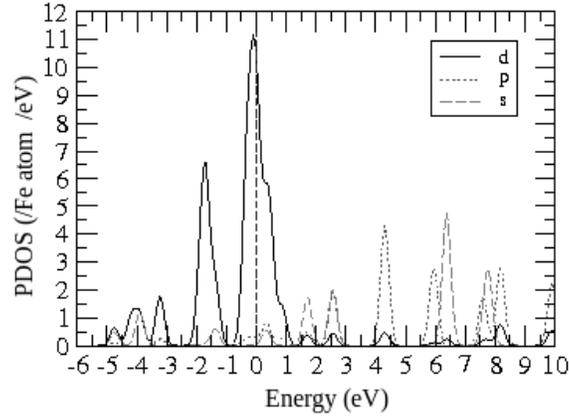


FIG. 2.19 – Densité d’Etats Projetées (PDOS) sur les orbitales s, p et d des atomes de Fe de  $Fe_3S_2$  dans la phase P de l’état neutre.

2.9.

TAB. 2.9 – Energies de fragmentation des isomères les plus stables des agrégats libres  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_3S_2$ .

Agrégats	Chemin de fragmentation	$E_{frag}$ (eV)
$Fe_2S_3$	$Fe_2S_3 \rightarrow Fe_2S_2 + S_1$	7.52
$Fe_2S_3$	$Fe_2S_3 \rightarrow Fe_1S_3 + Fe_1$	4.96
$Fe_3S_2$	$Fe_3S_2 \rightarrow Fe_2S_2 + Fe_1$	3.53
$Fe_3S_2$	$Fe_3S_2 \rightarrow Fe_3S_1 + S_1$	5.61
$Fe_3S_2$	$Fe_3S_2 \rightarrow Fe_3 + S_1 + S_1$	10.73

La lecture des données du tableau 2.9 montre qu’il est moins énergivore ( $E_{frag} = 4.96eV$ ) d’arracher un atome de fer à l’isomère  $Fe_2S_2$ -S 2D (fig. -2.6-) de l’agrégat  $Fe_2S_3$  qu’un atome de soufre ( $E_{frag} = 7.52eV$ ). Cette fragmentation permet d’aboutir, à moindre coût en énergie, au tétramère  $Fe_1S_3$ . Ceci peut être expliqué par le fait que, dans la phase F de l’état neutre de la structure  $Fe_2S_2$ -S 2D (fig. -2.6-), le tétramère  $Fe_2S_2$  est quasi rhombique, en ce sens que les longueurs de liaison  $R_{Fe_1-S_4} = R_{Fe_1-S_5} = 2.18 \text{ \AA}$  sont petites devant les longueurs de liaison  $R_{Fe_2-S_4} = R_{Fe_2-S_5} = 2.20 \text{ \AA}$ . De plus,  $R_{Fe_1-S_3} = 2.03 \text{ \AA}$  est plus petite en longueur que les quatre côtés du quasi-losange. Il est évident qu’il est plus facile de briser les liaisons ( $Fe_2 - S_4$ ,  $Fe_2 - S_5$ ) que la liaison  $Fe_1 - S_3$ . Par ailleurs, arracher un atome de fer à l’isomère  $Fe_3S_2$  bipyramide de l’agrégat  $Fe_3S_2$  coûte moins en énergie ( $E_{frag} = 3.53eV$ ) que de lui arracher soit un atome de soufre ( $E_{frag} = 5.61eV$ ) soit deux atomes de sulfures ( $E_{frag} = 10.73eV$ ).

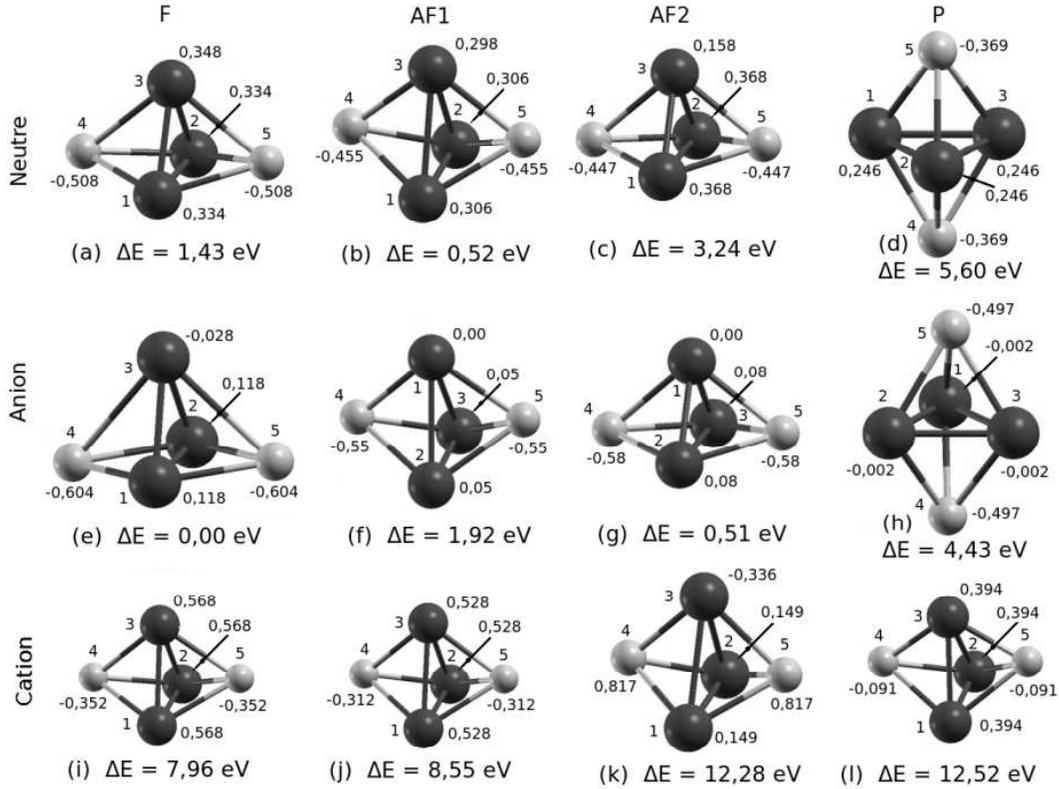


FIG. 2.20 – Charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  en fraction d'électron entre atomes de fer et de soufre de l'isomère le plus stable  $Fe_2S_2-S$  2D de  $Fe_3S_2^{-/0/+}$  dans les phases F, AF1, AF2 et P ainsi que la symétrie du Groupe Ponctuel (GP).

Cette fragmentation permet d'aboutir, à moindre coût en énergie, au tétramère  $Fe_2S_2$ . En effet, ceci peut s'expliquer par le fait que la structure rhombique  $Fe_2S_2$  (tétramère) est, sur le plan structural, plus stable que le tétramère  $Fe_3S_1$  ou le trimère composé de trois  $Fe$ . En effet, la structure rhombique  $Fe_2S_2$  existe dans des protéines sous forme de ferrédoxine ou de Rieske (§ 1.1.4), ce qui confirme encore une fois sa grande stabilité.

## 2.3 Conclusion

Les structures optimisées des isomères les plus stables des agrégats libres  $Fe_2S_3$  (§ 2.1.1) et  $Fe_3S_2$  (§ 2.1.2), précédemment étudiés, adoptent, dans la phase F de l'état neutre, les formes  $Fe_2S_2-S$  2D (fig. -2.1.a-) et  $Fe_3S_2$  bipyramide (fig. -2.11.a) respectivement. Les atomes de fer sont tétra-coordonnés dans l'isomère  $Fe_3S_2$  bipyramide et au contraire bi-coordonnés et tri-coordonnés dans l'isomère  $Fe_2S_2-S$  2D. Sur le plan magnétique, dans la phase F des états neutre et ionique (anion et cation), les moments

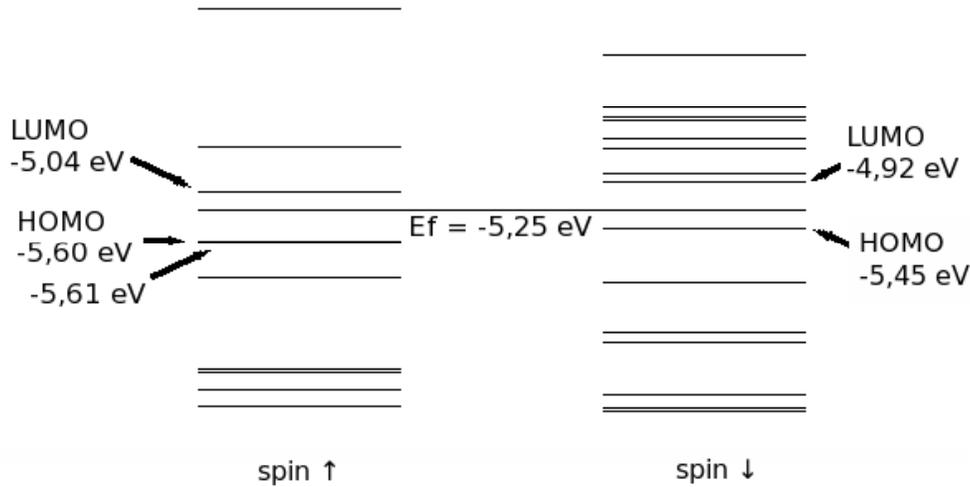


FIG. 2.21 – Niveaux Homo-Lumo de l’isomère le plus stable  $Fe_2S_2$ -S 2D de l’agrégat  $Fe_2S_3$  dans la phase F de l’état neutre.

magnétiques des deux atomes de fer de l’isomère  $Fe_2S_2$ -S 2D sont fonction de la longueur de liaison moyenne  $\langle R_{Fe-Fe} \rangle$ . En effet, plus cette distance est grande plus les moments magnétique le sont ( $M_{Fe_2} = 6.30\mu_B$  et  $M_{Fe_1} = 2.58\mu_B$  dans la phase F de l’état anionique) (fig. -2.6-, fig. -2.18-). Or, on sait que l’agrégat le plus stable  $Fe_3S_2$  bipyramide est composé d’un triplet d’atomes de fer. Le magnétisme de ce triplet dépend de sa structure géométrique qui prend, en général, la forme d’un triangle isocèle. Dans la phase F de l’état anionique, neutre et cationique, les moments magnétiques des trois atomes acquièrent les plus grandes valeurs possibles quand les trois atomes sont les plus distants possible les uns des autres (fig. -2.16-i-), ce qui signifie quand ces trois atomes s’approchent le plus possible d’une structure du type équilatéral. Ceci dit, le tableau 2.10 rapporte les moments magnétiques totaux des deux pentamères les plus stables des agrégats libres  $Fe_2S_3$  et  $Fe_3S_2$ .

TAB. 2.10 – Moments magnétiques totaux des agrégats libres  $Fe_2S_3^-$ ,  $Fe_3S_2^-$  les plus stables.

Isomères les plus stables	Phase	Moment magnétique total $\mu_B$
$Fe_2S_3$ $Fe_2S_2$ -S	AF (Ferrimagnétique)	$\approx 1,00$
$Fe_3S_2$ bipyramide	F	11,00

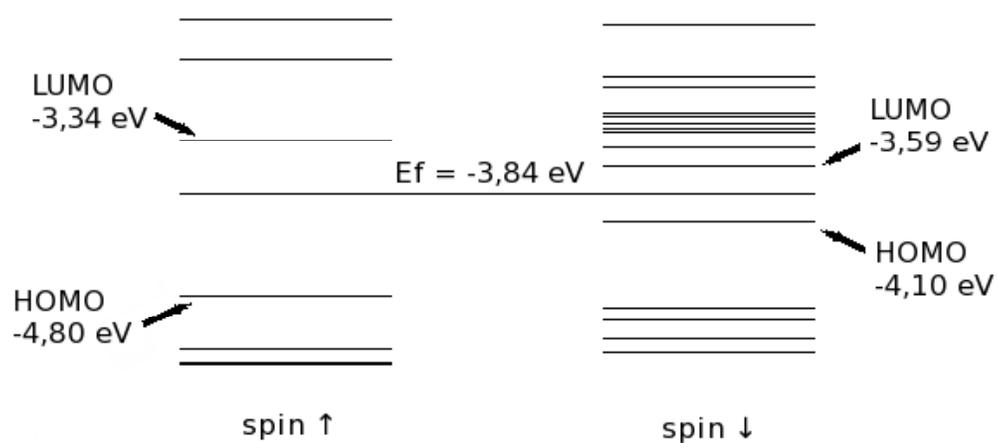


FIG. 2.22 – Niveaux Homo-Lumo de l'isomère le plus stable  $Fe_3S_2$ -S bipyramide de l'agrégat  $Fe_3S_2$  dans la phase F de l'état neutre.

# Chapitre 3

## Hexamère libre $Fe_3S_3$

La présent chapitre est consacré à l'étude par simulation de l'hexamère libre  $Fe_3S_3$  par une recherche systématique des structures géométriques, électroniques et magnétiques des isomères les plus plausibles. Il faut noter que le nombre d'isomères est en fait limitée par l'imagination de l'être humain. Cette recherche n'est toutefois pas exhaustive.

### 3.1 Propriétés structurales et magnétiques

#### 3.1.1 Agrégat libre $Fe_3S_3$ : isomères

Une recherche systématique des géométries les plus plausibles (fig. -3.1-) de l'agrégat  $Fe_3S_3$ , dans la phase F de l'état neutre, a permis d'aboutir à neuf isomères respectivement nommées i)  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D (a), ii)  $Fe_3S_3$ -QC (b), iii)  $Fe_3S_3$  bipyramide pontée (c), iv)  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -2D (d), v)  $Fe_3S_3$   $Fe_2S_2$ -Fe-S (e), vi)  $Fe_3S_3$   $Fe_2S_2$ -S-Fe (f), vii)  $Fe_3S_3$   $Fe_3S_2$ -S (g), viii)  $Fe_3S_3$  Fe- $Fe_2S_2$ -S (h), ix)  $Fe_3S_3$  forme-L (i),

Le premier isomère d'énergie minimale est illustré, en phase F de l'état neutre, par la figure 3.1-a-. Elle est constituée d'un trimère de fer ( $Fe_1$ ,  $Fe_2$  et  $Fe_3$ ) en forme d'un triangle isocèle dont chacun des côtés est ponté par un atome de soufre de sorte que les angles dièdres  $\theta_{4231}$  et  $\theta_{5312}$  soient égaux ( $\theta_{4231} = \theta_{5312} = 168,02^\circ$ ) et différents de  $\theta_{6123}$  ( $\theta_{6123} = 178,70^\circ$ ), angle quasi-plat. Dès lors, ladite structure présente, sur le plan géométrique, une symétrie du type  $C_s$ . Dans les arrangements magnétiques AF1 et AF2 de l'état cationique, l'agrégat en question est plus stable que ceux dans les arrangements F et P du même état et adopte la structure  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D (fig. -3.2-j-, -k-). Les types de symétrie de ses isomères sont illustrés par la figure 3.2. En effet, ils adoptent en grande majorité la structure nommée  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D dont la

### 3.1. Propriétés structurales et magnétiques

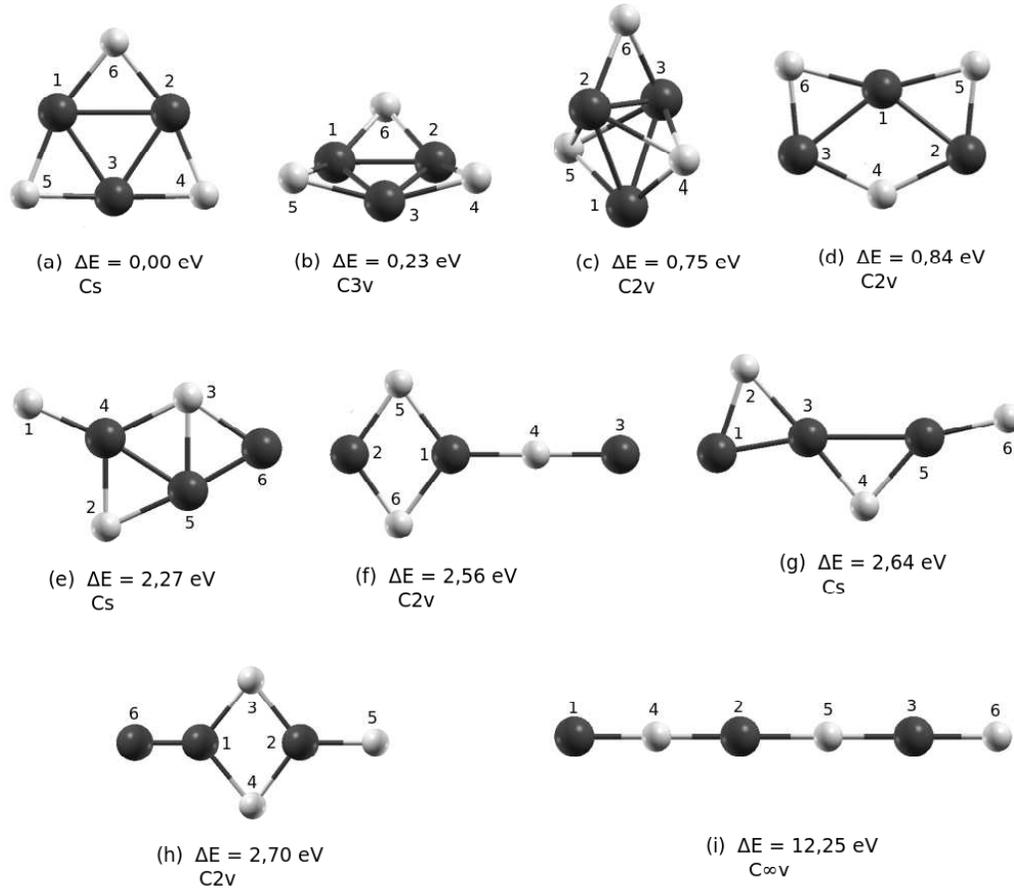


FIG. 3.1 – Structures optimisées des isomères de l'hexamère  $Fe_3S_3$  dans la phase F de l'état neutre.

description détaillée sera faite ultérieurement. Néanmoins, dans la phase F de l'état anionique, l'agrégat en question adopte la structure  $Fe_3S_3$ -QC (fig. -3.1-b-) et est plus stable que les isomères dans les phases AF2, AF1 et P du même état (fig. -3.2). La description détaillée de cet isomère sera également faite ultérieurement. En somme, il adopte grosso modo trois structures selon les arrangements magnétiques AF1, AF2, F et P des états anionique, neutre et cationique. En effet, sa structure se présente, aux distorsions près ( $\epsilon_{R_{Fe-Fe}} = 16,00\%$ ,  $\epsilon_{R_{Fe-S}} = 2,25\%$ ), en grande majorité sous la forme  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D (fig. -3.2-c-, fig. -3.2-d-, fig. -3.2-f-, fig. -3.2-g-, fig. -3.2-h-, fig. -3.2-i-, fig. -3.2-j-, fig. -3.2-k-, fig. -3.2-l-), excepté pour les structures géométriques illustrées par les figures 3.2-a, -3.2-b, -3.2-e qui, aux distorsions géométriques maximales près ( $\epsilon_{max}^{R_{Fe-Fe}} = 20,00\%$ ,  $\epsilon_{max}^{R_{Fe-S}} = 6,60\%$ ), gardent la structure quasi-cubane  $Fe_3S_3$ -QC (fig. -3.1-b-). Il est utile de noter que le magnétisme agit plus sur les longueurs de liaison Fe-Fe ( $R_{Fe-Fe}$ ) que sur celle Fe-S ( $R_{Fe-S}$ ).

### 3.1. Propriétés structurales et magnétiques

TAB. 3.1 – Energies relatives à celle de la structure la plus stable (Fe3S3-QC dans la phase F de l'état anion) des trois isomères les plus stables de l'hexamère  $Fe_3S_3^{-/0/+}$ , dans les phases F, AF1, AF2 et P.

ordre	Etat / Phase	2-Fe2S2-3D	Fe3S3-QC	Fe3S3 bipyramide pontée
1	A/F	0.009	0.000	1.509
2	A/AF1	0.406	0.408	1.575
3	A/AF2	2.246	1.228	1.225
4	A/P	4.085	3.413	4.993
5	N/F	3.058	3.287	3.808
6	N/AF1	3.266	3.035	3.796
7	N/AF2	4.306	4.087	4.190
8	N/P	6.212	5.982	7.006
9	C/F	11.024	11.162	11.223
10	C/AF1	10.862	11.003	10.834
11	C/AF2	10.863	11.004	12.359
12	C/P	13.421	13.104	14.251

A l'instar du précédent, le deuxième isomère, illustré par les figures 3.1-b et 3.3-a, se présente sous la forme d'une structure non planaire. Dans la phase F de l'état neutre, celle-ci est en effet constituée, d'un trimère de fer ( $Fe_1$ ,  $Fe_2$  et  $Fe_3$ ) ayant la forme d'un triangle équilatéral. Les côtés ( $Fe_2$ ,  $Fe_3$ ), ( $Fe_1$ ,  $Fe_3$ ) et ( $Fe_1$ ,  $Fe_2$ ) dudit triangle sont respectivement pontés par les soufres ( $S_4$ ,  $S_5$  et  $S_6$ ), de sorte que les trois angles dièdres ( $\theta_{3154}$ ,  $\theta_{2145}$ ,  $\theta_{6541}$ ) soient égaux à  $163.09^\circ$ . Cet isomère est pour ce faire nommé  $Fe_3S_3$ -QC<sup>1</sup>. Par ailleurs, les fers  $Fe_1$ ,  $Fe_2$  et  $Fe_3$  ainsi que les soufres  $S_4$ ,  $S_5$  et  $S_6$  sont, sur le plan structural, équivalents entre eux. Ainsi, en phase F de l'état neutre, cette structure a une symétrie du type  $C_{3v}$  (fig. -3.1-b-, fig. -3.3-a-). Cependant, dans les phases AF2, AF1, F et P des états neutre et ionisé (anion et cation), cet isomère présente, sur le plan structural, les symétries illustrées par la figure 3.3. Nous notons que, aux distorsions près ( $\epsilon_{R_{Fe-Fe}} = 17,00\%$ ,  $\epsilon_{R_{Fe-S}} = 4.20\%$ ), l'agrégat en question garde globalement la même structure. Comme pour l'isomère précédent, il faut remarquer que le magnétisme agit plus sur les longueurs de liaison Fe-Fe ( $R_{Fe-Fe}$ ) que sur celle Fe-S ( $R_{Fe-S}$ ). Néanmoins, dans l'arrangement AF2 de l'état cation (fig. -3.3-k), cet isomère adopte la même structure que celle dans l'arrangement AF1 du même état (fig. -3.3-j).

Plus instable que les deux précédents, le troisième isomère, illustré par les figures

<sup>1</sup>Lors de l'optimisation de la géométrie de l'isomère  $Fe_3S_3$ -QC, sa structure initiale est du type cubane à laquelle manquent un atome de fer et un autre de soufre, opposés par les sommets.

3.1-c et 3.4-a dans la phase F de l'état neutre, est quant à lui constitué principalement d'une structure bipyramide en  $Fe_3S_2$ , composée de trois fers ( $Fe_1, Fe_2, Fe_3$ ) et de deux soufres ( $S_4$  et  $S_5$ ). Le dernier soufre  $S_6$ , établit un pont entre les fers  $Fe_2$  et  $Fe_3$ . Aussi, cet isomère est nommé  $Fe_3S_3$  bipyramide pontée. Par ailleurs, occupant sur le plan structural deux sites équivalents, les fers ( $Fe_2$  et  $Fe_3$ ) établissent chacun cinq liaisons chimiques avec leurs voisins respectifs ( $Fe_1, Fe_3, S_4, S_5$  et  $S_6$ ) et ( $Fe_1, Fe_2, S_4, S_5$  et  $S_6$ ). De même, les soufres ( $S_4$  et  $S_5$ ), occupant deux sites équivalents, établissent chacun trois liaisons avec leurs plus proches voisins ( $Fe_1, Fe_2$  et  $Fe_3$ ). Enfin, l'atome  $Fe_1$  n'en établit, quant à lui, que quatre avec ses voisins ( $Fe_2, Fe_3, S_4$  et  $S_5$ ). Sur le plan géométrique, cette structure a, dans les arrangements F, AF1 et P des états anionique, neutre et cationique, une symétrie du type  $C_{2v}$  (Fig. -3.4-). Toutefois, elle est instable dans la phase AF2 des états neutre (Fig. -3.4-c-) et anion (Fig. -3.4-g-), pour lesquelles on observe un changement total de structure géométrique. On note cependant que, aux distorsions près ( $\epsilon_{R_{Fe-Fe}} = 15.00\%$ ,  $\epsilon_{R_{Fe-S}} = 8.80\%$ ), l'agrégat en question garde globalement la même structure. Comme pour les isomères précédents, la polarisation de spin agit plus sur les longueurs de liaison Fe-Fe ( $R_{Fe-Fe}$ ) que sur celle Fe-S ( $R_{Fe-S}$ ).

Quant aux autres isomères, les moins stables par rapport aux trois premiers, on se contente, pour leur description, tout simplement de leurs figures respectives (fig. -3.1). Ceci étant, dans l'arrangement F des états anionique, neutre et cationique, leurs niveaux d'énergies sont à 0.84, 2.27, 2.56, 2.64, 2.70, 12,25 eV au-dessus de l'état fondamental (fig. -3.1-a).

L'optimisation des structures géométriques desdits isomères (fig. -3.1-) de l'agrégat  $Fe_3S_3$  a permis d'aboutir, dans la phase F de l'état neutre, aux résultats concernant l'écart d'énergie relativement à celle de la structure la plus stable (Tab. -3.1-), aux longueurs de liaison  $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{Fe-S}$  (fig. -3.5-), aux moments magnétiques (fig. -3.6-), ainsi qu'aux charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  (fig. -3.7-) des atomes de fer et de soufre.

Il faut noter que les données rapportées dans le tableau 3.1 montrent que, dans la phase F de l'état neutre, les isomères les plus stables adoptent, dans cet ordre, les structures  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D (fig. -3.2-a-),  $Fe_3S_3$ -QC (fig. -3.2-b-) et  $Fe_3S_3$  bipyramide pontée (fig. -3.2-c-). Par ailleurs, dans la phase AF1 des états neutre et cationique, des trois agrégats précédents, les isomères les plus stables adoptent les structure  $Fe_3S_3$ -QC et  $Fe_3S_3$  bipyramide pontée respectivement (Tab. -3.1-). Nous notons cependant que, dans les phases F et AF1 de l'état anionique, les isomères  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D et  $Fe_3S_3$ -QC (Tab. -3.1-) sont dégénérées en ce sens que leurs énergies ne diffèrent que de 9 meV et de 2 meV respectivement <sup>2</sup>. De plus, dans la phase AF2 du même état,

<sup>2</sup>Ces deux énergies sont inférieures à la résolution en énergie de SIESTA, laquelle est inférieure à 15

ce sont plutôt les isomères  $Fe_3S_3$ -QC et  $Fe_3S_3$  bipyramide pontée qui sont dégénérées car leurs énergies ne diffèrent que de 3 meV. Par ailleurs, dans les phases (F, AF1, AF2 et P), l'isomère le plus stable adopte la structure  $Fe_3S_3$ -QC (fig. -3.3-b-) (Tab. -3.1-) correspondant à l'état anion. Outre cela, dans la phase F de l'état neutre, l'isomère le plus stable adopte la structure  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D (fig.-3.2-a-), son énergie est de 0.23 eV et 0.75 eV en-dessous de celles en  $Fe_3S_3$ -QC (fig. -3.3-a-) et en  $Fe_3S_3$  bipyram (fig. -3.4-a-) respectivement. De plus, dans les phases F, AF1, AF2 et P de l'état cationique, l'isomère le plus stable adopte la structure  $Fe_3S_3$  bipyram pontée (fig. -3.4-j-). Son énergie est de 28 meV et 169 meV en-dessous de celle en  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D (fig. -3.2-j-) et  $Fe_3S_3$ -QC (fig. -3.3-j-) respectivement.

Par ailleurs, les calculs ont permis de mettre en évidence l'instabilité de l'hexamère  $Fe_3S_3$  en ce sens que les trois premiers isomères ( $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D,  $Fe_3S_3$ -QC,  $Fe_3S_3$  bipyramide pontée) changent de phase structurale en fonction des arrangements magnétiques F, AF1, AF2 et P des états anionique, neutre et cationique. Aussi, un complément d'informations a été effectué sur chacun de ces trois derniers. De plus, les calculs effectués sur leurs structures géométriques et magnétiques ont permis d'aboutir aux énergies relatives à celle de la plus stable (fig. -3.1-), ainsi qu'aux longueurs de liaison  $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{Fe-S}$  (fig. -3.2-, -3.3-, -3.4-). En outre, ces calculs ont permis d'accéder entre autres i) aux moments magnétiques (Tab. -3.2-, Tab. -3.3-, Tab. -3.4-) ainsi qu'aux charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  (Tab. -3.5-, Tab. -3.6-, Tab. -3.7-) des différents atomes de fer et de soufre des isomères  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D,  $Fe_3S_3$ -QC,  $Fe_3S_3$  bipyramide pontée.

#### 3.1.2 Magnétisme et charges délocalisées des atomes de Fe et de S

D'un point de vue magnétique, on focalise notre attention sur deux types de couplage magnétique entre atomes de Fe des isomères de l'hexamère  $Fe_3S_3$  notées i) AF1 ii) AF2 (§ 2.1.2). Partant du fait que les isomères  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D,  $Fe_3S_3$ -QC,  $Fe_3S_3$  bipyramide pontée sont métastables, il est utile de noter que, sur le plan magnétique (F, AF1, AF2 et P), l'analyse des résultats est effectuée par isomère. En effet, dans le cas de l'isomère  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D, la structure F de l'état anion (neutre) est plus stable que celles dans les phases AF1 (0.40 eV (0.21 eV)), AF2 (4.30 eV (1.25 eV)) et P (4.08 eV (3.15 eV)) tandis que celle dans la phase AF1 de l'état cationique est la plus stable comparativement à celles en F (0.16) et P (2.56 eV). Par ailleurs, la structure de la phase AF2 de l'état cationique est très instable. En effet, lors de son optimisation,

---

meV.

elle converge vers celle en AF1 ( $\Delta E = 0.00$  eV) du même état (Tab. -3.1-). Ceci étant, dans le cas du deuxième isomère  $Fe_3S_3$ -QC, la structure dans la phase AF1 de l'état neutre (cationique) est plus stable que celles dans les arrangements respectifs F (0.25 eV (0.16 eV)) et P (2.95 eV (2.10 eV)) tandis que la phase F de l'état anion est la plus stable comparativement aux structures respectives AF1 (0.41 eV), AF2 (4.09 eV) et P (5.98 eV). Comme pour l'isomère précédent, la structure dans la phase AF2 de l'état cation est instable. C'est ainsi que lors de l'optimisation de sa structure géométrique, elle converge vers la structure AF1 du même état (Tab. -3.1-). Enfin, dans le cas de l'isomère  $Fe_3S_3$  bipyramide pontée, c'est la structure AF1 de l'état neutre (cation) qui est plus stable que celles dans les phases F (0.01 eV (0.39 eV)), AF2 (0.39 eV (1.53 eV)) et P (3.21 eV (3.42 eV)) tandis que c'est la structure dans la phase AF2 de l'état anion qui est la plus stable comparativement aux arrangements F (0.28 eV), AF1 (0.35 eV) et P (3.71 eV) du même état (Tab. -3.1-).

A l'instar des agrégats précédemment étudiés et dans les phases F et AF1 des états anionique, neutre et cationique, chacun des atomes de fer porte un moment magnétique moyen de  $3 \mu_B$ . Ce moment magnétique important peut s'expliquer par le fait que, dans la phase P, la PDOS de l'orbitale 'd' présente un maximum qui coïncide avec le niveau de Fermi (fig. -3.8-). Il faut noter que, dans la phase F des états anionique, neutre et cationique, les moments magnétiques totaux ont une valeur moyenne de  $11 \mu_B$  et sont rapportés dans les tableaux 3.2, 3.3 et 3.4. Ceci étant, la lecture des données des trois tableaux précédents montre que les isomères  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D et  $Fe_3S_3$ -QC (dégénérés) adoptent les structures les plus stables dans la phase F de l'état anionique, chacun ayant un moment magnétique total égal à  $11 \mu_B$ . Quant à l'isomère  $Fe_3S_3$  bipyramide pontée, il adopte la structure la plus stable dans la phase AF2 de l'état anionique, tout en ayant un moment magnétique total nul  $0.00 \mu_B$ .

C'est ainsi qu'une meilleure description des symétries (GPS) des trois premiers isomères les plus stables nécessitent, en plus de la connaissance des structures géométriques (fig. -3.2-, fig. -3.3-, fig. -3.4-) et des moments magnétiques (Tab. -3.2-, Tab. -3.3-, Tab. -3.4-), de disposer également des charges délocalisées (Tab. -3.5-, -3.6-, -3.7-) entre atomes de fer et de soufre (Tab. -3.9-), car relativement aux charges de valences des atomes libres, nous observons une délocalisation des charges (en fraction d'électron) entre atomes de fer et de soufre. A titre d'exemple, dans la phase F de l'état neutre des trois isomères ( $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D,  $Fe_3S_3$ -QC et  $Fe_3S_3$  bipyram), un transfert respectif de (1.14, 1.62 et 1.26  $|e|$ ) s'effectue des atomes de fer vers ceux du soufre conformément à leur électronégativité. Par ailleurs, lors d'opérations d'oxydation (perte d'un électron) et de réduction (gain d'un électron), l'électron en question

### 3.1. Propriétés structurales et magnétiques

TAB. 3.2 – Moments magnétiques des différents atomes de l'isomère Fe3S3-QC l'agrégat libre  $Fe_3S_3^{-/0/+}$  dans les phases F, AF1 et AF2 (Mom Mag Total : moment magnétique total).

		Fe1	Fe2	Fe3	S4	S5	S6	Mom Mag Total
Anion	F	3.29	3.32	3.32	0.37	0.35	0.35	11.00
	AF1	3.31	3.31	-2.82	0.09	0.09	0.33	4.30
	AF2	3.15	-3.15	0.00	-0.07	0.07	0.00	0.00
Neutre	F	3.00	3.00	3.00	0.34	0.34	0.34	10.00
	AF1	3.35	3.35	-3.23	0.05	0.05	0.43	4.00
	AF2	3.15	-3.15	0.00	-0.09	0.09	0.00	0.00
Cation	F	3.59	3.59	3.59	0.74	0.74	0.74	13.00
	AF1	3.33	3.33	-3.53	-0.28	-0.28	0.49	3.07
	AF2	-3.53	3.33	3.33	0.49	-0.28	-0.28	3.07

TAB. 3.3 – Moments magnétiques des différents atomes de l'isomère Fe3S3 bipyrám de l'agrégat libre  $Fe_3S_3^{-/0/+}$  dans les phases F, AF1 et AF2 .

		Fe1	Fe2	Fe3	S4	S5	S6	Mom Mag total ( $\mu_B$ )
Anion	F	3.10	3.38	3.38	0.36	0.36	0.43	11.00
	AF1	-3.26	3.19	3.19	-0.15	-0.15	0.27	3.00
	AF2	0.00	3.15	-3.15	-0.07	0.07	0.00	0.00
Neutre	F	3.46	3.47	3.47	0.45	0.45	0.72	12.00
	AF1	3.46	3.46	3.46	0.45	0.45	0.73	12.00
	AF2	1.38	2.65	-3.36	-0.12	-0.36	-0.18	0.00
Cation	F	3.28	3.29	3.29	0.27	0.27	0.61	11.00
	AF1	-3.00	3.47	3.47	0.07	0.07	0.88	4.98
	AF2	0.01	3.19	-3.19	0.00	0.00	-0.01	0.00

provient (se répartit) des (entre les) fers et des (les) soufres tel que le rapporte le tableau 3.8.

La détermination du groupe ponctuel de symétrie des isomères de l'hexamère  $Fe_3S_3$  en général et des trois isomères les plus stables se doit de prendre en compte trois points essentiels, à savoir i) les symétries des structures géométriques (longueurs de liaison, angles dièdres), ii) les moments magnétiques iii) ainsi que les charges délocalisées des différents atomes. L'étude des données illustrées par les figures 3.5, -3.6 et 3.7 relatives aux longueurs de liaison  $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{Fe-S}$ , aux moments magnétiques ainsi qu'aux charges délocalisées  $\delta_{at}^{\pm}$  des atomes de fer et soufre, permet de classer chaque isomère dans le groupe ponctuel de symétrie correspondant (Tab. -3.9-).

### 3.2. Conclusion

TAB. 3.4 – Moments magnétiques des différents atomes de l'isomère Fe<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 2-Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-3D de l'agrégat libre  $Fe_3S_3^{-/0/+}$  dans des phases F, AF1 et AF2.

		Fe1	Fe2	Fe3	S4	S5	S6	Mom Mag total ( $\mu_B$ )
Anion	F	3.29	3.32	3.32	0.35	0.35	0.37	11.00
	AF1	-2.85	3.29	3.29	0.08	0.08	-0.33	4.21
	AF2	3.21	-3.21	0.00	0.00	0.12	-0.12	0.00
Neutre	F	3.49	3.49	3.46	0.52	0.52	0.52	12.00
	AF1	3.20	3.20	-2.93	0.27	0.13	-0.87	3.00
	AF2	3.19	-3.19	0.00	0.00	0.08	-0.08	0.00
Cation	F	3.36	3.36	3.00	0.20	0.54	0.54	11.00
	AF1	3.05	3.05	-3.21	0.14	-0.01	-0.01	3.00
	AF2	3.05	3.05	-3.21	0.14	-0.01	-0.01	3.00

TAB. 3.5 – Charges délocalisées des différents atomes de l'isomère Fe<sub>3</sub>S<sub>3</sub>-QC de l'agrégat  $Fe_3S_3^{-/0/+}$  dans les phases F, AF1, AF2 et P.

		Fe1	Fe2	Fe3	S4	S5	S6
Anion	F	0.21	0.21	0.21	-0.54	-0.54	-0.54
			0.63			-1.62	
	AF1	0.21	0.21	0.13	-0.51	-0.51	-0.54
	AF2	0.22	0.22	0.04	-0.48	0.48	-0.52
	P	0.06	0.06	0.06	-0.39	-0.39	-0.39
Neutre	F	0.34	0.34	0.34	-0.34	-0.34	-0.34
			1.02			-1.02	
	AF1	0.34	0.34	0.38	-0.35	-0.35	-0.36
	AF2	0.34	0.34	0.17	-0.27	-0.27	-0.32
	P	0.19	0.19	0.19	-0.19	-0.19	-0.19
Cation	F	0.56	0.56	0.56	-0.22	-0.22	-0.22
			1.68			-0.66	
	AF1	0.49	0.49	0.63	-0.21	-0.21	-0.20
	AF2	0.63	0.49	0.49	-0.20	-0.21	-0.21
	P	0.31	0.31	0.31	0.02	0.02	0.02

## 3.2 Conclusion

Lors de l'optimisation des structures des différents isomères de l'agrégat  $Fe_3S_3$ , des changements de phases structurales ont été observées entre les trois isomères les plus stables, à savoir i)  $Fe_3S_3$  2- $Fe_2S_2$ -3D, ii)  $Fe_3S_3$ -QC et  $Fe_3S_3$  bipyram (fig. -3.9-). Ceci complique bien entendu l'étude des propriétés structurales et magnétiques et de ses effets sur les géométries (longueurs liaison, angles et dièdres de liaison) dudit

### 3.2. Conclusion

TAB. 3.6 – Charges délocalisées des différents atomes de l’isomère Fe3S3 bipyram de l’agrégat  $Fe_3S_3^{-/0/+}$  dans les phases F, AF1, AF2 et P.

		Fe1	Fe2	Fe3	S4	S5	S6
Anion	F	0.06	0.34	0.34	-0.56	-0.56	-0.62
		0.74			-1.74		
	AF1	0.08	0.30	0.30	-0.52	-0.52	-0.63
	AF2	0.04	0.22	0.22	-0.48	-0.48	-0.52
	P	-0.12	0.16	0.16	-0.34	-0.34	-0.52
Neutre	F	0.34	0.46	0.46	-0.44	-0.44	-0.38
		1.26			-1.26		
	AF1	0.35	0.47	0.47	-0.45	-0.45	-0.40
	AF2	0.25	0.30	0.43	-0.34	-0.31	-0.33
	P	0.13	0.29	0.29	-0.21	-0.21	-0.29
Cation	F	0.56	0.56	0.56	-0.25	-0.25	-0.18
		1.68			-0.68		
	AF1	0.52	0.58	0.58	-0.25	-0.25	-0.17
	AF2	0.44	0.55	0.55	-0.20	-0.20	-0.15
	P	0.36	0.42	0.42	-0.07	-0.07	-0.06

agrégat. De plus, cette instabilité structurale, en fonction de l’état d’oxydation et de la phase magnétique, ne permet pas d’accéder de manière simple et concise aux propriétés rédox (oxydoréduction), c’est-à-dire i) à l’affinité électronique à travers ses trois approches (AEA, VDE, VAE), ii) au (premier) potentiel d’ionisation à travers ses deux approches (AIP, VIP). Cette instabilité est confirmée par les travaux de Zhongde Yu et al. [10]. Aussi, pour l’hexamère  $Fe_3S_3$ , il sera fait abstraction des calculs de ces paramètres. Ceci étant, les énergies de cohésion (en module) sont rapportées par le tableau 3.10. Nous notons que les énergies de cohésion ont, à 3.68 % près, la même valeur. En somme, dans les phases F, AF1, AF2 et P des états anionique, neutre et cationique, l’isomère le plus stable de l’agrégat libre  $Fe_3S_3$  adopte la structure Fe3S3-QC. Dans la phase F de l’état anionique, le moment magnétique total est de  $11 \mu_B$ . Il faut noter que, dans la phase F de l’état anion, le moment magnétique total de l’isomère 2-Fe2S2-3D le plus stable est également de l’ordre de  $11 \mu_B$ .

TAB. 3.7 – Charges délocalisées des différents atomes de l’isomère Fe3S3 2-Fe2S2-3D de l’agrégat libre  $Fe_3S_3^{-/0/+}$  dans les phases F, AF1, AF2 et P.

		Fe1	Fe2	Fe3	S4	S5	S6
Anion	F	0.21	0.21	0.21	-0.54	-0.54	-0.54
		0.63			-1.62		
	AF1	0.14	0.21	0.21	-0.51	-0.51	-0.54
	AF2	0.10	0.10	0.19	-0.44	-0.48	-0.48
	P	0.03	0.03	0.22	-0.36	-0.46	-0.46
Neutre	F	0.39	0.39	0.36	-0.39	-0.39	-0.36
		1.14			-1.14		
	AF1	0.34	0.34	0.41	-0.40	-0.34	-0.66
	AF2	0.31	0.31	0.26	-0.31	-0.28	-0.28
	P	0.23	0.23	0.24	-0.24	-0.23	-0.23
Cation	F	0.55	0.55	0.50	-0.24	-0.18	-0.18
		1.60			-0.60		
	AF1	0.52	0.52	0.49	-0.26	-0.14	-0.14
	AF2	0.52	0.52	0.49	-0.26	-0.14	-0.14
	P	0.38	0.38	0.35	-0.09	-0.01	-0.01

TAB. 3.8 – Transfert d’un électron lors d’une opération rédox entre atomes de fer et de soufre dans les trois isomères les plus stables de l’hexamère  $Fe_3S_3$ . Les signes (-) et (+) désignent respectivement un gain et une perte d’électron.

isomères	Oxydation		Réduction	
	Fe	S	Fe	S
Fe3S3 2-Fe2S2-3D	0.46	0.54	-0.51	-0.48
Fe3S3 Fe3S3-QC	0.66	0.36	-0.39	-0.60
Fe3S3 bipyram	0.42	0.58	-0.52	-0.48

TAB. 3.9 – Symétrie des isomères de l'agrégat libre  $Fe_3S_3$ , dans la phase F de l'état neutre.

	isomères	GPS
(a)	Fe3S3-QC	$C_{3v}$
(b)	bipyram	$C_{2v}$
(c)	Fe2S-FeS2	$C_{2v}$
(d)	Fe2S2-Fe-S	$C_s$
(e)	Fe2S2-SFe	$C_{2v}$
(f)	Fe3S2-S	$C_s$
(g)	Fe-Fe2S2-S	$C_{2v}$
(h)	Fe3S3 forme-L	$C_{\infty v}$

TAB. 3.10 – Energies de cohésion (Binding energies) Symétrie des isomères de l'agrégat libre  $Fe_3S_3$ , dans la phase F de l'état neutre.

isomères	Eb (eV)	Eba (eV)
Fe3S3 2-Fe2S2-3D	21.42	3.57
Fe3S3-QC	21.19	3.53
bipyramide pontée	20.68	3.45

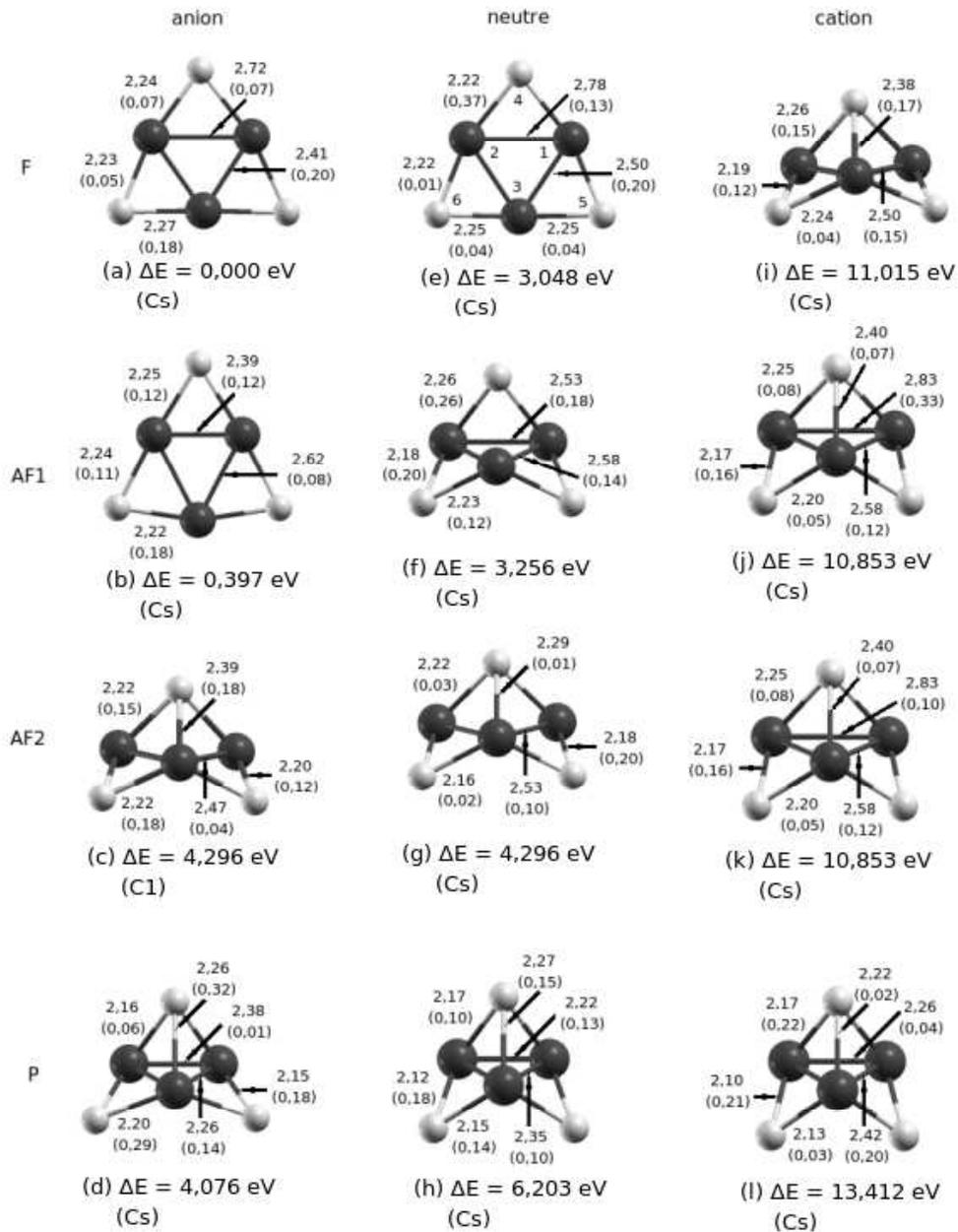


FIG. 3.2 – Structures optimisées de l'isomère  $Fe_3S_3\ 2Fe_2S_2\text{-}3D$  de l'hexamère  $Fe_3S_3^{-0/+}$  et longueurs de liaison ( $R_{Fe-S}$ ,  $R_{Fe-Fe}$ ) dans les phases F, P, AF1 et AF2.

### 3.2. Conclusion

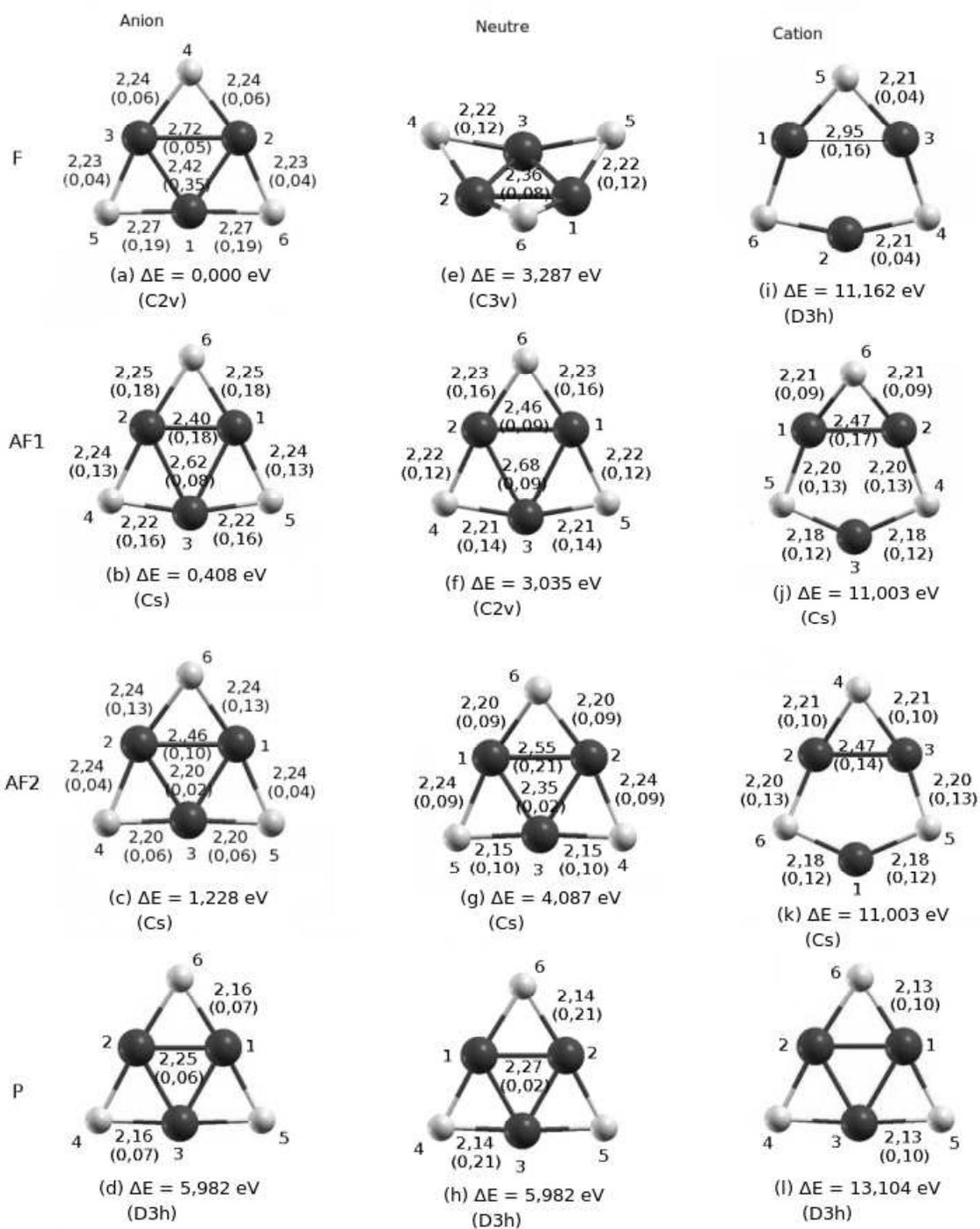


FIG. 3.3 – Structures optimisées de l'isomère le plus stable  $\text{Fe}_3\text{S}_3$ -QC de l'hexamère  $\text{Fe}_3\text{S}_3^{-/0/+}$  et longueurs de liaison ( $R_{\text{Fe-S}}, R_{\text{Fe-Fe}}$ ) dans les phases F, P, AF2 et AF2.

### 3.2. Conclusion

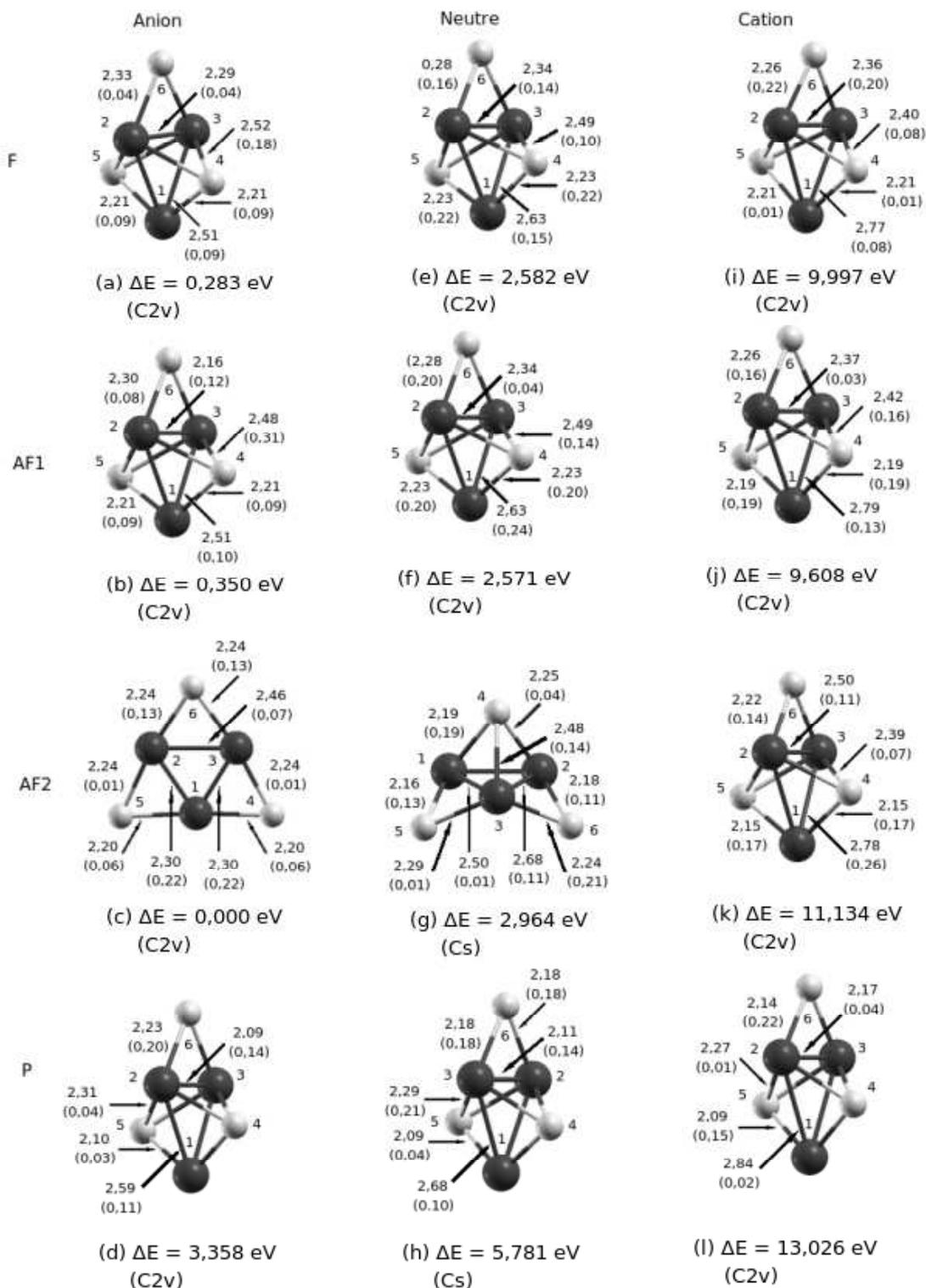


FIG. 3.4 – Structures optimisées de l’isomère le plus stable  $Fe_3S_3$ -bipyram de l’hexamère  $Fe_3S_3^{-0/+}$  et longueurs de liaison ( $R_{Fe-S}$ ,  $R_{Fe-Fe}$ ) dans les phases F, P, AF2 et AF2.

### 3.2. Conclusion

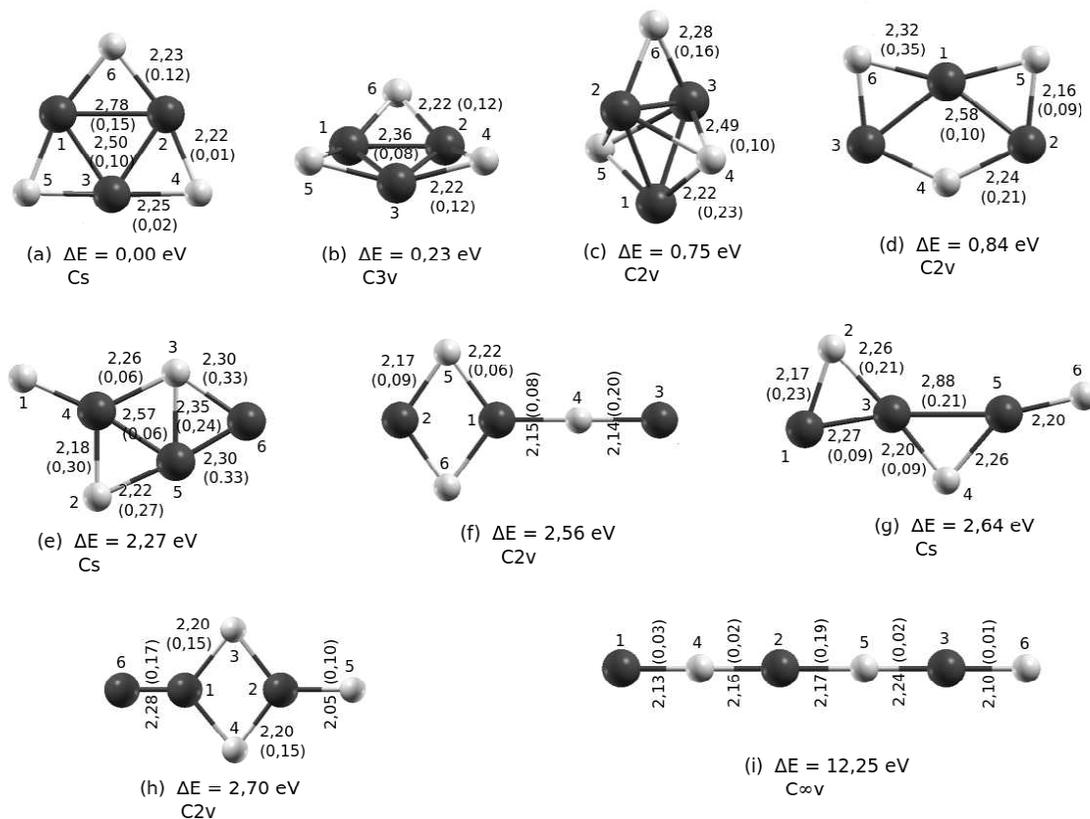


FIG. 3.5 – Longueurs de liaisons ( $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{Fe-S}$ ) des isomères de l'hexamère  $Fe_3S_3$  dans la phase F de l'état neutre.

### 3.2. Conclusion

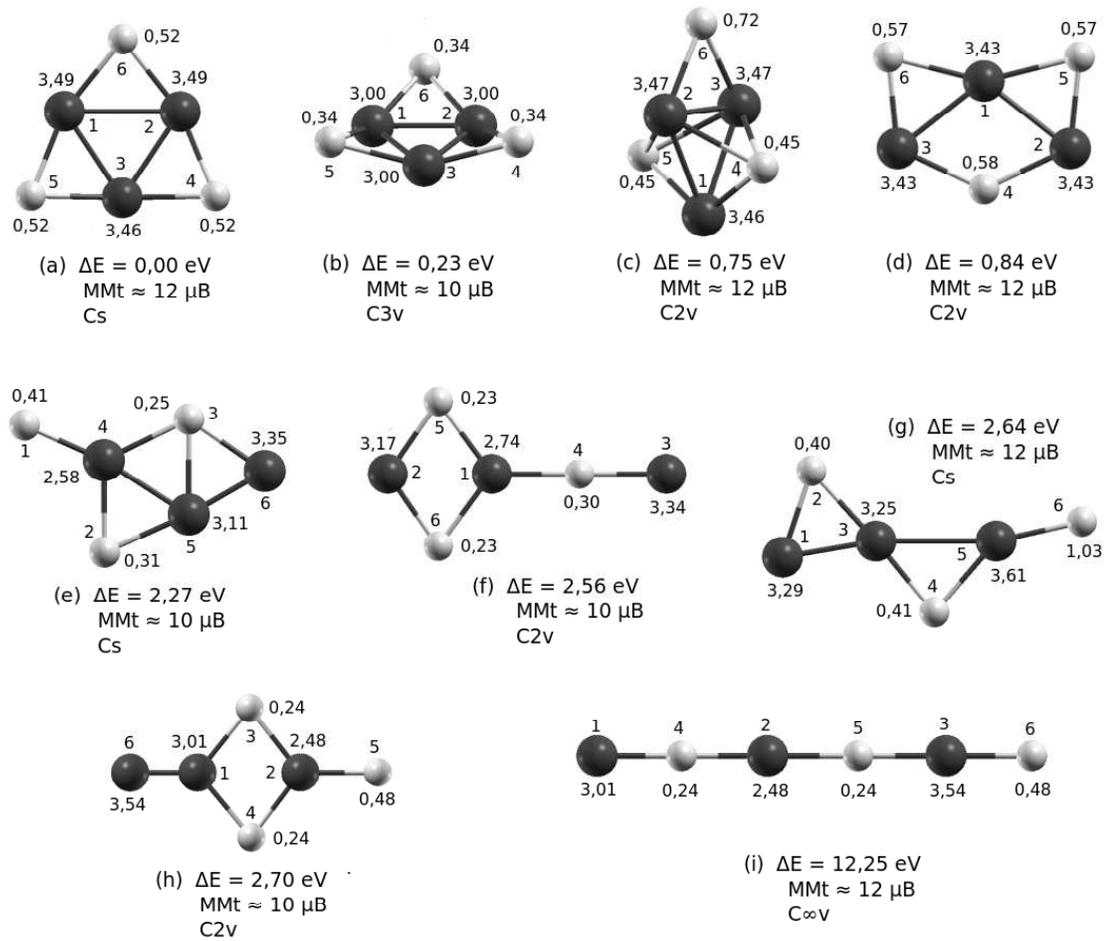


FIG. 3.6 – Moments magnétiques ( $M_{Fe}$ ,  $M_S$ ) des atomes et moment total des isomères de l'hexamère  $Fe_3S_3$  dans la phase F de l'état neutre.

### 3.2. Conclusion

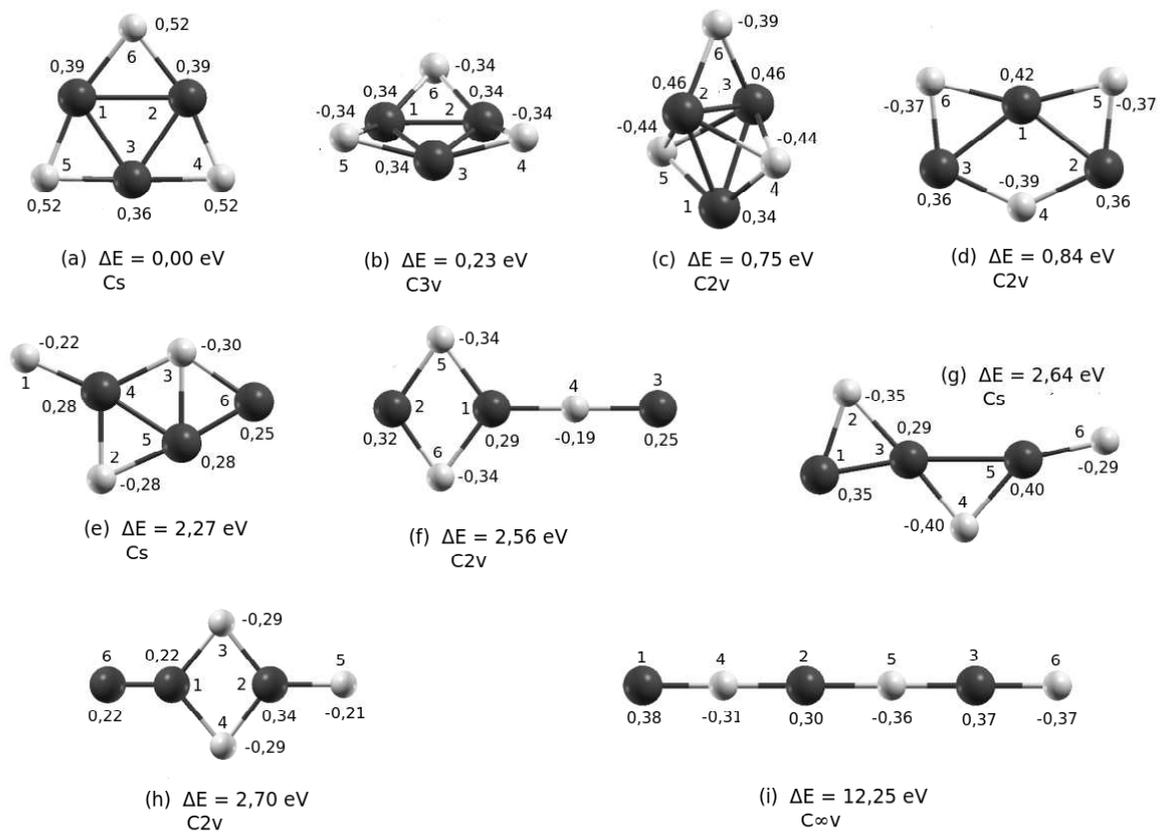


FIG. 3.7 – Charges délocalisées ( $\delta_{Fe}^{\pm}$  et  $\delta_S^{\pm}$ ) des atomes des isomères de l'hexamère  $Fe_3S_3$  dans la phase F de l'état neutre.

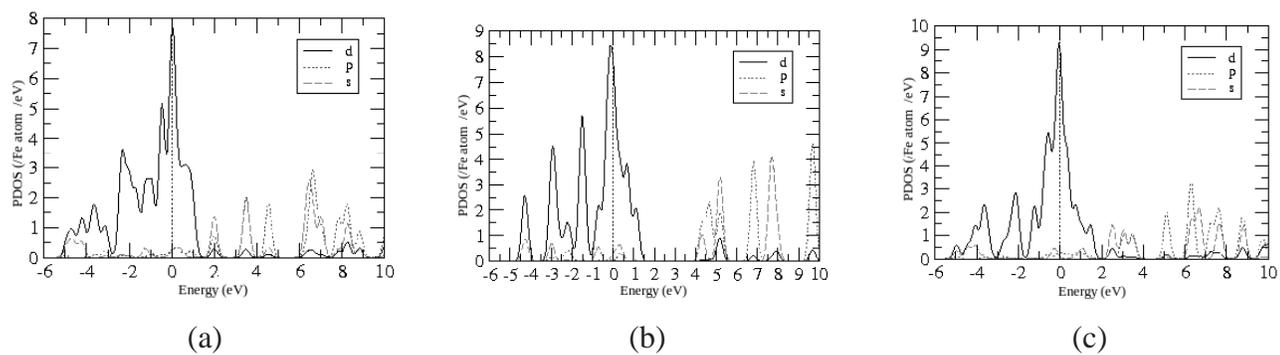


FIG. 3.8 – Densité d'états des orbitales s, p et d des atomes de fer des isomères (a)  $\text{Fe}_3\text{S}_3$  2- $\text{Fe}_2\text{S}_2$ -3D, (b)  $\text{Fe}_3\text{S}_3$ -QC, (c)  $\text{Fe}_3\text{S}_3$  bipyram de l'agrégat libre  $\text{Fe}_3\text{S}_3$  dans la phase P de l'état neutre.

### 3.2. Conclusion

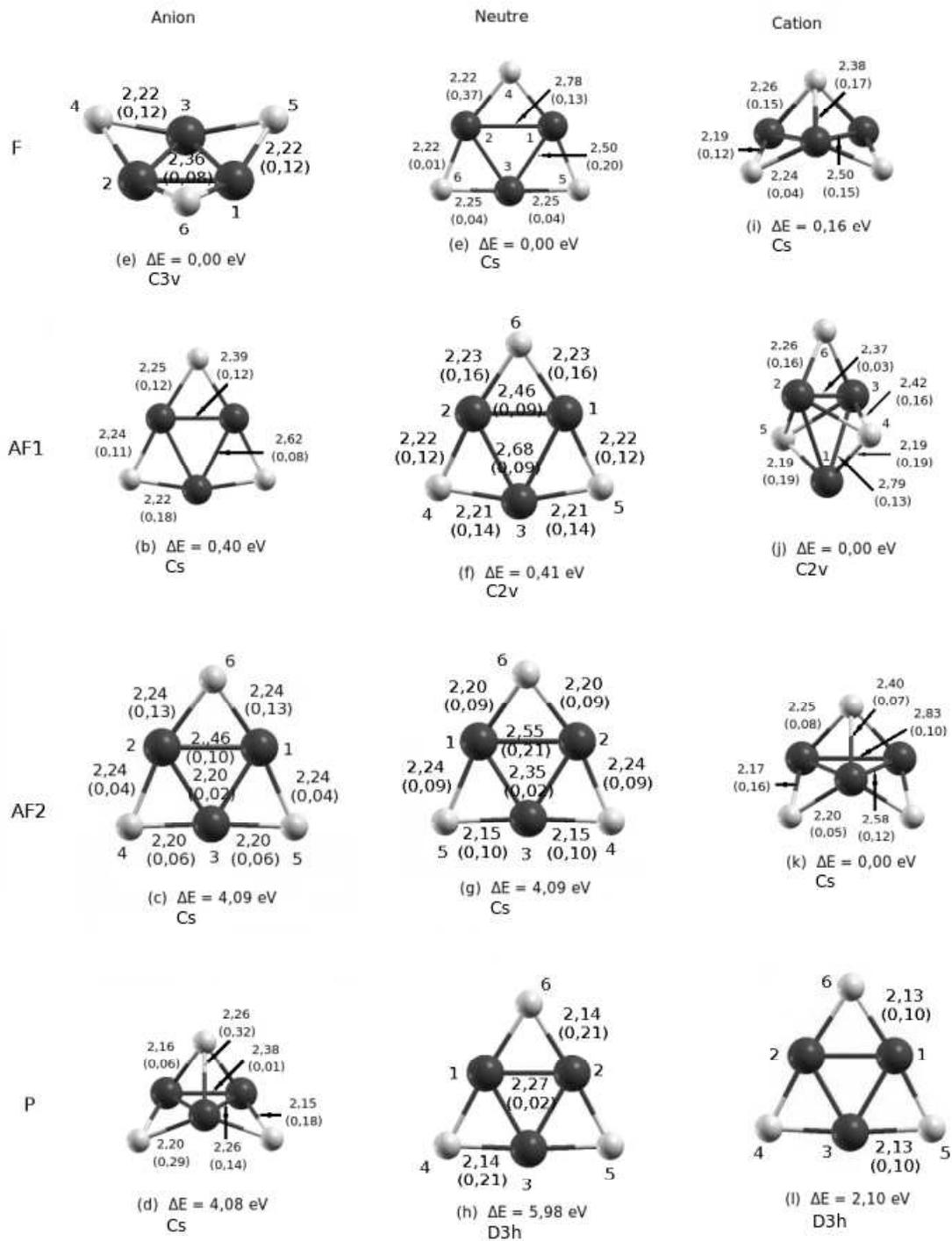


FIG. 3.9 – Structures les plus stables des trois premiers isomères de l'hexamère  $Fe_3S_3^{-/0/+}$  dans les phases F, AF1, AF2 et P.

## Chapitre 4

# heptamères et octamère libres $Fe_3S_4$ , $Fe_4S_3$ et $Fe_4S_4$

Les centres [Fe-S], présents dans les sites actifs des protéines, sont impliqués dans une variété de processus biologiques vitaux, tels que la respiration, la photosynthèse et la fixation d'azote. Les sites actifs des protéines contiennent généralement des agrégats [Fe-S] composés de un à quatre atomes de fer. Parmi ceux-ci, la structure cubane [4Fe-4S] est la plus répandue dans les protéines (fig. -4.1-a-). Cette structure résulte de l'assemblage de quatre atomes de fer, dans différents états d'oxydation ( $Fe^{2+}$  pour le fer ferreux et  $Fe^{3+}$  pour le fer ferrique) et d'ions sulfures ( $S^{2-}$ ), dits sulfures inorganiques, en stœchiométrie variable. Ces agrégats sont en général reliés aux protéines par des groupements thiolates de cystéines (ou résidus de cystéines). Néanmoins, d'autres ligands, de nature différente, peuvent intervenir.

Nous entamons dans ce qui suit l'étude de l'agrégat libre  $Fe_4S_4$ , les deux autres agrégats  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_3$  sont supposés être deux cas particuliers de celui-ci. En effet, le centre  $Fe_3S_4$  de protéines résulte le plus souvent d'une dégradation oxydative d'un centre  $Fe_4S_4$  ( $Fe_4S_4 \mapsto Fe_3S_4 + Fe_1$ ). Ces trois agrégats sont liés les uns aux autres par les chemins de formation simple. En effet, le centre inactif a, en général, la capacité de reformer un centre  $Fe_4S_4$  en présence de fer ferreux  $Fe^{2+}$  ( $Fe_3S_4 + Fe_1 \mapsto Fe_4S_4$ ). Ceci étant, l'absence du quatrième atome de fer a un impact conséquent sur la structure géométrique de l'agrégat  $Fe_3S_4$ -QC. En effet, les trois sulfures, bicoordonnés aux atomes de fer respectifs, se repoussent suffisamment au point où la structure  $Fe_3S_4$ -QC se compose de trois structures  $Fe_2S_2$ , de forme rhombique et non planaires, qui partagent deux à deux une arête commune. L'agrégat libre  $Fe_4S_3$  proviendrait de l'octomère  $Fe_4S_4$  suite à la perte d'un atome de soufre ( $Fe_4S_4 \mapsto Fe_4S_3 + S_1$ ).

Par ailleurs, l'agrégat libre  $Fe_4S_3$ -QC est issu, sur le plan structural, de l'agrégat  $Fe_4S_4$  du type cubane ( $Fe_4S_4$ -QC) à laquelle il manque un atome de soufre. On note cependant que l'absence de ce soufre a un effet mineur sur la structure géométrique. En effet, dans le cas de l'isomère  $Fe_4S_3$ -QC, les quatre fers forment une pyramide dont trois faces, chapeautées chacune par un soufre, ont la forme d'un triangle isocèle. La quatrième face, quant à elle, a la forme d'un triangle équilatéral. C'est ainsi que cet isomère a, sur le plan de la structure géométrique, une symétrie du type  $C_{3v}$ .

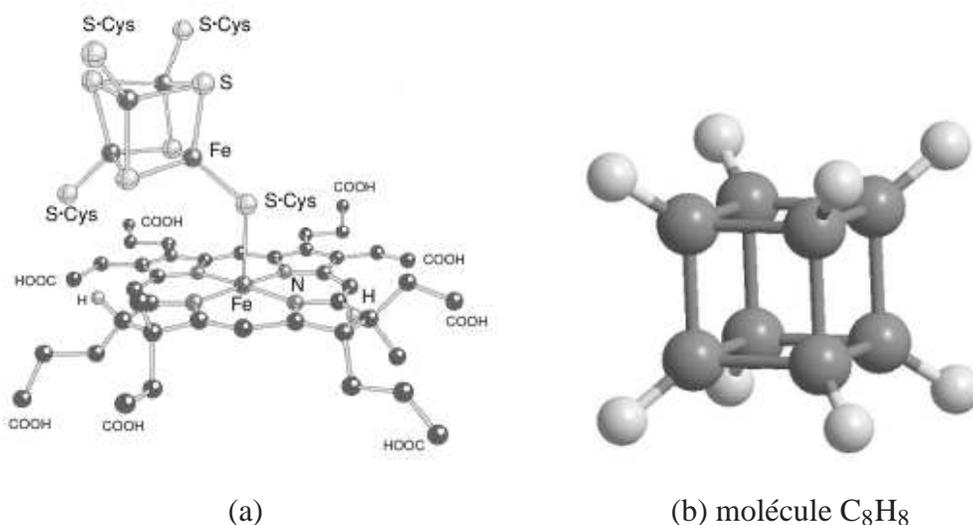


FIG. 4.1 – (a) Exemple de protéine contenant un site actif  $Fe_4S_4$  : les boules noires et blanches représentent respectivement les atomes de fer et de soufre. (b) Molécule  $C_8H_8$  ou cubane.

## 4.1 Propriétés structurales et magnétiques

### 4.1.1 Agrégat libre $Fe_4S_4$ : isomères

Dans les protéines, les centres actifs  $[4Fe-4S]$  (ou  $Fe_4S_4$ ) adoptent une structure du type quasi-cubane <sup>1</sup> (fig. -4.1-b-). Dans ce dernier, les atomes de fer et de soufre inorganique (ou labile <sup>2</sup>) occupent alternativement les huit sommets de la structure cubane. Ainsi, chaque atome de fer est tétra-coordonné i) à trois atomes de soufre labile et ii) en général à un groupement thiolate de résidu cystéine appartenant à la chaîne polypeptidique. Par ailleurs, ces centres oscillent en général entre six états d'oxydation formels :

<sup>1</sup>La structure cubane est un des isomères du agrégat  $C_8H_8$

<sup>2</sup>La labilité est une propriété d'une chose à changer, à bouger, à être mobile.

$[4Fe - 4S]^{(q)}$  où ( $q = 1-, 0, 1+, 2+, 3+, 4+$ ) [43,44]. Ceci étant, les ferrédoxines  $[Fe_4S_4]$  des protéines, intervenant dans le transfert d'électrons, oscillent quant à elles entre trois états d'oxydation :  $[4Fe - 4S]^{(q)}$  où ( $q = 1+, 2+, 3+$ ) [29, 43, 45] (fig. -4.2-). De plus, elles constituent deux couples redox dont i) le premier ( $[Fe_4S_4]^{(2+)} \rightleftharpoons [Fe_4S_4]^{(1+)}$ )<sup>3</sup> est relatif aux ferrédoxines<sup>4</sup> bactériennes à bas potentiels d'oxydoréduction (-700 mV à -100 mV) [29] ii) et le second ( $[Fe_4S_4]^{(3+)} \rightleftharpoons [Fe_4S_4]^{(2+)}$ ), quant à lui, est relatif aux ferrédoxines (HiPIP) à forts potentiels (50 mV à 400 mV) [29]. C'est ainsi que dans les états cations ( $[4Fe - 4S]^{(1+)}$ ,  $[4Fe - 4S]^{(2+)}$  et  $[4Fe - 4S]^{(3+)}$ ) de l'agrégat  $Fe_4S_4$  du type cubane, les atomes de fer ont respectivement les états d'oxydation suivants :  $[1 Fe^{(3+)}, 3 Fe^{(2+)}]$ ,  $[2 Fe^{(3+)}, 2 Fe^{(2+)}]$  et  $[3 Fe^{(3+)}, 1 Fe^{(2+)}]$ . Il faut noter que les deux couples sus-cités partagent l'état d'oxydation  $[4Fe - 4S]^{(2+)}$  (fig. -4.2-).

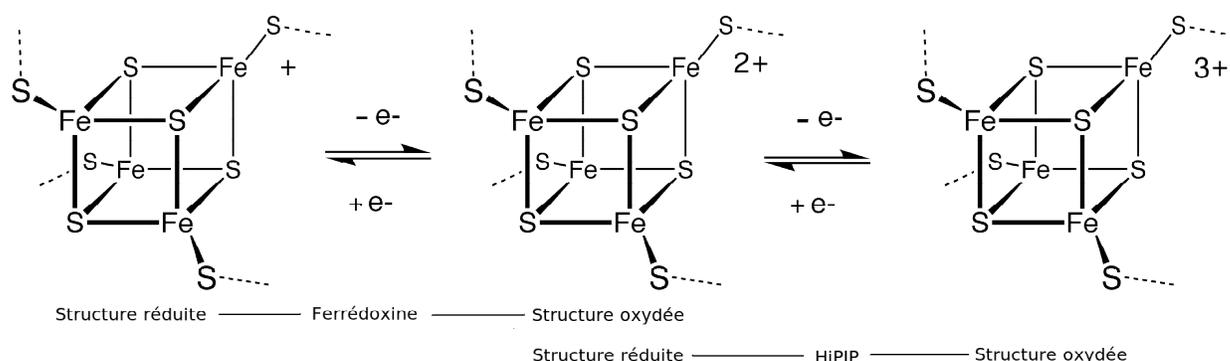


FIG. 4.2 – Etats d'oxydation entre lesquels oscille l'agrégat  $[4Fe - 4S]$ , constituant le cœur de protéines intervenant dans le transfert d'électrons ( $+ e^-$  signifie l'ajout d'un électron,  $- e^-$  représente un retrait d'électron).

#### 4.1.1.1 Agrégat libre $Fe_4S_4$ : structures géométrique et magnétique

L'agrégat libre  $Fe_4S_4$ , c'est-à-dire dénué de tous ses ligands, est envisagé dans les états anionique, neutre et cationique des arrangements magnétiques AF1, AF2, F et P. Ceci dit, à l'instar des agrégats libres  $Fe_2S_2$  (§ 1.1.4) et  $Fe_3S_4$  (§ 4.1.2), le agrégat  $Fe_4S_4$  est une structure qui constitue le cœur de protéines. De plus, il a été synthétisé, par ablation laser en phase gazeuse, à l'état cationique [10] (fig. -1.1-) et à l'état anionique [7] (fig. -1.2-). Néanmoins, Z Hu et al. ont proposé que l'agrégat

<sup>3</sup> → signifie retrait d'un électron et ← signifie ajout d'un électron.

<sup>4</sup>Une ferrédoxine est une protéine fer-soufre réalisant des transferts d'électrons dans un grand nombre de réaction d'oxydoréduction du métabolisme cellulaire grâce à leurs agrégats  $[Fe-S]$  dont les cations fer oscillent entre les états d'oxydation ferreux (+2) et ferrique (+3).

libre  $Fe_4S_4^+$  a une structure quasi-cubane semblable à celle existant dans le cœur de protéines. Aussi, une recherche systématique des isomères de cette structure a été effectuée. Cinq isomères les plus plausibles (Fig. -4.3) ont été envisagés, à savoir i)  $Fe_4S_4 - QC$  (a), ii)  $Fe_4S_4 - 3Fe_2S_2$  (b), iii)  $Fe_4S_4 - Fe - Losg$  (c), iv)  $Fe_4S_4 - Anno$  (d) et v)  $Fe_4S_4 - Fe - Carre$  (e).

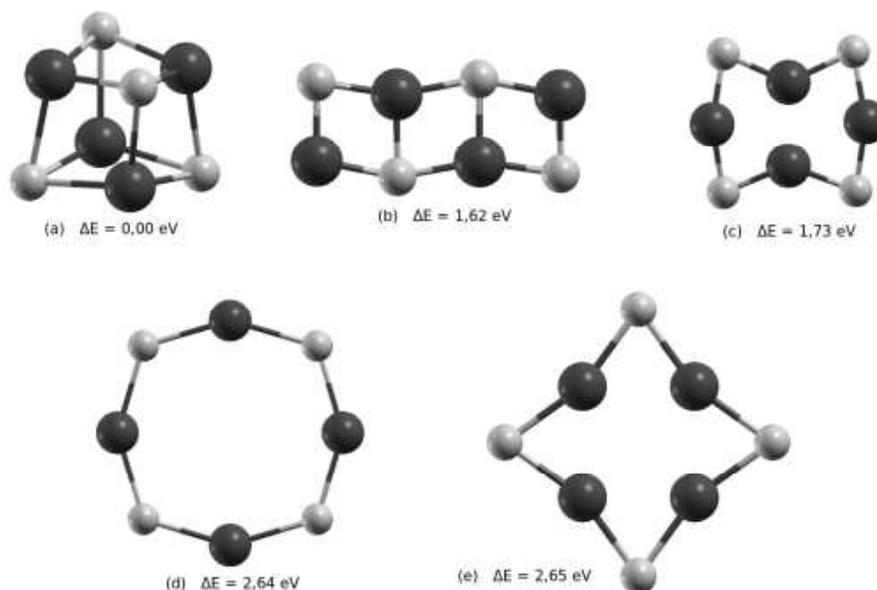


FIG. 4.3 – Structures optimisées des isomères de l'agrégat libre  $Fe_4S_4$ , dans la phase F de l'état neutre ; énergies relatives à celle de l'isomère le plus stable (a).

L'isomère le plus stable, illustré par la figure 4.3-a, a une structure du type *cubane* (ou structure 'quasi-cubique') dont les atomes de fer et de soufre occupent alternativement les huit sommets. Ainsi, chaque atome de fer est coordonné à trois atomes de soufre inorganique (ou labile) et en général au groupe thiolate par l'intermédiaire de ponts soufre. Par ailleurs, chaque face du polyèdre  $Fe_4S_4$  se présente sous la forme d'un tétramère  $Fe_2S_2$ , structure rhombique stable et non planaire. On rappelle au passage que la cellule rhombique est l'isomère le plus stable parmi les tétramères  $Fe_2S_2$  précédemment étudiés (§ 1.1.4, fig. -1.10-). Sur le plan structural, cet isomère a une symétrie de type  $T_d$ . Le deuxième isomère, illustré par la figure 4.3-b, a quant à lui une structure planaire. Elle consiste en une série de trois structures rhombiques (en  $Fe_2S_2$ ) ayant deux à deux une arête commune. C'est pourquoi elle a été nommée  $Fe_4S_4 - 3Fe_2S_2$ . Cette structure présente alors, sur le plan géométrique, une symétrie du type  $C_{2h}$ .

Nous portons maintenant notre attention sur les troisième, quatrième et cinquième

isomères, les moins stables, de l'agrégat  $Fe_4S_4$ , à structure en anneau et respectivement illustrés par les figures 4.3-c, 4.3-d, 4.3-e). Dans ces dernières, le cœur, constitué de quatre fers, se présente respectivement sous la forme d'un losange (fig. -4.3-c-) et d'un carré (fig. -4.3-d-, -e-). Quant aux atomes de soufre, ils établissent chacun un pont entre deux fers. Par ailleurs, dans ces figures, les distances Fe-Fe sont différentes. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en volume il existe pour Fe deux structures cristallographiques (i.e. cc et cfc) et une forme en structure diamant (fig. -4.3-c-), pour des liaisons tétraédriques.

Par ailleurs, les structures à chaîne linéaire du tétramère  $Fe_2S_2$  (§ -1.1.4-) et de l'heptomère  $Fe_3S_4$  (§ -4.1.3-) ainsi que les géométries en dents de scie de  $Fe_3S_4$ , étant métastables, ne seront pas reprises dans le cas de l'agrégat  $Fe_4S_4$ . De plus, dans le présent travail, tous les calculs effectués montrent que les atomes de soufre tendent à former le maximum de liaisons avec les atomes de fer. Par ailleurs, un comportement semblable a été observé en chimisorption de couches de soufre sur un substrat de nikel où les atomes de soufre se placent dans des sites à forte coordinance [27, 46].

L'optimisation des structures géométriques des isomères de l'agrégat libre  $Fe_4S_4$  montre que l'état fondamental est atteint par la structure  $Fe_4S_4$ -QC. En effet, dans la phase F de l'état neutre, les isomères  $Fe_4S_4$ - $3Fe_2S_2$ , le  $Fe_4S_4$ -Fe-Losg, le  $Fe_4S_4$ -Anno et le  $Fe_4S_4$ -Fe-Carre sont à 1.62, 1.73, 2.64 et 2.65 eV au-dessus de l'énergie de l'état fondamental respectivement (fig. -4.3-). Cependant, à l'instar de la cellule rhombique  $Fe_2S_2$ , les géométries de l'isomère  $Fe_4S_4$  sont semblables pour les états neutre et ionisés (anion et cation) tout en présentant cependant de légères distorsions. L'amplitude de ces distorsions, en terme de longueurs de liaison, sont dans le même ordre de grandeurs que celles exprimées dans le tableau (Tab -4.1) pour la géométrie la plus stable (fig. -4.3 (a)). Il faut remarquer que dans les états neutre et ionisé (anion et cation) des arrangements magnétiques AF1, AF2, F et P les distorsions maximums en terme de longueurs de liaison  $R_{Fe-S}$  et  $R_{Fe-Fe}$  sont de 1.83 et 2.09 % respectivement. Ceci étant, la préférence de la structure géométrique en  $Fe_4S_4$ -QC peut s'expliquer par le fait que les agrégats purs  $S_n$  ont tendance à former des structures ouvertes ou fermées à cause de la liaison directionnelle  $p-p$  [53, 54]. Au contraire, les agrégats purs  $Fe_n$  [55], dont la liaison  $p-d$  n'est pas directionnelle, ont tendance à former des structures compactes pour  $n \geq 4$  [27]. Ainsi, l'ajout d'un atome de fer mène, en général, vers des géométries compactes pour des agrégats [Fe-S] à grand nombre d'atomes.

D'un point de vue magnétique, on focalise notre attention sur deux types de couplage entre atomes de Fe du  $Fe_4S_4$ -QC, i) AF1 : deux (2) atomes de fer ayant des spins égaux en module mais opposés à ceux des deux autres atomes (fig. -4.4-a-), ii)

TAB. 4.1 – Energies relatives à l'état fondamental dans la phase AF1 de l'agrégat  $Fe_4S_4$ ; longueurs de liaison Fe-S, Fe-Fe et moments magnétiques des atomes de Fe et S de  $Fe_4S_4^{-/0/+}$  dans les phases AF1, AF2, F et P.

Agrégat	$\Delta E$ (eV)	$R_{Fe-S}$ (Å)	$R_{Fe-Fe}$ (Å)	$M_{Fe}$ ( $\mu_B$ )	$M_S$ ( $\mu_B$ )	
$Fe_4S_4^{(0)}$						
AF1	0.00	2.19	2.68	2.50	0.00	
AF2	0.16	2.19	2.67	2.76	-2.28	0.00
F	0.41	2.15	2.60	0.88	-0.09	
P	1.21	2.14	2.59	0.00	0.00	
$Fe_4S_4^{(-)}$						
AF1	0.00	2.21	2.67	2.84	0.00	
AF2	0.25	2.20	2.67	2.34	-2.44	0.09
F	0.56	2.14	2.62	0.83	-0.07	-0.04
P	1.47	2.14	2.61	0.00	0.00	
$Fe_4S_4^{(+)}$						
AF1	0.00	2.22	2.67	2.88	0.03	
AF2	0.23	2.22	2.66	2.68	-2.57	0.02
F	0.59	2.22	2.67	1.37	-0.12	-0.09
P	1.14	2.14	2.57	0.00	0.00	

AF2 : un atome de Fe ayant un spin opposé et de moment différent comparés à ceux des trois autres atomes de fer (fig. -4.4-b-). Il faut noter que l'arrangement AF1 est plus stable que les arrangements en AF2, F et P. Le tableau 4.1 rapporte à cet effet les énergies relatives, les distances interatomiques ainsi que les moments magnétiques des géométries optimisées (fig. -4.3-a-) dans les états neutre et ionisé (anion et cation) pour les quatre arrangements magnétiques considérés. Ces structures peuvent être optimisées par le choix adéquat de deux paramètres parmi trois, à savoir les distances Fe-Fe, Fe-S et S-S. Il est possible de choisir comme paramètres pertinents une distance Fe-S et un angle de liaison S-Fe-S ou Fe-S-Fe. L'optimisation des deux arrangements AF1 et AF2 est quasi-semblable. L'écart entre les distances interatomiques correspondants est de moins de 2%. Cependant, les distances Fe-S dans les arrangements AF1 et AF2 pour les agrégats dans les états neutre (2.19 Å), anionique ( $\sim$  2.20 Å) et cationique (2,22 Å) sont légèrement plus petits que ceux dans les phases F (P) 2.15 (2.14), 2.14 (2.14), 2.22 Å (2.14 Å) respectivement. Les distorsions géométriques induites par les quatre arrangements magnétiques sont de faible amplitude. L'écart maximum (4%) a

été observé dans l'agrégat  $Fe_4S_4^+$ , entre atomes de Fe, en allant de l'état P vers les états AF1 ou AF2.

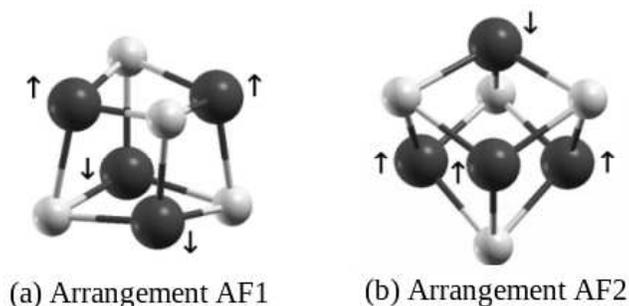


FIG. 4.4 – Arrangements magnétiques AF1 (a) et AF2 (b) de l'agrégat libre  $Fe_4S_4$ -QC.

Les moments AF (F) des atomes de Fe décroissent de manière substantielle de  $2.89 \mu_B$  ( $2.10 \mu_B$ ) dans les états neutres de l'agrégat  $Fe_2S_2$  à  $2.50$  ( $0.88 \mu_B$ ) dans les arrangements AF1 (F) de l'agrégat  $Fe_4S_4$ . Une tendance semblable a été observée pour les agrégats dans les états ionisés (anion et cation) (Tab. -4.1-). Ceci peut se comprendre par la croissance du nombre d'atomes de soufre au niveau des premiers voisins relativement à la couche de Fe et aussi par le fait que la structure  $Fe_4S_4$  est plus compacte et donc l'effet de surface est moins prononcé que dans le cas de la structure planaire  $Fe_2S_2$ . La forte diminution des moments magnétiques ferromagnétique (F) des atomes de fer peut s'expliquer par la diminution de la densité d'états (DOS) paramagnétique au voisinage du niveau de Fermi en allant de  $Fe_2S_2$  (Fig.-1.10.a-) vers le  $Fe_4S_4$  (Fig.-4.3-b-).

La PDOS de Fe dans le  $Fe_2S_2$  montre deux pics dominants de l'orbitale 3d, situé en dessous et au niveau de Fermi  $E_F$ . Au contraire, dans le cas  $Fe_4S_4$ , les pics se sont subdivisés donnant ainsi un plus faible niveau de la DOS en  $E_F$ , donc à un moment magnétique plus faible pour le Fe (fig. -4.5-).

Une meilleure prise en charge des symétries des isomères de l'agrégat libre  $Fe_4S_4$  ainsi que celles de l'isomère le plus stable  $Fe_4S_4$ -QC, se doit de s'intéresser aux charges délocalisées au niveau des atomes de fer et de soufre. Aussi, relativement aux atomes de fer et de soufre à l'état libre, nous observons, après analyse des populations de Mulliken, une délocalisation des charges entre atomes de fer et de soufre. A titre d'exemple, le tableau 4.2 rapporte les charges électroniques transférées des atomes de fer vers ceux du soufre dans les arrangements magnétiques AF, F et P de l'état neutre de la structure la plus stable  $Fe_4S_4$ -QC. Chaque atome de fer transfère en moyenne une

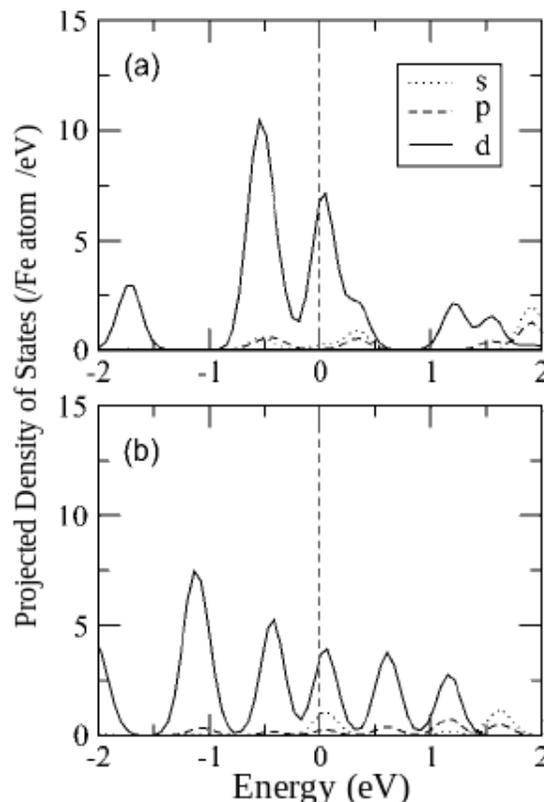


FIG. 4.5 – Densité d'états projetées sur les orbitales s, p et d des atomes de fer des agrégats libres  $Fe_2S_2$  (a) et  $Fe_4S_4$  (b) dans la phase P de l'état neutre. La ligne verticale discontinue indique le niveau de Fermi, choisi comme origine des énergies.

charge égale à 0.418, 0.295 et 0.205 électron vers chaque atome de soufre. Par ailleurs, dans la phase F d'une opération d'oxydation de  $Fe_4S_4$ -QC, l'électron perdu provient à raison de 0.16 et 0.84 des atomes de soufre et de fer respectivement. Lors d'une opération de réduction, nous observons, outre l'électron gagné par les soufres, un transfert supplémentaire de 0.29 électron des atomes de fer vers ceux du soufre. C'est ainsi que les atomes de soufre reçoivent en moyenne 1.29 électron contre 0.29 électron perdu par les fers. Sur la base des résultats relatifs structures géométriques (Tab. -4.1-), aux moments magnétiques des atomes de fer et de soufre (Tab. -4.1-) ainsi que des charges délocalisées, les types de symétrie auxquels appartiennent les structures optimisées de l'isomères le plus stable ( $Fe_4S_4$ -QC) dans les phases envisagées (AF, F et P) des états anionique, neutre et cationique sont rapportés par le tableau (Tab. -4.3-).

TAB. 4.2 – Transferts de charges entre atomes de fer et soufre de l'agrégat libre  $Fe_4S_4$  dans les phases AF, F et P de l'état neutre.

$Fe_4S_4^{(0)}$	S1	S2	S3	S4	Fe5	Fe6	Fe7	Fe8
AF		-1.67				+1.67		
F		-1.18				+1.18		
P		-0.82				+0.82		

TAB. 4.3 – Symétries de l'isomère le plus stable  $Fe_4S_4$ -QC de l'agrégat libre  $Fe_4S_4^{-/0/+}$  dans les phases AF, F et P.

Phase Magnétique	$Fe_4S_4^-$	$Fe_4S_4^0$	$Fe_4S_4^+$
AF	$C_{2v}$	$C_{2v}$	$C_{2v}$
F	$C_{3v}$	$C_{3v}$	$C_{3v}$
P	Td	Td	Td

#### 4.1.2 Agrégat libre $Fe_4S_3$ : isomères

Contrairement à l'agrégat précédent ( $Fe_4S_4$ ), l'agrégat  $Fe_4S_3$  ne constitue pas seul un cœur de protéine (fig. -4.6-), mais a été synthétisé, par ablation laser en phase gazeuse, à l'état cationique [10] (fig. -1.1-) et à l'état anionique [7] (fig. -1.2-). Ces deux expériences ne fournissent toutefois aucune information concernant les structures géométriques et magnétique dudit agrégat.

Aussi, une recherche systématique des structures de cet heptamère a été effectuée. Six isomères les plus plausibles ont été pour ce faire envisagés i)  $Fe_4S_4$  bipyramide (Fig. -4.7-a-), ii)  $Fe_4S_4$ -QC (Fig. -4.7-b-), iii)  $Fe_4S_4$   $2Fe_2S_2$ -orth (Fig. -4.7-c-), iv)  $Fe_4S_4$  forme-Z<sup>5</sup> (Fig. -4.7-d-), v)  $Fe_4S_4$   $2Fe_2S_2$ -plan (Fig. -4.7-e-), vi) et  $Fe_4S_4$  forme-L (Fig. -4.7-f-).

L'isomère le plus stable, illustré par la figure (Fig. -4.7-a-), se présente sous la forme d'un tétraèdre dont les quatre faces sont des triangles isocèles. Par ailleurs, deux de ses faces ( $Fe_1, Fe_3, Fe_4$ ) et ( $Fe_2, Fe_3, Fe_4$ ) sont chapeautées par les soufres  $S_5$  et  $S_6$  respectivement. Les quatre fers ( $Fe_1, Fe_2, Fe_3, Fe_4$ ) et les deux soufres ( $S_5$  et  $S_6$ ) adoptent une structure en forme d'une bipyramide. Le troisième soufre  $S_7$ , quant à lui, établit un pont entre les deux fers  $Fe_1$  et  $Fe_3$ . Cette structure a été alors nommée  $Fe_4S_4$  bipyramide pontée et possède une symétrie du type  $C_{2v}$ .

Dans la phase F de l'état neutre et à 0.20 eV au-dessus du niveau de l'énergie de l'isomère le plus stable, le deuxième isomère (Fig. -4.7.b-) a la forme d'une structure

<sup>5</sup>La structure avant optimisation se présente sous la forme d'un Z majuscule.

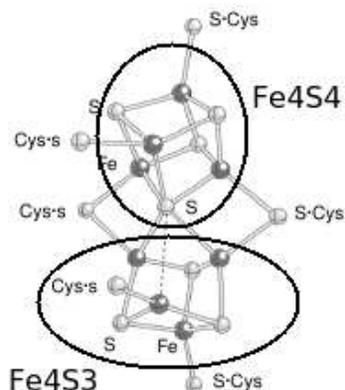


FIG. 4.6 – Outre la structure  $Fe_4S_4$ -QC, le cœur de protéine  $Fe_8S_7$  contient également la structure  $Fe_4S_3$ -QC.

$Fe_4S_4$  quasi-cubane ( $Fe_4S_3$ -QC) qui présente toutefois un défaut de soufre. La structure en question a été pour ce faire nommée  $Fe_4S_3$ -QC. Il faut noter que, pour les arrangements magnétiques considérés AF, F et P de l'état cationique, l'isomère  $Fe_4S_3$  le plus stable adopte la structure quasi-cubane  $Fe_4S_3$ -QC (fig. -4.8-c, -4.8-f, -4.8-i) qui a, sur le plan géométrique, une symétrie du type  $C_{3v}$ . De plus, les quatre autres isomères, illustrés par les figures 4.7-c, 4.7-d, 4.7-e, 4.7-f sont à 2.90, 3.50, 4.09 et 6.53 eV au-dessus du niveau de la structure fondamentale respectivement. Les trois isomères (fig. -4.7-c, -4.7-d, -4.7-e) présentent une symétrie du type  $C_{2v}$  alors que le dernier isomère a quant à lui une symétrie du type  $D_{\infty h}$ .

L'optimisation des structures géométriques des isomères de l'agrégat libre  $Fe_4S_3$  permet d'aboutir aux résultats relatifs i) aux structures géométriques optimisées et classées dans l'ordre croissant des énergies (fig. -4.7), ii) aux longueurs de liaison  $R_{Fe-S}$  et  $R_{Fe-Fe}$  (fig. -4.8), iii) aux moments magnétiques des atomes de fer et de soufre, polarisés par les fers (fig. -4.10-), iv) et enfin aux délocalisations de charge entre atomes de fer et soufre (fig. -4.8), conformément à leur électronégativité.

Par ailleurs, les calculs montrent que l'état fondamental est atteint, dans les phases AF et F pour les états neutre et ionisé (anion et cation) par la structure  $Fe_4S_3$  bipyramide pontée. Ceci peut s'expliquer par le fait que le soufre a tendance à établir plutôt deux liaisons que trois ou plus [50] la structure  $Fe_4S_3$  bipyramide pontée présente, sur le plan structural, une symétrie du type  $C_{2v}$  comme l'illustrent les figures suivantes (fig. -4.7-a-) et (fig. -4.8-a-, -b-, -d-, -e-, -g- et -h-). En effet, dans la phase F de l'état neutre, une meilleure description de cette structure requiert, comme paramètres pertinents, trois longueurs de liaison Fe-Fe  $R_{12} = R_{14} = R_{32} = R_{34} = 2.54$ ,  $R_{31} = 2.63$ ,  $R_{24}$

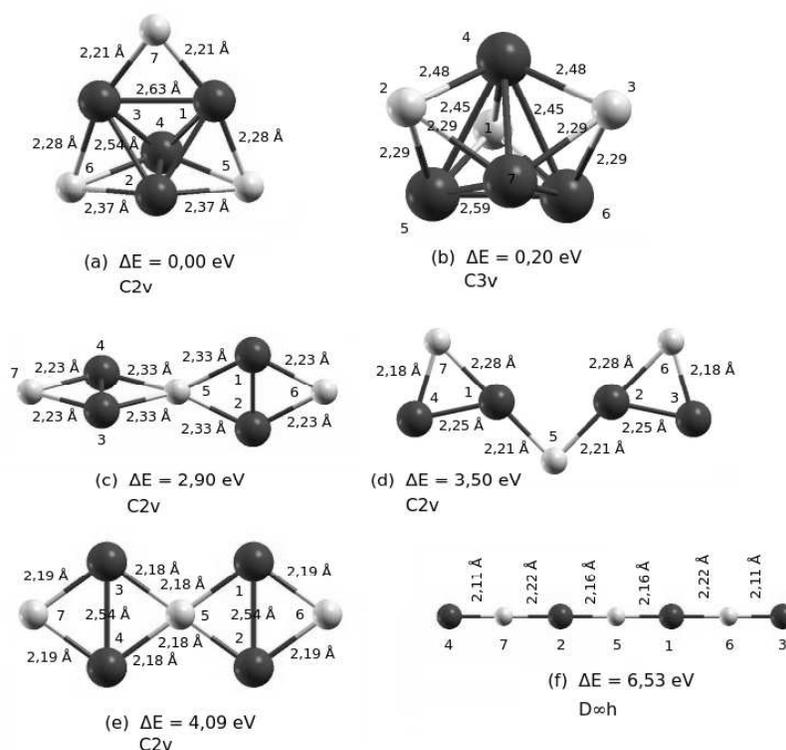


FIG. 4.7 – Structures optimisées des isomères de l’agrégat libre  $Fe_4S_3$  ; écart d’énergie relativement à la plus stable (a), longueurs de liaisons, dans la phase F de l’état neutre.

= 2.34 Å (fig. -4.7-a-) et trois longueurs de liaison Fe-S  $R_{25} = R_{62} = R_{64} = R_{54} = 2.37$ ,  $R_{37} = R_{17} = 2.21$ ,  $R_{36} = R_{15} = 2.28$  Å (fig. -4.7-a-). C’est ainsi que l’on a au total six paramètres. Par ailleurs, à 4.10 % près, il est possible de réduire les trois paramètres pertinents Fe-Fe à deux ( $R_{12} = R_{14} = R_{32} = R_{34} \simeq R_{42} = 2,44$ ,  $R_{31} = 2.63$  Å. De même, à 1.78 % près, il est possible de réduire à deux le nombre de paramètres pertinents S-S  $R_{25} = R_{62} = R_{64} = R_{54} = 2.37$ ,  $R_{37} = R_{17} \approx R_{36} = R_{15} = 2.25$  Å. En somme, on aura au total quatre paramètres pertinents au lieu de six. Ceci étant, les autres structures, à savoir ( $Fe_4S_3$ -QC,  $Fe_4S_3$  2Fe2S2-orth,  $Fe_4S_3$  forme-Z,  $Fe_4S_3$ -plan et  $Fe_4S_3$  forme-L) sont à 0.20, 2.90, 3.50, 4.09 et 6.53 eV au-dessus du niveau d’énergie de la structure fondamentale (fig. -4.7-) respectivement.

On porte maintenant notre attention sur les propriétés magnétiques des isomères de l’agrégat libre  $Fe_4S_3$  en général et de l’isomère le plus stable  $Fe_4S_3$  bipyramide pontée en particulier. Ceci dit, les figures 4.10 et 4.11 rapportent à cet effet les moments magnétiques ainsi que les charges délocalisées des atomes de fer et de soufre des isomères de l’agrégat libre  $Fe_4S_3$  respectivement. Il faut noter que, chaque atome de fer desdits isomères porte un moment magnétique moyen de 3.21 (11.84 %). Ceci indique certes

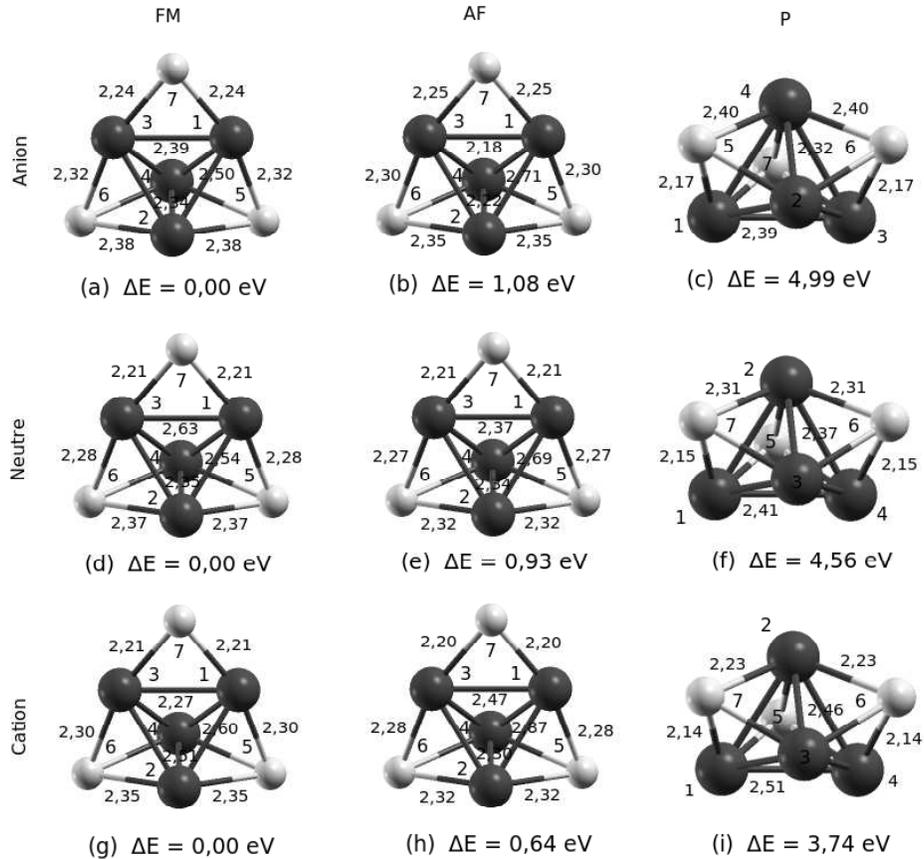


FIG. 4.8 – Longueurs de liaison  $R_{Fe-Fe}$  et  $R_{Fe-S}$  ( $\text{\AA}$ ) dans le cas de l'isomère le plus stable  $Fe_4S_3$  bipyramide de l'agrégat libre  $Fe_4S_3^{-/0/+}$  dans les phases AF, F, P.

que chaque fer a trois électrons célibataires au niveau des charges de valence.

Par ailleurs, dans les phases AF et F des états anionique, neutre et cationique, l'isomère  $Fe_4S_3$  bipyramide pontée garde, aux légères distorsions géométriques près, la même forme structurale. C'est ainsi que lesdites structures peuvent être définies en moyennes par quatre paramètres pertinents : deux longueurs de liaison Fe-S  $\langle R_{S-Fe} \rangle = 2.22$  (1.36 %) et  $\langle R_{S-3Fe} \rangle = 2.33$   $\text{\AA}$  (1.30 %) ainsi que deux longueurs de liaison Fe-Fe  $\langle R_{12} \rangle = \langle R_{14} \rangle = \langle R_{32} \rangle = \langle R_{34} \rangle = 2.65$  (7.6 %) et  $\langle R_{13} \rangle = \langle R_{24} \rangle = 2.40$   $\text{\AA}$  (5.0 %). Ceci étant, dans la phase F des états envisagés (anion, neutre et cation) chaque atome de fer a un moment magnétique moyen  $\langle M_{Fe} \rangle$  de l'ordre de 3.10 (0.98), 3.24 (0.30) et 3.39  $\mu_B$  (0.30 %) (fig. -4.12-). Ce fort moment magnétique s'explique par le fait que, à l'état paramagnétique P, la PDOS de l'orbital 'd' présente un maximum qui coïncide le niveau de Fermi (fig. -4.13-).

Les observations faites ci-dessus restent valables pour l'isomère le plus stable dans

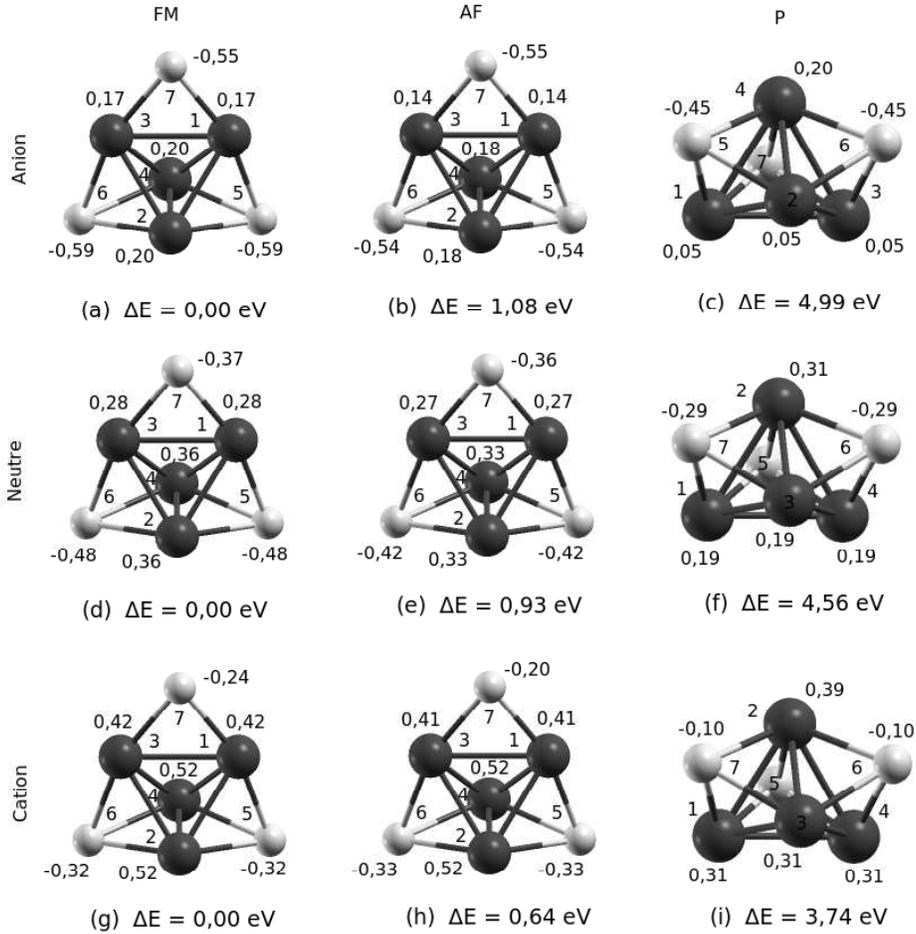


FIG. 4.9 – Charges délocalisées en fraction d'électron des atomes de l'agrégat libre  $Fe_4S_3^{-/0/+}$  dans sa forme bipyramide dans les phases F, AF et P. Ecart d'énergie relativement aux états les plus stables (a), (d) et (g) respectivement.

les phases AF et F des états envisagés. Cependant, dans la phase F, les moments magnétiques totaux sont égaux à 13, 14 et 15  $\mu_B$  respectivement. Par ailleurs, dans la phase AF des états considérés, les moments magnétiques totaux ayant pour valeur 0.92, 0.00 et 0.30  $\mu_B$  respectivement. Chacun des sulfures, naturellement non magnétiques, portent un moment de polarisation moyen d'environ 0.32  $\mu_B$ .

Une meilleure description des symétries des isomères de l'agrégat  $Fe_4S_3$  et de l'isomère  $Fe_4S_3$  bipyramide pontée en particulier, requiert, outre les propriétés structurales et géométriques, l'étude des délocalisations de charges de valence lors de la formation de ces agrégats. En effet, relativement aux distributions de charges dans les orbitales de valence des atomes libres, nous notons une redistribution des charges de valence au niveau des atomes de fer et de soufre dans les différents isomères (fig. -4.9-) confor-

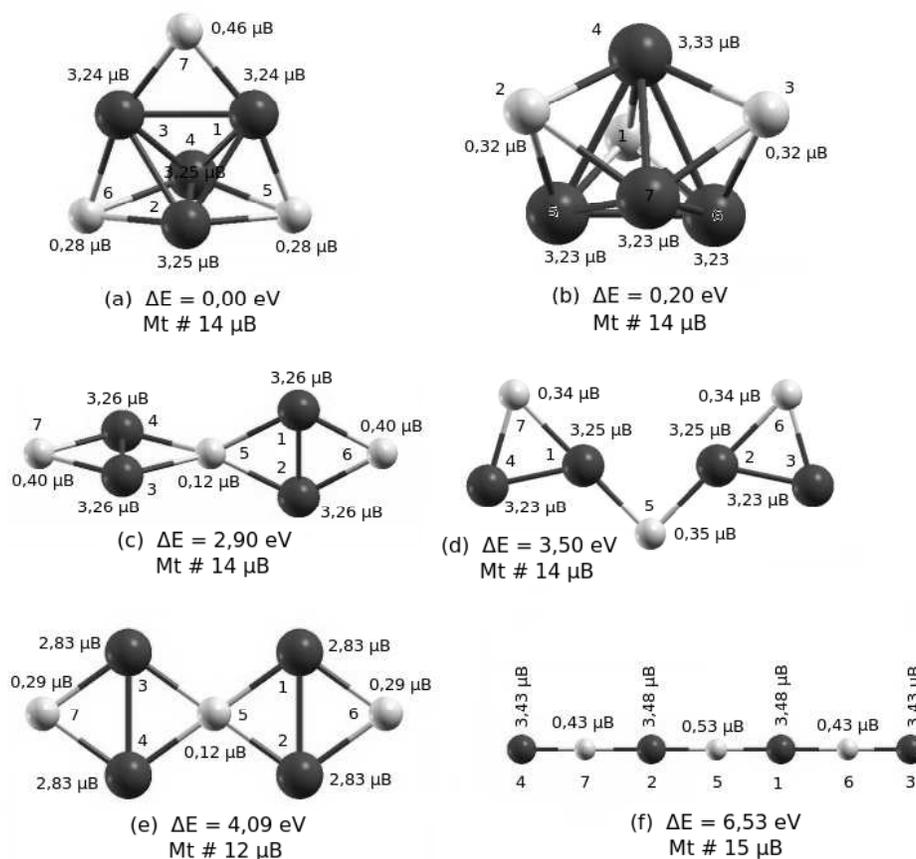


FIG. 4.10 – Ecart d'énergie relativement à la structure la plus stable (a). Moments magnétiques totaux et ceux des atomes de l'agrégat libre  $Fe_4S_3$  bipyramide dans la phase F de l'état neutre.

mément à leur électronégativité. A titre d'exemple, dans les phases AF, F et P de l'état neutre de l'isomère le plus stable ( $Fe_4S_3$  bipyramide pontée), nous observons un transfert de charge des atomes de fer vers ceux du soufre comme le rapporte le tableau (Tab. -4.4-). Par ailleurs, lors d'une opération de réduction de l'isomère  $Fe_4S_3$  bipyramide, l'analyse des populations de Mulliken montre que l'électron gagné par la structure se répartit à raison de 0.55 et 0.45 entre les atomes de fer et ceux de soufre respectivement comme le rapporte le tableau 4.5. Néanmoins, lors d'une opération d'oxydation du même isomère, l'analyse des populations de Mulliken montre que l'électron perdu provient à raison de 0.60 et 0.40 des atomes de fer et de soufre respectivement (Tab. -4.5-). Cependant, il faut rappeler que l'isomère  $Fe_4S_3$  bipyramide pontée est instable dans la phase P des états anionique, neutre et cationique : en effet, il adopte la structure  $Fe_4S_3$ -QC qui présente, sur le plan structural, une symétrie du type  $C_{3v}$  (fig. -4.7-b-),

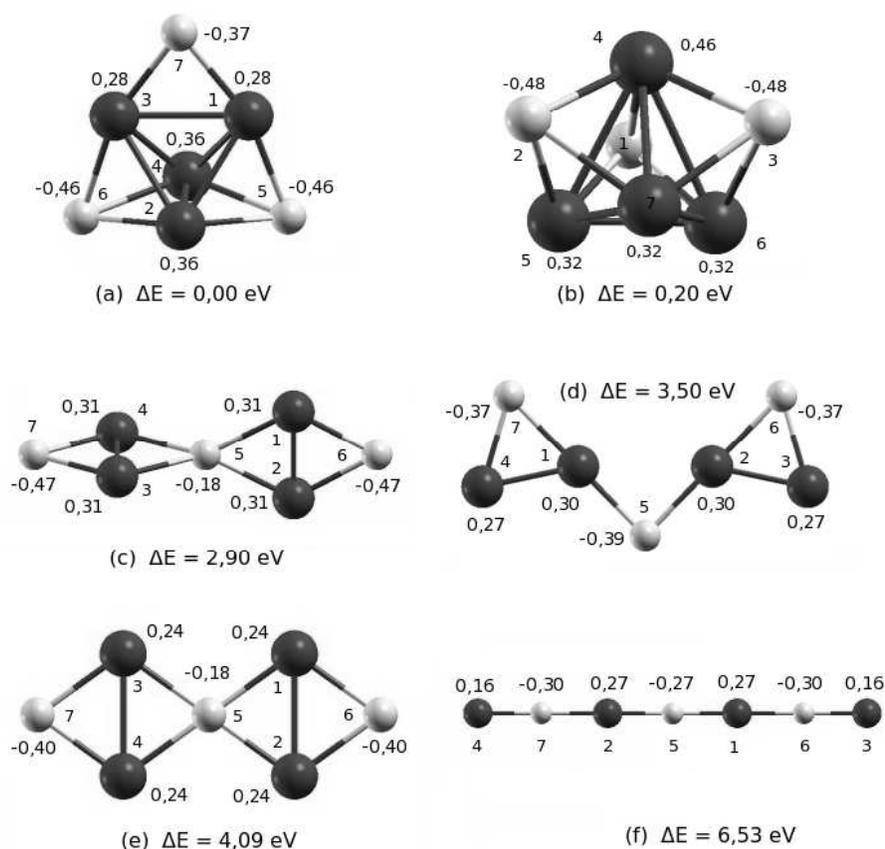


FIG. 4.11 – Ecart d'énergie relativement à la structure la plus stable (a). Charges délocalisées des atomes de l'agrégat libre  $Fe_4S_3$  bipyramide dans la phase F de l'état neutre.

de plus haute symétrie que la précédente (fig. -4.8-).

Dans la phase P de l'agrégat  $Fe_4S_3$  et quel que soit l'état d'oxydation, l'absence de magnétisme favorise l'interaction électrique entre atomes de fer. En effet, ces quatre atomes, portant des charges délocalisées identiques devraient en principe former une pyramide parfaite : les quatre faces devaient être sous la forme d'un triangle équilatéral. Néanmoins, la présence des trois atomes de soufre qui chapeautent trois faces modifie l'édifice. En effet, trois des quatre faces sont identiques et sont sous la forme d'un triangle isocèle. La quatrième face est sous forme d'un triangle équilatéral. Ces structures adoptent ainsi une symétrie du type  $C_{3v}$ .

Quant aux phases AF et F de tous les états d'oxydation envisagés, les interactions magnétiques entre atomes de fer seraient en quelque sorte dominantes par rapport aux interactions électriques. Ceci contraint ainsi ces quatre atomes, aux petites déformations géométriques près, à occuper les sites d'une structure proche de celle

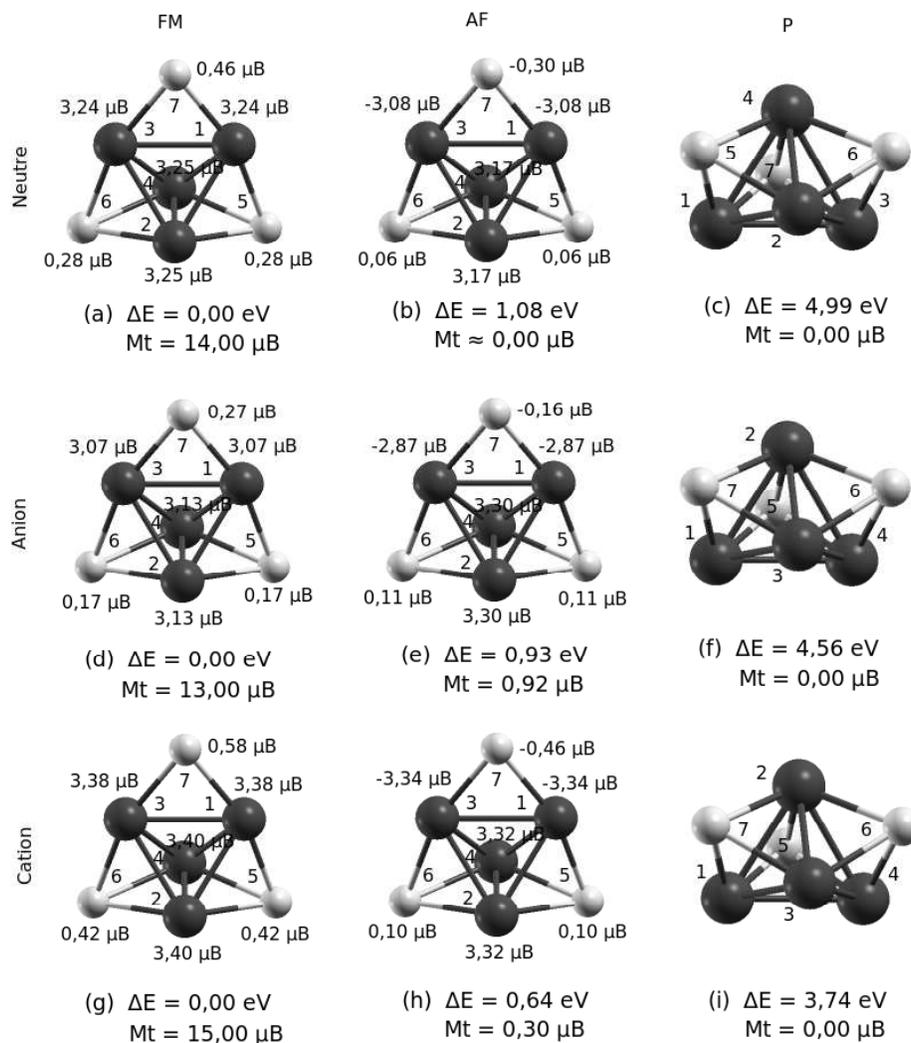


FIG. 4.12 – Moments magnétiques des atomes de fer et de soufre de l'agrégat libre  $Fe_4S_3^{-/0/+}$  dans les phases AF, F et P.

d'un cubique centré. Naturellement, ceci pourrait expliquer la stabilité relative de cette structure, ayant une symétrie du type  $C_{2v}$ , par rapport à la précédente.

### 4.1.3 Isomères de l'agrégat libre $Fe_3S_4$

Dans les protéines, les centres [3Fe-4S] (ou  $Fe_3S_4$ ) adoptent une structure géométrique du type *quasi-cubane* (ou 'quasi-cubique') [27] semblable à celle de l'agrégat  $Fe_4S_4$  (Fig. -4.3-a-) à laquelle un atome de fer fait défaut (Fig. -4.14-a-). Par ailleurs, cet agrégat a été synthétisé par ablation laser en phase gazeuse, à l'état anionique [7] (fig. -1.2-). Comme pour l'agrégat  $Fe_4S_4$ , les atomes de fer et de soufre inorganique

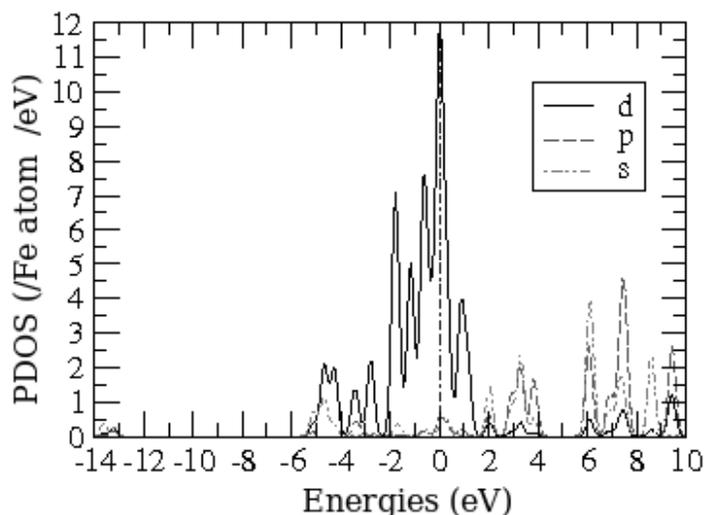


FIG. 4.13 – Densité d'états projetées (PDOS) sur les orbitales s, p et d des atomes de fer de l'agrégat libre  $Fe_4S_3$  bipyramide et QC dans la phase P de l'état neutre.

TAB. 4.4 – Délocalisation de charges des atomes de fer vers ceux du soufre dans les phases considérées de l'état neutre de l'isomère le plus stable  $Fe_4S_3$  bipyramide (pontée). Les signes (+) et (-) désignent respectivement une perte et un gain de charge.

$Fe_4S_3^{(0)}$	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	S5	S6	S7
AF	0.27	0.33	0.27	0.33	-0.42	-0.42	-0.36
Charge transférée	1.20				-1.20		
F	0.36	0.28	0.36	0.28	-0.46	-0.46	-0.36
Charge transférée	1.28				-1.28		
P	0.19	0.30	0.19	0.19	-0.29	-0.29	-0.29
Charge transférée	0.87				-0.87		

occupent en quelque sorte alternativement les sept sommets de la structure quasi-cubane. Ainsi, chaque atome de fer est tétra-coordonné i) à trois atomes de soufre et ii) en général à un groupement thiolate de résidu cystéine appartenant à la chaîne polypeptidique. Par ailleurs, dans des protéines, ce centre adopte les états d'oxydation formels  $[3Fe - 4S]^{+1/0/-1/-2}$  [51, 52]. C'est ainsi que, selon l'état d'oxydation ( $[Fe_3S_4]^{+1/0/-1/-2}$ ) de l'isomère  $Fe_3S_4$ -QC de l'agrégat libre  $Fe_3S_4$ , les atomes de fers adoptent les états ferreux et ferriques rapportés dans le tableau 4.6.

Pour cet agrégat, une recherche systématique des isomères  $Fe_3S_4^{-/0/+}$  les plus plausibles a abouti à six d'entre eux, à savoir : i)  $Fe_3S_4$ -QC (Fig. -4.14-a-) (fig. -4.15-),

TAB. 4.5 – Répartition d'électron sur les différents orbitales atomiques de fer et de soufre lors d'opérations d'oxydoréduction de l'isomère  $Fe_4S_3$  bipyramide, dans la phase F de l'état neutre.

Répartition de l'électron gagné								
Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	S5	S6	S7	Total	
0.11	0.16	0.11	0.16	0.14	0.14	0.17	1.00	
0.55				0.45			1.00	
Répartition de l'électron perdu								
Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	S5	S6	S7	Total	
0.14	0.16	0.14	0.16	0.14	0.14	0.12	1.00	
0.60				0.40			1.00	

TAB. 4.6 – Composition en fers ferreux et ferriques des états oxydés  $[Fe_3S_4]^{+1/0/-1/-2}$  de l'isomère  $Fe_3S_4$ -QC de agrégat libre  $Fe_3S_4$ .

Etats d'oxydation	nombre de fers ferreux	nombre de fers ferriques
$Fe_3S_4^{(+1)}$	0 $Fe^{2+}$	3 $Fe^{3+}$
$Fe_3S_4^{(0)}$	1 $Fe^{2+}$	2 $Fe^{3+}$
$Fe_3S_4^{(-1)}$	2 $Fe^{2+}$	1 $Fe^{3+}$
$Fe_3S_4^{(-2)}$	3 $Fe^{2+}$	0 $Fe^{3+}$

ii)  $Fe_3S_4$  2- $Fe_2S_2$ -orth (Fig. -4.14-b-), iii)  $Fe_3S_4$  forme-W <sup>6</sup> (Fig. -4.14-c-), iv)  $Fe_3S_4$  2- $Fe_2S_2$ -Plans (Fig. -4.14-d-), v)  $Fe_3S_4$  forme-Z <sup>7</sup> (Fig. -4.14-e-), et vi)  $Fe_3S_4$  forme-L (Fig. -4.14-f-).

Des isomères de l'agrégat  $Fe_3S_4$ , la structure géométrique la plus stable adopte la forme quasi-cubane <sup>8</sup>. Dans cette dernière, les atomes de S établissent le maximum de liaisons avec les atomes de Fe. En effet, un des quatre soufres établit trois liaisons avec les trois Fe, tandis que les trois autres n'en établissent que deux. C'est pourquoi cette structure a été nommée  $Fe_3S_4$ -QC. Par ailleurs, le deuxième isomère le plus stable (fig. -4.14-b-) est constitué de deux entités rhombiques  $Fe_2S_2$  orthogonales entre elles et partageant un atome de fer. Aussi a-t-elle été intitulée  $Fe_3S_4$  2- $Fe_2S_2$ -orth. De plus, le troisième isomère (fig. -4.14-c-) est constitué d'un trimère de fer ayant la forme d'un triangle isocèle, entouré par des atomes de soufre. Le quatrième isomère (fig. -4.14-d-)

<sup>6</sup>la structure avant optimisation (ou de départ) de la structure géométrique de cet isomère est en forme d'un W ou d'une dent de scie.

<sup>7</sup>la structure de départ de la structure géométrique de cet isomère est en forme d'un Z majuscule.

<sup>8</sup>Elle s'obtient à partir de celle de l'agrégat libre  $Fe_4S_4$  en lui otant un atome de fer.

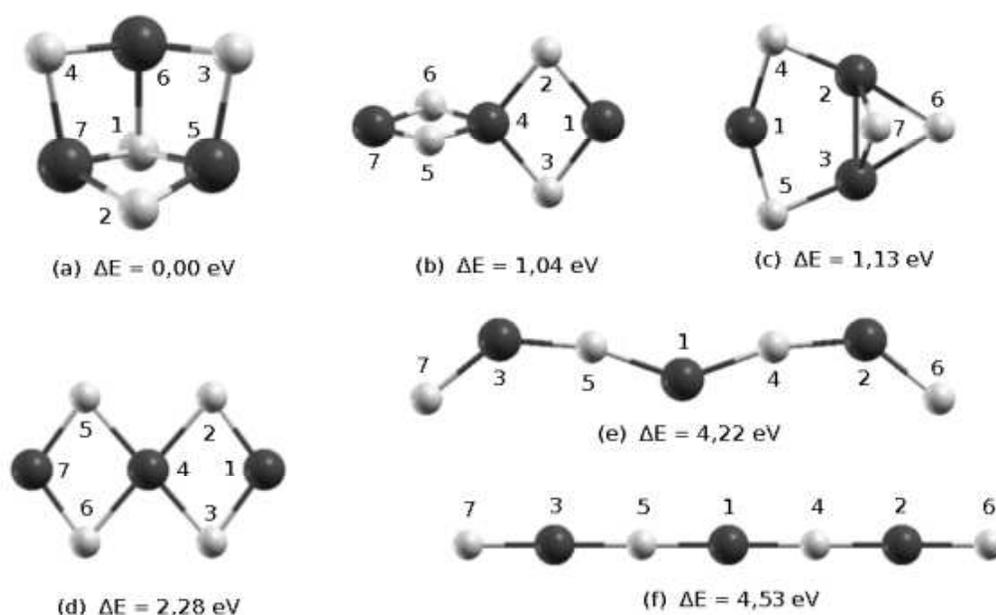


FIG. 4.14 – Structures optimisées des isomères de l'agrégat libre  $Fe_3S_4$ , dans la phase F de l'état neutre ; énergies relatives à celle de l'isomère le plus stable (a).

correspond à la géométrie planaire du deuxième isomère le plus stable (fig. -4.14-b-). Les deux derniers isomères (fig. -4.14-e-) et (fig. -4.14-f-) sont obtenus de deux géométries initiales différentes, à savoir la structure en dents de scie et la forme linéaire. Dans ces structures les atomes de fer et de soufre sont positionnés alternativement.

La figure 4.14 illustre les géométries optimisées des agrégats à l'état neutre ainsi que leurs énergies relatives à l'état fondamental (fig. -4.14-a-). Les structures géométriques linéaires en Fe-S-Fe-S-Fe-S-S ou en anneau -Fe-S-Fe-S-Fe-S-S- sont les moins stables. Comme pour les agrégats  $Fe_2S_2$  et  $Fe_4S_4$ , la géométrie de l'état fondamental est semblable à celle existant dans les protéines [30]. Cependant, il semble que les ligands ont une influence directe mineure sur la forme géométrique de l'agrégat en question.

En vue d'avoir une certaine idée concernant l'ordre magnétique et son effet sur les distorsions géométriques, nous rapportons dans la figure 4.16 les énergies totales relatives ainsi que les paramètres pertinents de l'isomère  $Fe_3S_4$  à l'état fondamental (fig. -4.16-a-) dans les différentes configurations magnétiques AF1, AF2, F et P des états neutre ( $Fe_3S_4^0$ ), anionique ( $Fe_3S_4^-$ ) et cationique ( $Fe_3S_4^+$ ). Dans le couplage, AF1<sup>9</sup>, un des trois fer présente un moment de spin de module différent et opposé aux deux

<sup>9</sup>Lors de certains calculs ab initio, la structure magnétique converge vers l'arrangement antiferromag-

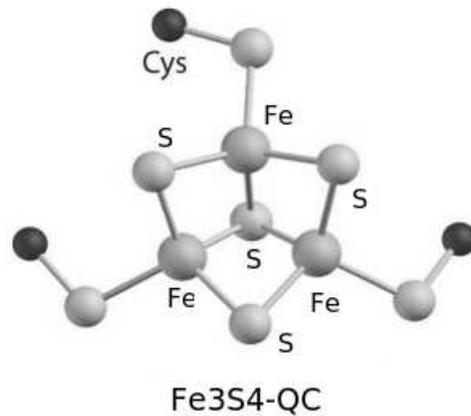


FIG. 4.15 – Agrégat  $Fe_3S_4$  relié à quatre résidus cystéine par des ponts soufre.

autres (fig. -4.17-a-). Dans l'arrangement AF2, deux des trois atomes ont des moments de spins égaux en module mais opposés en signe, le troisième étant toutefois laissé sans polarisation (fig. -4.17-b-). Les arrangements AF1 et AF2 sont plus stables que ceux des arrangements F et en P. Cependant, l'état fondamental reste toujours l'arrangement AF1 (fig. -4.16-).

Une bonne description des symétries des isomères de l'agrégat  $Fe_3S_4$  en général et de l'isomère  $Fe_3S_4$ -QC en particulier, requiert, outre les propriétés structurales et géométriques, l'étude des délocalisations de charges de valence lors de la formation de cet agrégat et de ses isomères. Comme pour l'agrégat  $Fe_3S_4$ , nous notons une redistribution des charges de valence au niveau des atomes de fer et de soufre dans les différents isomères conformément à leur électronégativité. A titre d'exemple, dans les phases AF, F et P de l'état neutre de l'isomère le plus stable ( $Fe_3S_4$  bipyramide pontée), nous observons un transfert de charge des atomes de fer vers ceux du soufre. Par ailleurs, lors d'une opération de réduction de l'isomère  $Fe_3S_4$ -QC, l'analyse des populations de Mulliken montre que l'électron gagné par la structure se répartit à raison de 0.84 et 0.16 entre les atomes de fer et ceux de soufre respectivement. Cependant, lors d'une opération d'oxydation du même isomère, l'analyse des populations de Mulliken montre que l'électron perdu provient à raison de 0.73 et 0.27 des atomes de fer et de soufre respectivement.

Nous notons que, dans les configurations F et P, cet isomère adopte une structure géométrique dont la symétrie est du type  $C_{3v}$  [48]. Pour ce faire, cette structure peut être caractérisée par cinq (5) paramètres pertinents : trois longueurs  $R_{Fe-Fe}$  et deux

gnétique ; le moment total de l'agrégat est non nul.

$R_{Fe-S}$  (fig. -4.16-). Par ailleurs, les environnements AF1 ou AF2 nécessitent plutôt deux longueurs Fe-Fe et cinq longueurs Fe-S pour une description correcte des géométries correspondantes. Cependant, en pratique seules les longueurs de liaisons S-3Fe et S-2Fe sont significatives. La figure (fig. -4.16-) rapporte les longueurs moyennes des liaisons ainsi que leurs écarts maximums. Le plus grand écart (de 4%) entre les distances S-Fe est obtenue pour l'agrégat à l'état neutre dans l'arrangement AF1. Dans les autres cas, l'état P présente les distances les plus courtes. En outre, la figure (fig. -4.16-) montre que les distances inter-atomiques ne varient pas de manière significative d'un état magnétique à l'autre. En effet, un écart maximum (4%) concerne en même temps les longueurs de liaison Fe-Fe et Fe-S en allant de l'état le moins stable (P) à l'état fondamental (AF1). Les distances obtenues pour l'isomère le plus stable (fig. -4.16-a-) peuvent être comparées de manière qualitative aux mesures expérimentales effectuées directement sur les protéines, sachant que la structure du cœur d'une protéine donnée est perturbée par son environnement. C'est ainsi que les longueurs de liaison moyennes obtenues par expérience S-3Fe (2.31 Å), S-2Fe (2.26 Å) et Fe-Fe (2.70 Å) sont en quelque sorte légèrement plus grande que celles obtenues par calculs (fig. -4.16-a-) d'environ 5, 5 et 2 % respectivement. Ceci peut s'expliquer par le fait que les géométries des structures optimisées sont légèrement compressées en l'absence de ligands. Enfin, les plus grandes valeurs des moments magnétiques 2.85, 2.74 et 2.40  $\mu_B$  sont obtenues pour l'arrangement AF2 des états anionique, neutre et cationique respectivement (fig. -4.16-b-, -f-, -j-).

## 4.2 Propriétés physiques et chimiques des agrégats libres $Fe_4S_4$ , $Fe_4S_3$ et $Fe_3S_4$ : stabilité

### 4.2.1 Gaps de spin

A l'instar des agrégats libres précédents, on porte, dans un premier temps, notre attention sur les gaps de ces agrégats en phase P de l'état neutre (fig. -4.18-, -4.19-, -4.20). Comme cela a été précédemment souligné, pour un agrégat donné, un grand gap est un bon indicateur de sa stabilité. Il est à noter que les valeurs rapportées dans le tableau 4.7 indique une certaine instabilité en phase P des agrégats libres  $Fe_4S_3$  et  $Fe_3S_4$  relativement aux autres phases magnétiques. En phase F et AF, les structures sus-citées étant polarisées, il est possible de définir deux gaps de spin notés  $\delta_1$  et  $\delta_2$  [37] entre les niveaux HOMO et LUMO (fig. -4.21-, fig. -4.22-, fig. -4.23-). Le tableau 4.8 rapporte les valeurs de  $\delta_1$  et  $\delta_2$  pour les deux heptamères ainsi que pour l'octomère.

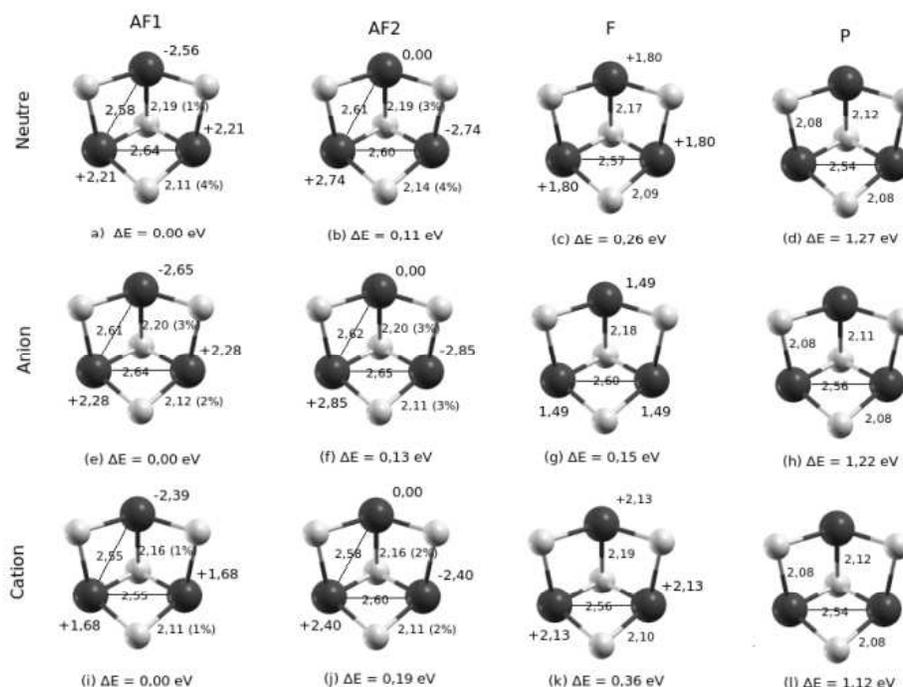


FIG. 4.16 – Structures optimisées de l’isomère  $Fe_3S_4$ -QC de l’agrégat libre ( $Fe_3S_4^{-/0/+}$ ), dans les phases AF1, AF2, F et P ; énergies relatives à celle de l’isomère le plus stable (a) et moments magnétiques des atomes de fer et de soufre.

Ces six valeurs, toutes positives, indiquent la stabilité de ces trois agrégats libres.

TAB. 4.7 – Exemples de gaps d’agrégats libres  $Fe_4S_3$ ,  $Fe_3S_4$  (heptamères) et  $Fe_4S_4$  (octomère) les plus stables dans la phase F de l’état neutre.

Clusters	gap (eV)
$Fe_4S_4$	0.444
$Fe_4S_3$	0.002
$Fe_3S_4$	0.013

## 4.2.2 Propriétés d’oxydo-réduction (redox) : Affinité électronique (EA) et potentiel d’ionisation (IP)

L’affinité électronique et le potentiel (premier) d’ionisation nous renseignent sur la stabilité d’une structure lors d’un processus d’oxydo-réduction (capture ou d’une perte d’un électron) menant aux états anionique et cationique. Nous rappelons que l’affinité électronique est définie comme étant l’énergie libérée lors d’une opération de réduction

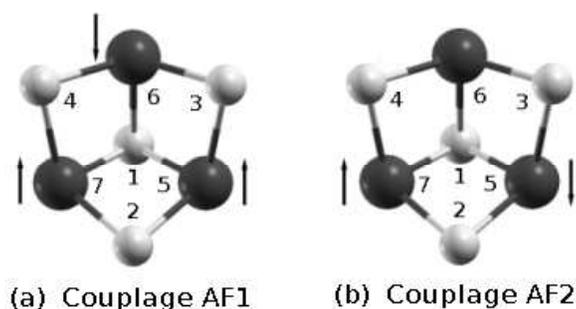


FIG. 4.17 – Arrangements magnétiques AF1 (a) et AF2 (b) de l'isomère libre  $Fe_3S_4$ -QC à l'état neutre.

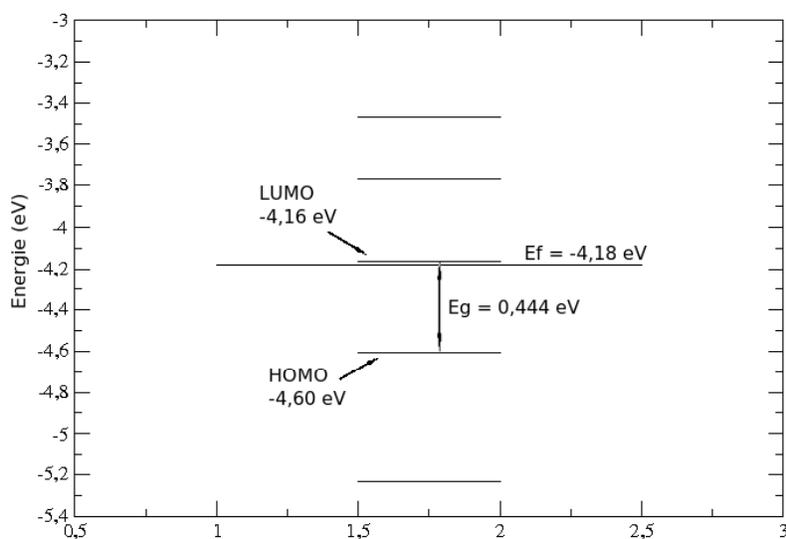


FIG. 4.18 – Niveaux Homo et Lumo et gap de l'agrégat  $Fe_4S_4$  dans la phase P de l'état neutre.

(capture d'un électron). Aussi, plus l'affinité est grande, plus la réaction est exothermique et plus la capture est stable : l'état anion de ladite structure est alors plus stable. Trois grandeurs (ou paramètres) permettent d'approcher l'affinité électronique, à savoir i) L'AEA (Adiabatic Electron Affinity), ii) La VDE (Vertical Detachment Energy), iii) et la VAE (Vertical Attachment Energy) (fig. -4.24-a-). Le tableau 4.9 rapporte les résultats de calculs de ces trois paramètres ainsi que l'estimée de l'affinité électronique ( $\langle EA \rangle$ ).

Par ailleurs, le potentiel (premier) d'ionisation se définit comme étant l'énergie à fournir à une structure pour lui arracher un électron et former un ion positif. Plus généralement, la n-ième énergie d'ionisation est l'énergie requise pour arracher le n-

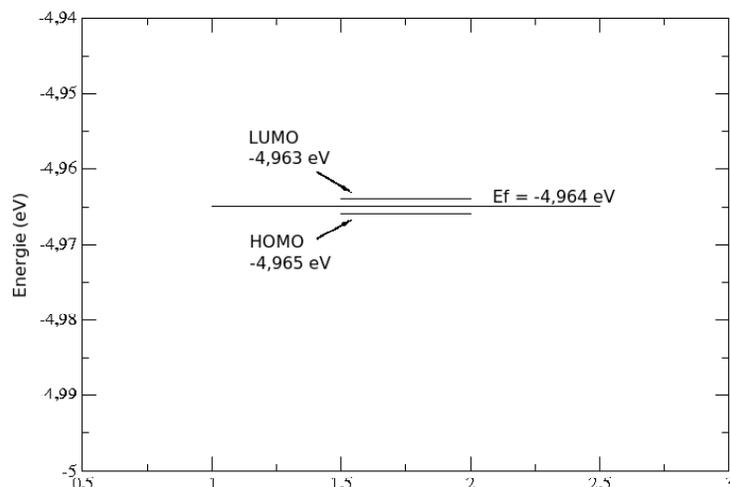


FIG. 4.19 – Niveaux Homo et Lumo et gap de l'agrégat  $Fe_3S_4$  dans la phase P de l'état neutre.

TAB. 4.8 – Gaps de spin  $\delta_1$  et  $\delta_2$  des agrégats libres  $Fe_4S_3$ ,  $Fe_3S_4$  (heptamères) et  $Fe_4S_4$  (octomère) les plus stables dans la phase F de l'état neutre.

Clusters	$\delta_1$ (eV)	$\delta_2$ (eV)
$Fe_4S_4$	0.13	0.14
$Fe_4S_3$	0.87	0.74
$Fe_3S_4$	0.46	0,47

ième électron après que les (n-1) premiers électrons eurent été préalablement arrachés. En chimie physique, le concept d'énergie (potentiel) d'ionisation est l'opposé de celui de l'affinité électronique. Aussi, deux paramètres permettent d'approcher le potentiel d'ionisation i) l'AIP (Adiabatic Ionization Potential), ii) et le VIP (Vertical Ionization Potential) (fig. -4.24-b-). Le tableau 4.10 rapporte pour ce faire les résultats de calculs de ces deux paramètres ainsi que l'estimée du potentiel d'ionisation ( $\langle IP \rangle$ ).

### 4.2.3 Energies de liaison

L'énergie de cohésion  $E_b$  (binding energy) et l'énergie de cohésion par atome (binding energy per atom)  $E_{ba}$  se calculent en se référant au système composé de tous les atomes libres. C'est ainsi que le tableau 4.11 rapporte les valeurs de  $E_b$  et de  $E_{ba}$  des isomères les plus stables des agrégats libres  $Fe_4S_4$ ,  $Fe_4S_3$  et  $Fe_3S_4$ . Les énergies de

4.2. Propriétés physiques et chimiques des agrégats libres  $Fe_4S_4$ ,  $Fe_4S_3$  et  $Fe_3S_4$  : stabilité

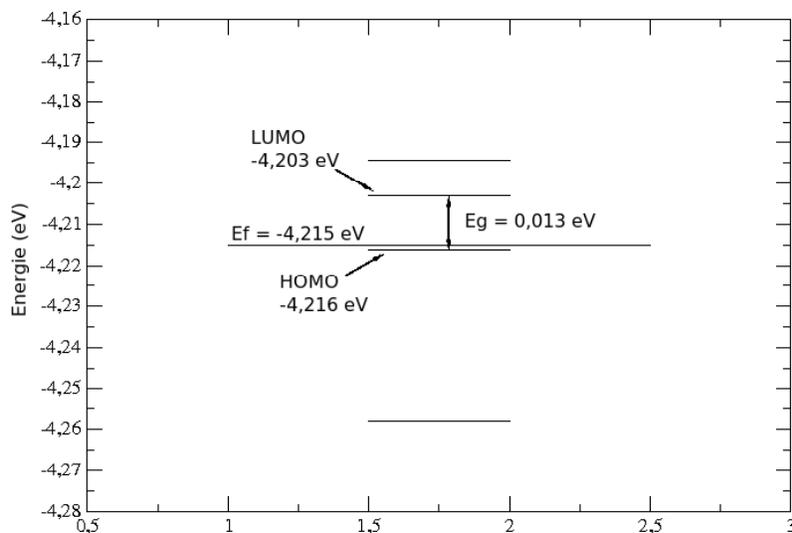


FIG. 4.20 – Niveaux Homo et Lumo et gap de l’agrégat  $Fe_4S_3$  dans la phase P de l’état neutre.

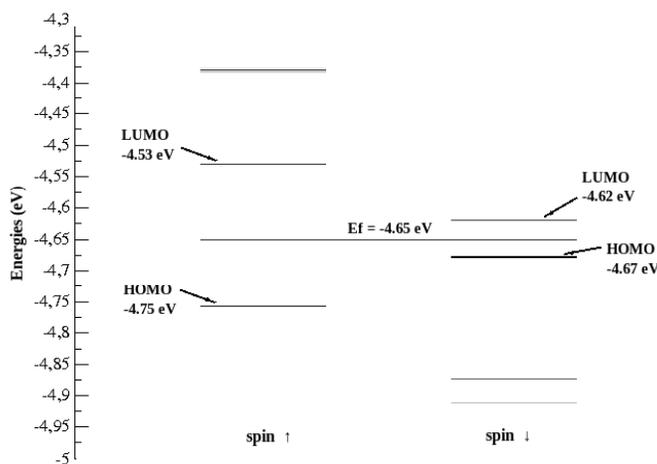


FIG. 4.21 – Niveaux Homo et Lumo et gap de l’agrégat  $Fe_4S_4$  dans la phase F de l’état neutre.

cohésion augmentent dans l’ordre des agrégats  $Fe_4S_4$ ,  $Fe_4S_3$  et  $Fe_3S_4$ . Cependant, il est important de noter que le calcul de l’énergie de liaison par atome  $E_{ba}$  suppose que tous atomes emmagasinent la même quantité d’énergie, ce qui est en fait une approximation. Contrairement à toute attente, l’énergie  $E_{ba}$  de l’agrégat libre  $Fe_4S_3$  est plus importante de 0,06 eV et de 1,13 eV que celle des agrégats  $Fe_4S_4$  et  $Fe_3S_4$  respectivement. Ceci pourrait s’expliquer d’une part par l’approximation faite lors du calcul de  $E_{ba}$  et d’autre part la faible différence (3,16 eV) des énergies de cohésion entre

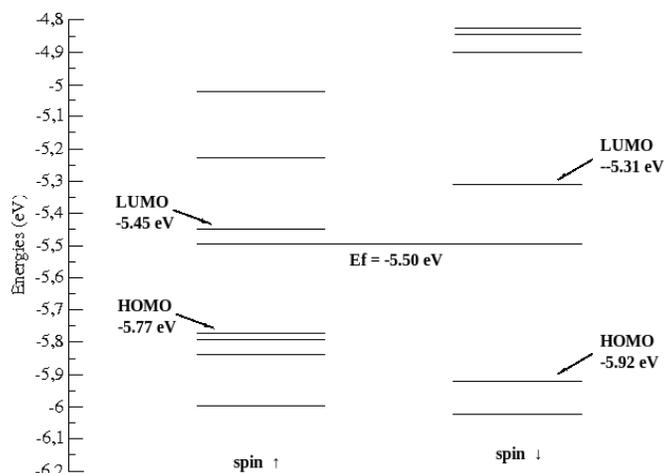


FIG. 4.22 – Niveaux Homo et Lumo et gap de l'agrégat  $Fe_3S_4$  dans la phase F de l'état neutre.

TAB. 4.9 – Valeurs calculées des paramètres AEA (Adiabatic Electron Affinity), VDE (Vertical Detachment Energy), VAE (Vertical Attachment Energy) ainsi que la valeur moyenne de l'affinité électronique  $\langle EA \rangle$  (erreur (%) relativement à la valeur moyenne).

	AEA (eV)	VDE (eV)	VAE (eV)	$\langle EA \rangle$ (eV)
$Fe_3S_4$	1.06	1.21	1,11	1.13 ( 7.08 %)
$Fe_4S_3$	2.37	2.60	2.14	2.37 (19.11 %)
$Fe_4S_4$	1.15	1.34	1.05	1.18 (13.56 %)

l'agrégat  $Fe_4S_4$  (à huit atomes) et l'agrégat  $Fe_4S_3$  (à sept atomes).

#### 4.2.4 Canaux de fragmentation : Energies

On porte maintenant notre attention sur les énergies de fragmentation desdits agrégats. Ceci pourrait nous renseigner sur les canaux de formations possibles des agrégats. Pour ce faire, l'énergie de fragmentation de l'agrégat libre  $Fe_4S_4$  est étudiée en procédant selon les quatre canaux suivants (Tab. -4.12-) :

- i)  $Fe_4S_4 \mapsto Fe_3S_4 + Fe$ ,
- ii)  $Fe_4S_4 \mapsto Fe_4S_3 + S$ ,
- iii)  $Fe_4S_4 \mapsto Fe_2S_2 + Fe_2S_2$ ,
- iv) et  $Fe_4S_4 \mapsto Fe_3S_3 + S + Fe$ .

Il est à noter qu'il est plus facile d'arracher un atome de soufre à l'agrégat  $Fe_4S_4$  qu'un fer, que deux atomes de soufre successivement ou de le scinder en deux agrégats.

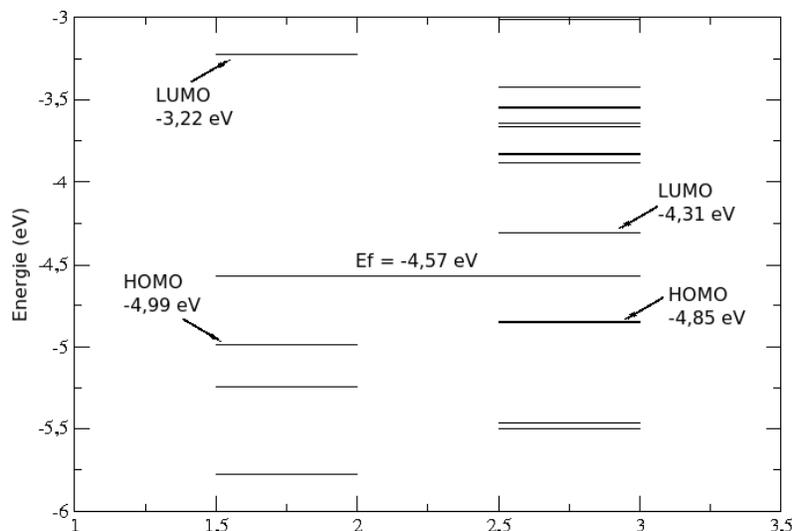


FIG. 4.23 – Niveaux Homo et Lumo et gap de l'agrégat  $Fe_4S_3$  dans la phase F de l'état neutre.

TAB. 4.10 – Valeurs calculées des paramètres **AIP** (Adiabatic Ionization potential), **VIP** (Vertical Ionization Potential) ainsi que la valeur moyenne du potentiel d'ionisation  $\langle IP \rangle$  (erreur en pourcent relativement à la valeur moyenne).

	AIP (eV)	VIP (eV)	$\langle IP \rangle$ (eV)
$Fe_3S_4$	7.45	6.54	7.00 (13.01 %)
$Fe_4S_3$	9.86	7.59	8.71 (12.94 %)
$Fe_4S_4$	10,47	5.96	8,51 (54.90 %)

gats  $Fe_2S_2$ . En outre, scinder  $Fe_4S_4$  en deux unités  $Fe_2S_2$  est moins énergivore que de lui arracher un atome de soufre et un atome de fer. Ceci confirme l'instabilité de l'isomère  $Fe_3S_3$ -QC, relativement aux structures  $Fe_4S_4$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_3$ . Par ailleurs, les énergies de fragmentation des agrégats libres  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_3$  s'obtiennent en procédant de manière analogue que pour le  $Fe_4S_4$ . C'est ainsi que la fragmentation des agrégats  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_3$  se mène selon les canaux suivants (Tab. -4.13-) :

- i)  $Fe_3S_4 \mapsto Fe_3S_3 + S$ ,
- ii)  $Fe_3S_4 \mapsto Fe_2S_2 + Fe_1S_2$ ,
- iii)  $Fe_4S_3 \mapsto Fe_3S_3 + Fe$ ,
- iv) et  $Fe_4S_3 \mapsto Fe_2S_2 + Fe_2S_1$ .

Les résultats du tableau 4.13 confirment qu'il est plus facile d'arracher un autre soufre à  $Fe_3S_4$  et un atome de fer à  $Fe_4S_3$  que de les scinder conformément aux réactions :  $Fe_2S_2 + Fe_1S_2$  et  $Fe_2S_2 + Fe_2S_1$  respectivement.

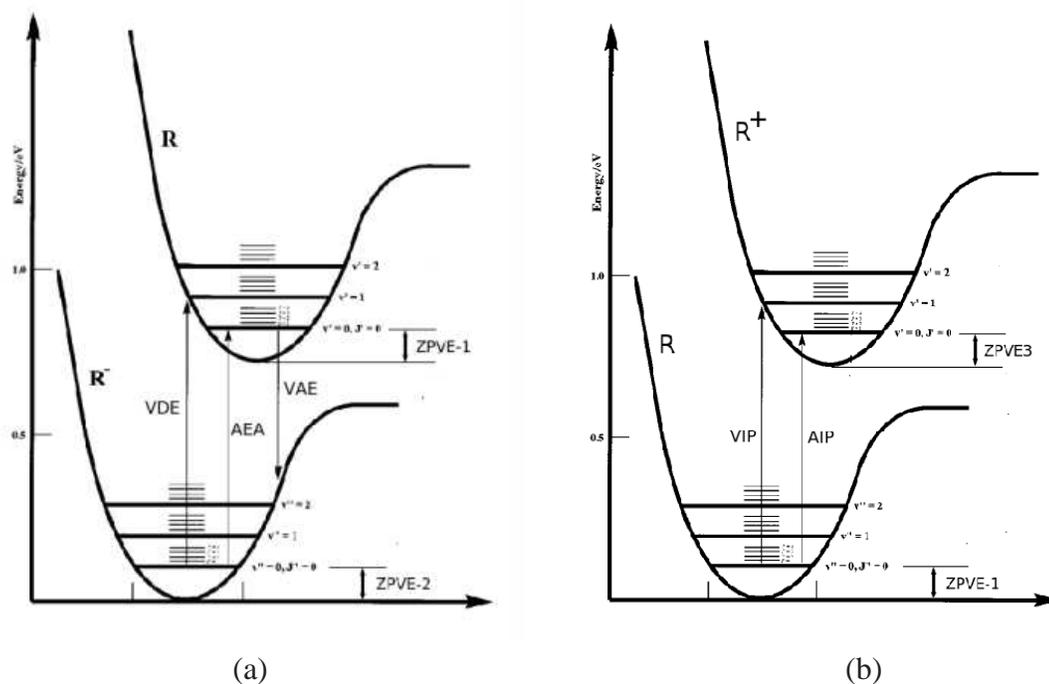


FIG. 4.24 – Exemple de courbe (2D)  $E_t(R)$  permettant de déterminer (a) l'affinité électronique (EA) ainsi que (b) le (premier) potentiel d'ionisation (IP) [35].

TAB. 4.11 – Energies de cohésion (binding energy)  $E_b$  et énergie par atome  $E_{ba}$  des structures les plus stables des agrégats libres  $Fe_4S_4$ ,  $Fe_4S_3$  et  $Fe_3S_4$ .

Clusters	$E_b$ (eV)	$E_{ba}$ (eV)
$Fe_4S_4$	28.69	3.59
$Fe_4S_3$	25.53	3.65
$Fe_3S_4$	17.60	2.51

### 4.3 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de trois autres agrégats libres, à savoir i) les heptamères  $Fe_4S_3$  et  $Fe_3S_4$ , ii) ainsi que l'octomère  $Fe_4S_4$ . Comme pour les agrégats précédents, on observe un transfert de charges des atomes de fer vers ceux du soufre, conformément à leur électronégativité<sup>10</sup> quelle que soit les arrangements magnétiques AF, F et P des états anionique, neutre et cationique (Tab. -4.14-).

L'octomère  $Fe_4S_4$  et l'heptomère  $Fe_4S_3$  comportent chacun quatre atomes de fer

<sup>10</sup>Selon l'échelle de Pauling, les électronégativités du fer et du soufre sont respectivement donnée par (1,83) et (2,58). C'est ainsi que la différence des électronégativités, égale à (0,75), montre que le pourcentage d'ionicté des liaisons simples est comprise entre 12 et 15 %, ce qui signifie que la liaison Fe-S est une liaison covalente avec un léger pourcentage d'ionicté.

### 4.3. Conclusion

TAB. 4.12 – Energies de fragmentation  $E_{frag}$ , Ecart par rapport à la moins énergivore, des structures les plus stables de l’agrégat libre  $Fe_4S_4$  dans la phase F de l’état neutre.

Clusters	Canaux de fragmentation plausibles	$E_{frag}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
$Fe_4S_4$	$Fe_4S_4 \mapsto Fe_3S_4 + Fe$	6.25	3.04
	$Fe_4S_4 \mapsto Fe_4S_3 + S$	2.56	0.00
	$Fe_4S_4 \mapsto Fe_3S_3 + 2S$	299.74	297.02
	$Fe_4S_4 \mapsto Fe_2S_2 + Fe_2S_2$	6.50	3.31

TAB. 4.13 – Energies de fragmentation  $E_{Frag}$ , Ecart par rapport à la moins énergivore, des structures les plus stables des agrégats libres  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_3$  dans la phase F de l’état neutre.

Clusters	Canaux de fragmentation plausibles	$E_{Frag}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
$Fe_3S_4$	$Fe_3S_4 \mapsto Fe_3S_3 + S$	2.10	0.00
	$Fe_3S_4 \mapsto Fe_2S_2 + Fe_1S_2$	5.63	3.53
$Fe_4S_3$	$Fe_4S_3 \mapsto Fe_3S_3 + Fe$	5.14	0.00
	$Fe_4S_3 \mapsto Fe_2S_2 + Fe_2S_1$	9.03	3.83

tandis que l’heptamère  $Fe_3S_4$  n’en a que trois. Aussi, l’agrégat  $Fe_4S_4$  a été optimisée pour quatre phases magnétiques (AF2, AF1, F et P). Par ailleurs, les agrégats  $Fe_4S_3$  et  $Fe_3S_4$  ont été étudiés plutôt pour trois phases magnétiques (AF, F et P). Ce magnétisme a plus d’effet sur la longueur de liaison  $Fe - Fe$  que sur la longueur de liaison  $S - S$ . En effet, dans les états neutre et ionisés, les distorsions maximales en terme de longueur de liaison  $R_{Fe-S}$  et  $R_{Fe-Fe}$  des agrégats les plus stables  $Fe_4S_4$ ,  $Fe_4S_3$  et  $Fe_3S_4$  sont respectivement données par (1.83, 2.09), (1.36, 2.33) et (2.26 %, 2.70 %). Par ailleurs, dans la phase AF et F des états anionique, neutre et cationique, les moments magnétiques de chaque atome de fer décroissent de manière substantielle en allant des systèmes à 3 atome de fer vers ceux ayant 4 atomes de fer. Ceci s’explique par le fait que, à mesure que le nombre d’atomes augmente, les atomes de fer établissent de plus en plus de liaison. Ceci dit, le tableau 4.15 rapporte les moments magnétiques totaux des deux pentamères les plus stables des agrégats libres  $Fe_2S_3$  et  $Fe_3S_2$ .

La comparaison des énergies de cohésion des agrégats  $Fe_nS_n$ ,  $n = 1 - 4$ , rapportées par le tableau 4.16 et illustrées par la figure 4.25, montre que la courbe en question est croissante. Ceci signifie que l’énergie de cohésion augmente à mesure que le nombre d’atomes composant l’agrégat en question est plus grand.

Par ailleurs, les résultats rapportés par le tableau 4.17 et illustrés par les figures 4.26-a et 4.26-b, correspondant aux gaps par canal de spin ainsi qu’aux gaps de spin

### 4.3. Conclusion

TAB. 4.14 – Répartition de l'électron perdu (ou gagné) lors d'une opération d'oxydo-réduction, dans la phase F de l'état neutre des agrégats libres  $Fe_4S_4$ ,  $Fe_4S_3$ ,  $Fe_3S_4$  les plus stables. Les signes (-) et (+) désignent respectivement un gain et une perte d'électron.

Agrégat	oxydation		réduction	
	Fe ( $ e $ )	S ( $ e $ )	Fe ( $ e $ )	S ( $ e $ )
$Fe_4S_4$	0.84	0.16	0.29	-1.29
$Fe_4S_3$	0.60	0.40	-0.55	-0.45
$Fe_3S_4$	0.73	0.27	-0.84	-0.16

TAB. 4.15 – Moments magnétiques totaux (MMt) des trois agrégats libres  $Fe_3S_4$ ,  $Fe_4S_3$ ,  $Fe_4S_4$  les plus stables.

Isomères les plus stables	Etat	Phase	MMt $\mu_B$
$Fe_4S_3$ bipyramide pontée	An	F	13.00
$Fe_3S_4$ Fe3S4-QC	An	AF1 (Ferrimagnétique)	$\sim 2.00$
$Fe_4S_4$ Fe4S4-QC	An	AF1	0.00

montrent que les isomères les plus stables des agrégats libres  $Fe_2S_2$  et  $Fe_4S_4$  présentent de faibles gaps pour les deux canaux de spin (majoritaires et minoritaires). Ceci signifie d'une part qu'ils sont plus facile à exciter et à désexciter. D'autre part, les deux canaux de spin sont sensés présenter le même comportement pour les phénomènes de transport. Il serait pour cela intéressant de les utiliser comme élément actif dans des cellules solaires organiques. Néanmoins, les agrégats libres  $Fe_1S_1$  et  $Fe_3S_3$  (structure instable en fonction de l'état d'oxydation (neutre ou ionisé) et de la phase magnétique) présentent un fort gap pour les spins majoritaires et un faible gap pour les spins minoritaires. Les électrons majoritaires et minoritaires présentent donc des comportements différents lors des phénomènes de transport. Ceci étant, ces quatre agrégats libres, présentant des gaps de spin positifs, sont chimiquement stables.

### 4.3. Conclusion

TAB. 4.16 – Energie de cohésion  $E_b$  (ou Binding Energy) et celle par atome  $E_{ba}$  des agrégats libres ( $Fe_nS_n$ ,  $n = 1 - 4$ ) les plus stables.

Isomères plus stables	$E_b$ (eV)	$E_{ba}$ (eV)
$Fe_1S_1$	4,38	2,19
$Fe_2S_2$	8,66	2,17
$Fe_3S_3$	21,12	3,52
$Fe_4S_4$	28,69	3,59

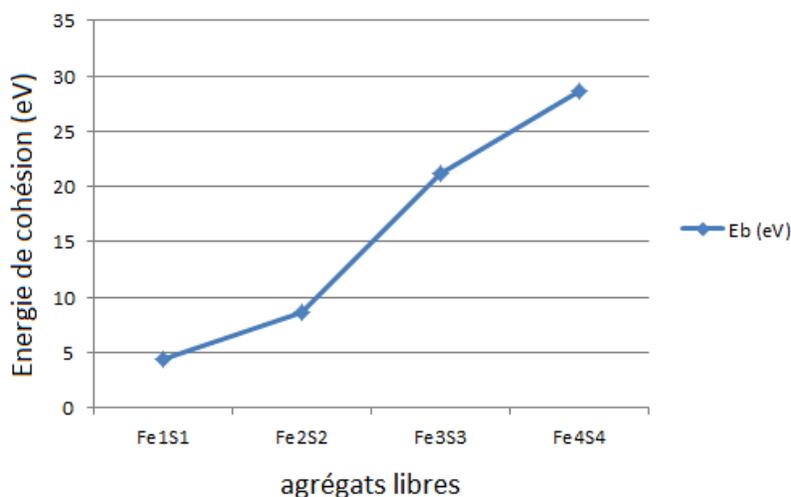


FIG. 4.25 – Energie de cohésion  $E_b$  (ou Binding Energy) et celle par atome  $E_{ba}$  des agrégats libres ( $Fe_nS_n$ ,  $n=1-4$ ) les plus stables.

TAB. 4.17 – Gaps par canal de spin (majoritaire (pour up) et minoritaire (pour down)) et gaps de spin ( $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ) des agrégats libres ( $Fe_nS_n$ ,  $n = 1 - 4$ ) les plus stables.

Isomères plus stables	gap (eV) spin up	gap (eV) spin down	$\delta_1$ (eV)	$\delta_2$ (eV)
$Fe_1S_1$	1,85	0,12	0,89	1,08
$Fe_2S_2$	0,45	0,11	0,28	0,28
$Fe_3S_3$	3,82	0,56	3,82	0,56
$Fe_4S_4$	0,21	0,06	0,14	0,13

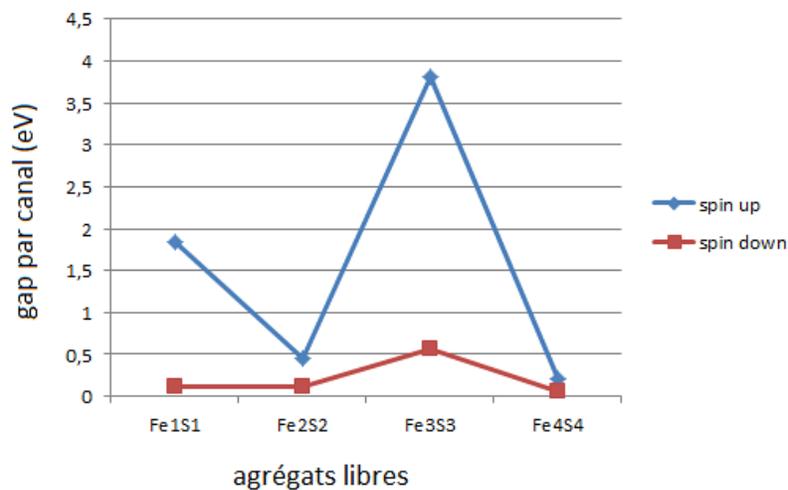


FIG. 4.26 – Gaps par canal (spin-up et spin-down) de spin des agrégats libres ( $Fe_nS_n$ ,  $n = 1 - 4$ ) les plus stables.

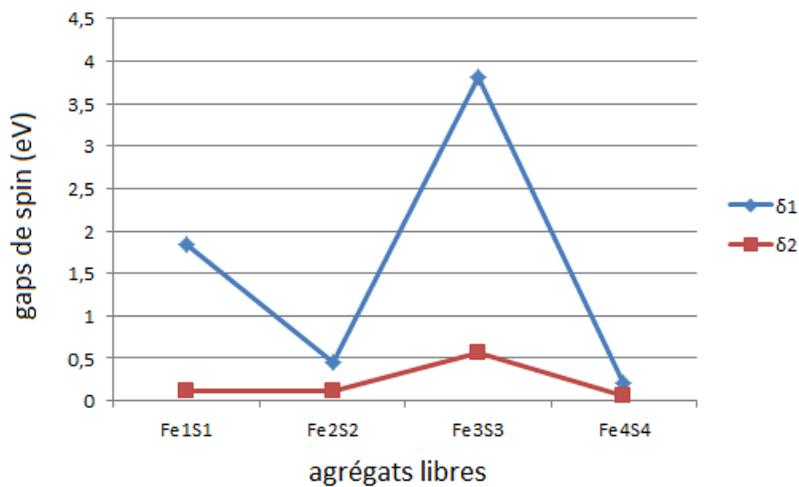


FIG. 4.27 – Gaps par canal (spin-up et spin-down) de spin (a) et gaps de spin (b) des agrégats libres ( $Fe_nS_n$ ,  $n = 1 - 4$ ) les plus stables.

# Conclusion générale et perspectives

Nous avons effectué une étude *ab initio* des structures géométriques, électroniques et magnétiques d'agrégats binaires libres  $Fe_nS_m$ ,  $n=1-4$ ,  $m=n$  et  $m=n\pm 1$  dans leurs états neutres, anioniques et cationiques. Nous avons volontairement limité les indices  $n$  et  $m$  à quatre pour des raisons de volume de calculs.

Composant les cœurs de beaucoup de protéines, les agrégats  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$  ont des structures à l'état fondamental en accord avec leurs géométries dans ces protéines essentielles. Elles sont de plus les mêmes dans les états neutres, anioniques et cationiques avec toutefois de légères distorsions. Par rapport aux données expérimentales obtenues à partir de mesures directes effectuées sur les protéines naturelles, les longueurs de liaison Fe-Fe et Fe-S de la structure géométrique optimisée  $Fe_3S_4$  sont compressées de 2-5 %. On pourrait s'attendre à des tendances similaires pour les agrégats libres  $Fe_2S_2$  et  $Fe_4S_4$ .

Les propriétés structurales et magnétiques de ces trois agrégats ne sont pas affectés par leurs états d'oxydation (-/0/+) et pourraient expliquer pourquoi leurs structures géométriques sont les mêmes que celles au sein de protéines. Dans cet environnement, la liaison covalente entre le cœur de protéines et les résidus cystéines (ligands) ne provoque pas de transfert significatif de charges.

L'entité  $Fe_2S_2$  est à la base des structures obtenues non seulement pour les agrégats  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$ , mais également pour des agrégats Fe-S de plus grandes tailles, contenus ou non dans des protéines [40]. Nous pourrions spéculer sur le rôle fondamental des entités  $Fe_2S_2$  dans la synthèse des protéines. De plus, pour ces trois agrégats et dans tous les cas de figure, l'arrangement AF entre les atomes de Fe est toujours plus stable que les arrangements F et P. Les distorsions géométriques induites par le magnétisme diminuent avec la taille de l'agrégat. L'écart maximal des distances Fe-Fe est de 11 % dans l'agrégat  $Fe_2S_2$  contre seulement 4% dans l'agrégat  $Fe_3S_4$  et 3% dans l'agrégat  $Fe_4S_4$ .

Le magnétisme a plus d'effet sur la longueur de liaison  $Fe - Fe$  que sur la longueur de liaison  $S - S$ . Dans les états neutre et ionisés, les distorsions maximales en terme de

longueur de liaison ( $R_{Fe-S}$ ,  $R_{Fe-Fe}$ ) des agrégats les plus stables  $Fe_4S_4$ ,  $Fe_4S_3$  et  $Fe_3S_4$  sont respectivement données par (1.83, 2.09), (1.36, 2.33) et (2.26 %, 2.70 %). Dans les phases AF et F des états anionique, neutre et cationique, les moments magnétiques de chaque atome de fer décroissent de manière substantielle en allant des agrégats à 3 atome de fer vers ceux ayant 4 atomes de fer. Ceci s'explique par le fait que, à mesure que le nombre d'atomes augmente, les atomes de fer établissent de plus en plus de liaisons et donc de coordinations.

Les agrégats  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_2S_1$ ,  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_3S_2$ ,  $Fe_3S_3$  et  $Fe_4S_3$  sont soit inexistant dans des protéines, soit peu abondants. Comportant un seul atome de Fe, les agrégats  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$  ont été optimisés dans les arrangements F et P des états neutres, anioniques et cationiques. Les autres agrégats  $Fe_2S_1$ ,  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_3S_2$ ,  $Fe_3S_3$ , comportant deux ou trois atomes de fer, ont été, quant à eux, optimisés, en plus de la phase magnétique P, dans les arrangements F et AF des états neutres et ionisés. Il est possible de les classer en trois groupes en fonction de l'état d'oxydation et l'arrangement magnétique de leur structure géométrique optimisée. En effet, les isomères les plus stables  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_2S_1$  forme- $\Delta$ ,  $Fe_3S_2$  bipyramides et  $Fe_3S_3$  2-Fe3S3-3D atteignent leurs structures géométriques optimisées dans l'arrangement magnétique F de l'état anion. Leurs moments magnétiques totaux sont de  $\sim 4$ , 7, 11 et 11  $\mu_B$  respectivement.

Quant aux agrégats  $Fe_2S_3$   $Fe_2S_2$ -S et  $Fe_3S_4$ -QC, leurs structures géométriques ont été optimisées dans la phase AF de l'état anion. Leurs moments magnétiques totaux sont de  $\sim 1$ ,  $\sim 1.9 \mu_B$  respectivement. Le dernier isomère  $Fe_1S_2$  forme-V est le seul à atteindre sa structure optimisée dans la phase F de l'état neutre. Son moment magnétique total est de  $\sim 5 \mu_B$ . Présentant des moments magnétiques totaux appréciables, les agrégats libres, dont les structures géométriques ont été optimisées dans la phase F,  $Fe_1S_1$  ( $4\mu_B$ ),  $Fe_1S_2$  ( $\mu_B$ ),  $Fe_2S_1$  bipyramide ( $7\mu_B$ ),  $Fe_3S_2$  bipyramide ( $11\mu_B$ ) et  $Fe_4S_3$ -QC ( $13\mu_B$ ) peuvent être utilisés dans des systèmes de mémorisation. Bien que leurs moments magnétiques totaux soient appréciables, les agrégats  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$  et  $Fe_2S_1$  présentent toutefois un petit pic dans les spectres de masses, donc peu abondant lors de la synthèse par ablation laser (fig. -1.1- et -1.2-). Contrairement aux précédents, les agrégats, ayant des moments magnétiques totaux intéressants, présentent chacun, dans les spectres de masses, un pic plus élevé que ceux de  $Fe_1S_1$ ,  $Fe_1S_2$  et  $Fe_2S_1$ , donc plus abondants lors de la synthèse par ablation laser.

Hormis celles des agrégats libres  $Fe_1S_2$ ,  $Fe_3S_3$ , les structures géométriques sont en quelque sorte légèrement affectés par leurs états d'oxydation (-/0/+). En effet, l'agrégat libre  $Fe_1S_2$ , un peu sensible à son état d'oxydation, passe de la géométrie optimisée S-Fe-S forme-V, dans la phase F des états neutre et anion, à celle en  $Fe_1S_2$  forme- $\Delta$ ,

à l'état cation. En plus du magnétisme, l'agrégat libre  $Fe_3S_3$  est, quant à lui, affecté par son état d'oxydation. Dans l'arrangement F, l'isomère le plus stable est  $Fe_3S_3$  2-Fe3S3-3D. Dans cet arrangement, les moments magnétiques totaux des agrégats  $Fe_1S_2$  et  $Fe_3S_3$  sont de 5 et  $11\mu_B$  respectivement. Concernant ce dernier agrégat, les deux isomères  $Fe_3S_3$  2-Fe2S2-3D (a) et  $Fe_3S_3$ -QC (b) (fig. -3.1-) et (Tab. -3.1-) sont dégénérés ( $\Delta E \leq 10$  meV) dans l'arrangement de spins ferromagnétique (F) de l'état anionique. Leurs moments magnétiques totaux (MMt) sont de  $11,00 \mu_B$ .

Entrant dans le cadre des perspectives, nous projetons de compléter, dans un premier temps, le présent travail par l'étude des propriétés géométriques, électroniques et magnétiques du reste des agrégats libres du type  $Fe_nS_m$  où  $n = 1 - 4$  et  $m = 1 - 4$ , jusque là non étudiés (Tab. -4.18-). De plus, dans ce travail nous nous sommes limités au magnétisme colinéaire. Pour des agrégats composés d'un nombre  $n$  d'atomes de fer  $n \geq 3$ , il serait intéressant d'étudier la structure électronique dans le cadre du magnétisme non colinéaire. Par ailleurs, nous envisageons également de porter une attention toute particulière aux propriétés optiques des agrégats étudiés et non étudiés en passant par les propriétés vibrationnelles et rotationnelles (Tab. -4.18-).

TAB. 4.18 – Agrégats libres  $Fe_nS_m$ ,  $n = 1 - 4$  et  $m = 1 - 4$ , jusque là non étudié (bleu et rouge).

n →	0	1	2	3	4
m ↓					
0		$Fe_1$	$Fe_2$	$Fe_3$	$Fe_4$
1	$S_1$	$Fe_1S_1$	$Fe_2S_1$	$Fe_3S_1$	$Fe_4S_1$
2	$S_2$	$Fe_1S_2$	$Fe_2S_2$	$Fe_3S_2$	$Fe_4S_2$
3	$S_3$	$Fe_1S_3$	$Fe_2S_3$	$Fe_3S_3$	$Fe_4S_3$
4	$S_4$	$Fe_1S_4$	$Fe_2S_4$	$Fe_3S_4$	$Fe_4S_4$



# **Première partie**

## **Annexe-I**

# Annexe A

## Cadre théorique

Les propriétés microscopiques d'un système quantique (atome, molécule, agrégats, ..., matière condensée) découlent de sa structure électronique qui permet d'obtenir toutes les grandeurs physiques et chimiques accessibles ou non à la mesure. Depuis le siècle dernier, plusieurs techniques de calcul de structure électronique ont été à cet effet mises au point. Nous distinguons pour ce faire deux catégories principales, à savoir i) les méthodes semi-empiriques qui font appel à des résultats expérimentaux ii) et les méthodes de premiers principes ou *ab initio* qui ne requièrent aucun paramètre ajustable.

Grâce aux moyens de calculs informatiques de plus en plus puissants disponibles de nos jours, les méthodes *ab initio* utilisent la résolution d'équations intégréo-différentielles qui régissent l'état du système. Elles permettent de simuler les propriétés physiques et chimiques de systèmes de plus en plus complexes. Ces méthodes peuvent être réparties en trois classes i) les méthodes dites à base fixe, ii) les méthodes cellulaires, iii) et les méthodes linéarisées ; ces deux dernières n'entrent pas dans le cadre du présent travail.

Ainsi, dans les méthodes à base fixe, les fonctions d'onde du système sont projetées sur une base d'orbitales, supposées fixes pendant les calculs (approximation L.C.A.O.)<sup>1</sup>. Ces orbitales peuvent être du type i) S.T.O. (Slater Type Orbitals), ii) G.T.O. (Gaussian Type Orbitals), iii) orbitales atomiques (analytiques ou numériques), iv) ou ondes planes [56].

Dans ce qui suit, nous décrivons dans la présente annexe les points essentiels concernant la méthode sus-citée en commençant d'abord par les approximations fondamentales puis en passant à la théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T.)<sup>2</sup>, constituant la base de la méthode utilisée dans nos calculs.

---

<sup>1</sup>Acronyme de Linear Combination of Atomic Orbitals

<sup>2</sup>Acronyme de Density Functionnal Theory

## A.1 Equation de Schrödinger

Nous nous proposons, dans ce qui suit, de modéliser un système quantique de  $N$  particules en interaction, constitué de  $N_a$  noyaux <sup>3</sup> et de  $N_e$  électrons <sup>4</sup> tel que  $N = N_a + N_e$  (fig. -A.1-). Afin de simplifier le formalisme, nous omettons les variables de spin (grandeur quantique) sur lesquels n'agit pas directement le hamiltonien. Elles seront cependant réintroduites par la suite.

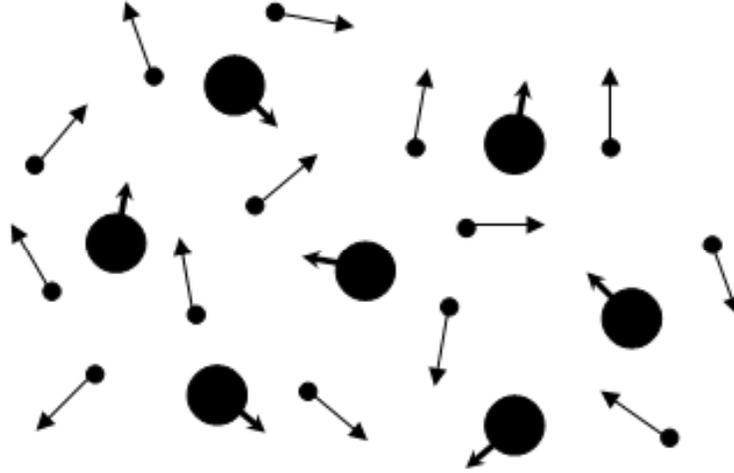


FIG. A.1 – Illustration d'une portion bidimensionnelle d'un système quantique réel. Les flèches indiquent le sens de déplacement des noyaux et des électrons.

L'état fondamental <sup>5</sup> d'un système stationnaire, non relativiste et sans couplage spin-orbite, est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\Phi_n(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$ , fonction propre de l'équation de Schrödinger <sup>6</sup> (1925) :

$$\hat{H} \Phi_n(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E_n^T(\{\vec{R}\}) \Phi_n(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}), \quad (\text{A.1})$$

dans laquelle :

<sup>3</sup>Chaque noyau a un numéro atomique  $Z$ , une masse atomique  $M$  et des coordonnées spatiales :  $\{\vec{R}\} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_a}\}$  ; ceci signifie que le système peut comporter plusieurs espèces atomiques dont les masses et/ou les charges peuvent être différentes.

<sup>4</sup>Chaque électron a une charge  $e = 1,60219 \cdot 10^{-19} C$  et une masse  $m_e = 9,10956 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  dans le système  $S.I.$  ; leurs coordonnées spatiales sont :  $\{\vec{r}\} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\}$ .

<sup>5</sup>L'état fondamental d'un système quantique correspond à l'état où tous les niveaux de plus basse énergie sont occupés ( $T = 0^\circ K$ ).

<sup>6</sup>Erwin Schrödinger : 1887 - 1961.

- $\Phi_n \left( \{ \vec{r} \}, \{ \vec{R} \} \right)$  est une fonction propre du hamiltonien  $\hat{H}$  associée à la valeur propre  $E_n^T$ . De plus, elle dépend des positions des noyaux et de celles des électrons.
- $E_n^T \{ \vec{R} \}$  est une valeur propre, associée à la fonction propre  $\Phi_n$  correspondant à un état stationnaire permis.
- $\hat{H}$ , le hamiltonien du système, est un opérateur constitué d'une somme de contributions qui, dans le système d'unités atomiques (u.a.)<sup>7</sup>, s'écrit :

$$\hat{H} = \underbrace{\left( - \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \right)}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\left( - \sum_i \sum_{J=1}^{N_a} \frac{Z_J}{r_{iJ}} \right)}_{\hat{V}_{eN} = \hat{V}_{ext}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \dots$$

$$\dots + \underbrace{\left( - \sum_{J=1}^{N_a} \nabla_J^2 \right)}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\sum_I \sum_{J < I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}_{NN}}, \quad (\text{A.2})$$

dans lequel :

- les termes  $\hat{T}_e$  et  $\hat{T}_N$  sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux,
- $\hat{V}_{ee}$  et  $\hat{V}_{NN}$  représentent respectivement les opérateurs énergie potentielle de répulsion entre électrons et entre noyaux,
- $\hat{V}_{eN}$  est l'opérateur énergie potentielle des électrons dans le seul champ des noyaux<sup>8</sup>.
- $r_{ij} = | \vec{r}_i - \vec{r}_j |$  est la distance séparant deux électrons (i) et (j),
- $R_{IJ} = | \vec{R}_I - \vec{R}_J |$  est la distance séparant deux noyaux (I) et (J),
- $r_{iJ} = | \vec{r}_i - \vec{R}_J |$  est la distance séparant un i-ème électron d'un J-ème noyau.

L'ensemble des solutions  $\Phi_n \left( \{ \vec{r} \}, \{ \vec{R} \} \right)$  n'est valable que pour une conformation (répartition spatiale) donnée des  $N_a$  noyaux dont les coordonnées sont également les paramètres de l'énergie. Ceci dit, l'énergie totale  $E_n^T$  donnée par :

$$E_n^T = E_{el} + \sum_I \sum_{J > I}^{N_a} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}}, \quad (\text{A.3})$$

dans laquelle  $E_{el}$  est l'énergie du système électronique. En dépit de l'apparente simplicité de l'équation (A.2), sa résolution analytique est extrêmement compliquée à cause du terme d'interaction coulombienne (ou terme biélectronique)  $\hat{V}_{ee}$ . Le délicat

<sup>7</sup>Dans le système d'unités atomiques (u.a.) :  $\hbar^2=1$  ;  $e^2=1$  ;  $m_e=1$  et  $(4 \pi \epsilon_0)=1$  ; ce qui donne : 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.60581 eV.

<sup>8</sup>Outre celui-ci, d'autres champs, dus à des actions extérieures au système, peuvent s'ajouter  $\hat{V}_{eN}$ .

problème à “N-corps” ne peut donc être surmonté que moyennant certaines approximations apportées tant au hamiltonien qu’à la fonction d’onde  $\Phi_n \left( \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} \right)$ .

## A.2 Approximations fondamentales

### A.2.1 Approximations de M. Born et R. Oppenheimer

L’approche développée en 1927 par Born et Oppenheimer<sup>9</sup>, a pour soucis principal de simplifier la résolution de l’équation (A.1)<sup>10</sup> [56, 58]. Elle consiste à séparer, dans la fonction d’onde totale, la partie électronique de la partie nucléaire :

$$\Phi_n \left( \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} \right) = \Psi \left( \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} \right) \chi \left( \{\vec{R}\} \right), \quad (\text{A.4})$$

dans laquelle les positions  $\{\vec{R}\}$  des noyaux sont considérées comme des paramètres pour la fonction d’onde électronique  $\Psi$ . Dans la relation (A.4), nous considérons les noyaux des atomes comme des particules classiques et les électrons comme des particules quantiques. Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre noyaux et électrons<sup>11</sup>. Les électrons, se déplaçant beaucoup plus rapidement que les noyaux, sont supposés réagir quasi-instantanément à toute modification de la position des noyaux atomiques<sup>12</sup>. En somme, cette approximation appelée également approximation adiabatique se traduit par la relation suivante :

$$\hat{T}_N \left( \{\vec{R}\} \right) \left\{ \chi \left( \{\vec{R}\} \right) \Psi_{el} \left( \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} \right) \right\} \approx \Psi_{el} \left( \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} \right) \hat{T}_N \chi \left( \{\vec{R}\} \right), \quad (\text{A.5})$$

qui signifie que l’opérateur énergie cinétique  $\hat{T}_N \left( \{\vec{R}\} \right)$  des noyaux n’agit que sur la fonction d’onde  $\chi \left( \{\vec{R}\} \right)$ , associée aux noyaux, car dans  $\Psi_{el} \left( \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} \right)$  les positions des atomes  $\left( \{\vec{R}\} \right)$  sont supposées être des paramètres. Par ailleurs, la substitution de (A.4) et de (A.5) dans l’équation (A.1) permet d’aboutir à :

<sup>9</sup>Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967).

<sup>10</sup>Dans l’approche de Born-Oppenheimer, l’approximation concerne le hamiltonien.

<sup>11</sup>Dans l’atome d’hydrogène, le rapport entre la masse du proton ( $m_p = 1,67492 \cdot 10^{-27}$  kg) et celle de l’électron ( $m_e = 9,10956 \cdot 10^{-31}$  kg) est d’environ 1836.

<sup>12</sup>Ces électrons se trouvent soit disant à tout instant dans l’état fondamental correspondant à la position courante des noyaux.

$$\hat{H} \{ \chi \cdot \Psi_{el} \} = \Psi_{el} \left( \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \right) \chi + \chi \underbrace{\left( \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right)}_{\hat{H}_{el}} \Psi_{el} = E_T \chi \cdot \Psi_{el}, \quad (\text{A.6})$$

et dont la résolution s'effectue en deux étapes. Dans la première étape, nous figeons les noyaux dont leurs positions ( $\{\vec{R}\}$ ), qui sont considérées comme des paramètres (fig. -A.2). La seconde étape consiste à traiter de manière classique les noyaux démunis de leurs électrons (fig. -A.3)

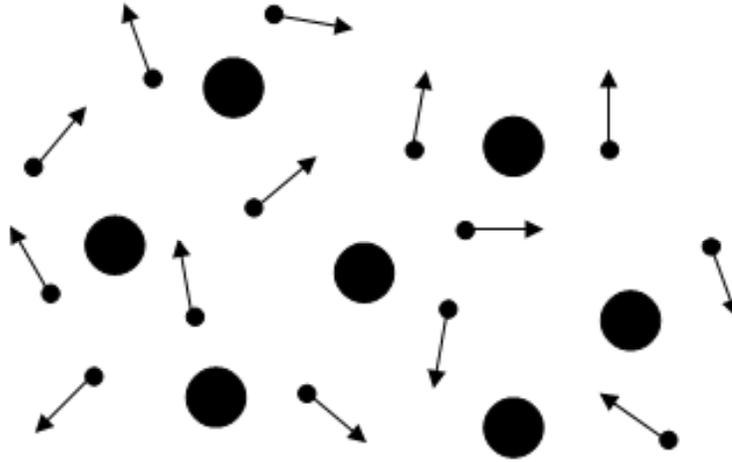


FIG. A.2 – Illustration de l'approximation de Born-Oppenheimer dans une portion bidimensionnelle d'un système quantique réel. Les noyaux sont supposés figés et les électrons restent toujours en mouvement.

Pour une conformation donnée (fig. -A.2), nous résolvons d'abord l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{el} \Psi \left( \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} \right) = E_{el} \left( \{\vec{R}\} \right) \Psi \left( \{\vec{r}\}, \{\vec{R}\} \right) \quad (\text{A.7})$$

dans laquelle le hamiltonien donné par :

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{eff} \quad (\text{A.8})$$

est constitué de deux termes, à savoir l'opérateur énergie cinétique des électrons et l'opérateur potentiel effectif,

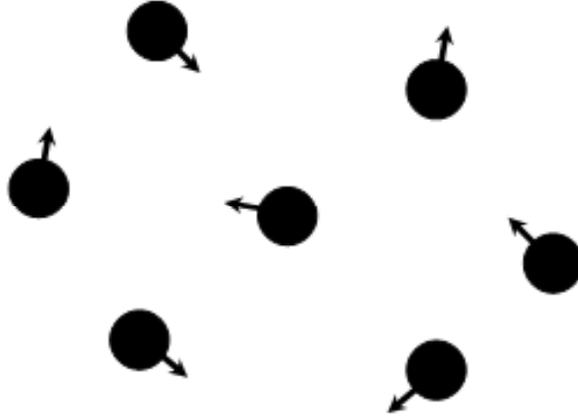


FIG. A.3 – Traitement classique des noyaux (sans électrons) dans une portion bidimensionnelle d'un système quantique réel.

$$\hat{V}_{eff} = \underbrace{\left( \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right)}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\left( - \sum_{I=1}^{N_a} \sum_{J>I} \frac{Z_J}{r_{IJ}} \right)}_{\hat{V}_{eN}}. \quad (\text{A.9})$$

Comme c'est le cas dans le présent travail, nous passons à la résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire :

$$\hat{H}_N \chi(\{\vec{R}\}) = E_T \chi(\{\vec{R}\}), \quad (\text{A.10})$$

dans laquelle le hamiltonien et le potentiel effectif pour le mouvement des noyaux sont respectivement données par :

$$\hat{H}_N = \left( - \sum_{J=1}^{N_a} \frac{\nabla_J^2}{2M_J} \right) + \hat{V}_{eff}^a, \quad (\text{A.11})$$

$$\hat{V}_{eff}^a = \sum_I \sum_{J<I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + E_{el}(\{R_J\}), \quad (\text{A.12})$$

et  $\chi(\{\vec{R}\})$  est la fonction d'onde nucléaire. Par ailleurs, la relation (A.10) permet d'aborder soit les problèmes liés à la dynamique moléculaire, soit ceux liés aux phonons. En dépit de l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger stationnaire reste difficile à résoudre dès lors qu'il s'agit

de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes, donc plusieurs électrons. Néanmoins, ce modèle présente l'avantage de réduire le nombre de degrés de liberté de  $3N_a$  et a de plus le mérite de pouvoir découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons.

## A.2.2 Approximation des électrons libres - Modèle de Hartree

Ce problème n'admet de solutions analytiques que pour les hydrogénoïdes ( $H$ ,  $H_2^+$ ,  $He^+$ ,  $Li^{++}$ ). Il est quasi intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre ce problème (cas du système réel, généralement complexe) sur la base du cas mono-électronique. Pour ce faire, Hartree [58–62] proposa en 1928 une nouvelle approche dans laquelle le terme d'interaction (non local) en  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1}$  est remplacé par un potentiel moyen (local) généré par les autres électrons. Ainsi, le potentiel effectif  $\widehat{V}_{eff}$  (A.9) ressenti par chaque électron devient local. Cette approche présente l'avantage de réduire la complexité des calculs en passant d'un problème à  $3N_e$  paramètres à  $N$  problèmes à 3 paramètres chacun.

### A.2.2.1 Energie électronique

Dans l'approche de Hartree, les électrons sont supposés statistiquement indépendants<sup>13</sup> (donc non corrélés). Nous choisissons pour ce faire une fonction d'onde d'essai<sup>14</sup>  $\Psi_{es}^H(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$  (normalisée) mise sous la forme d'un produit de fonctions monoélectronique  $\psi_i(\vec{r})$  (approximation orbitale) des  $N_e$  électrons :

$$\Psi_{es}^H(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\vec{r}_i), \quad (\text{A.13})$$

solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$\widehat{H}_{el} | \Psi_{es}^H(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \rangle = \varepsilon_{el}^H | \Psi_{es}^H(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \rangle, \quad (\text{A.14})$$

et dont le hamiltonien peut être mis sous la forme d'un hamiltonien mono-électronique  $\widehat{h}(i)$  et d'un terme biélectronique :

<sup>13</sup>Les  $N_e$  électrons sont dits statistiquement indépendants si la probabilité totale  $p_{12\dots N_e}$  de trouver l'électron (1) en  $\vec{r}_1$ , dans le volume  $d^3\vec{r}_1$ , l'électron (2) en  $\vec{r}_2$ , dans le volume  $d^3\vec{r}_2$ ,  $\dots$ , l'électron ( $N_e$ ) en  $\vec{r}_{N_e}$ , dans le volume  $d^3\vec{r}_{N_e}$  est égale au produit des probabilités ( $p_i$ ) de trouver chaque électron ( $i$ ) en  $\vec{r}_i$ , dans le volume  $d^3\vec{r}_i$  :  $p_{12\dots N_e} = \prod_{i=1}^{N_e} p_i$ .

<sup>14</sup>Dans cette approche, l'approximation concerne la fonction d'onde électronique.

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \underbrace{\left\{ \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \left( - \sum_{J=1}^{N_a} \frac{Z_J}{r_{iJ}} \right) \right\}}_{\hat{h}(i)} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \right). \quad (\text{A.15})$$

La fonction d'essai  $\Psi_{es}^H$  et les orbitales monoélectroniques  $\psi_i(\vec{r}_i)$  étant supposées normalisées, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} - \langle \Psi_{es}^H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_J\}) | \Psi_{es}^H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_J\}) \rangle &= 1, \\ - \langle \psi_i(\{\vec{r}_i\}) | \psi_i(\{\vec{r}_i\}) \rangle &= 1, \end{aligned}$$

l'énergie électronique s'obtient en calculant la moyenne du hamiltonien (A.15) :

$$E_{el}^H = T_e - \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d^3 \vec{r} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2}_{E_H}, \quad (\text{A.16})$$

ou autrement dit,

$$E_{el}^H = \sum_{i=1}^{N_e} I_i + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} J_{ij}}_{E_H}, \quad (\text{A.17})$$

dans laquelle,

- la relation  $I_i = \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_{ext}(\vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}_i) d^3 \vec{r}_i$  est l'énergie moyenne d'un électron, dans le potentiel extérieur dû aux noyaux, décrit par l'orbitale  $\psi_i(\vec{r}_i)$ ,
- le terme  $J_{ij} = \left\{ \int \frac{|\psi_i(\vec{r}_1)|^2 |\psi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d^2 \vec{r}_1 d^2 \vec{r}_2 \right\}$ , représentant l'intégrale de Coulomb, est l'énergie moyenne de répulsion électrostatique des distributions des électrons  $i$  et  $j$  occupant respectivement les orbitales  $\psi_i$  et  $\psi_j$ , et est défini par :

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 \hat{v}_{ee} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 = \dots \\ &\dots = \langle \psi_i(\vec{r}_1) | \hat{J}_j(\vec{r}_1) | \psi_i(\vec{r}_1) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

$\hat{J}_j(\vec{r}_1) = \langle \psi_j(\vec{r}_2) | \hat{v}_{ee} | \psi_j(\vec{r}_2) \rangle$  est l'opérateur de Coulomb. En s'appuyant sur la relation (A.18), il est claire que  $J_{ji} = J_{ij}$  car  $r_{ij}$  est symétrique par rapport à l'échange des indices  $i$  et  $j$ ,

- l'équation  $T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right) \psi_i(\vec{r}_1) d^3 \vec{r}_1$  est l'énergie cinétique

des électrons libres.

### A.2.2.2 Fonctionnelle - Multiplicateurs de Lagrange

La meilleure recherche des orbitales  $\psi_i(\vec{r})$  consiste à optimiser une fonctionnelle obtenue à partir de l'expression de l'énergie électronique  $E_{el}$  (A.16) tout en imposant à ces orbitales d'être orthonormales ( $\int \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta_{ij}$ ). Ceci dit, la fonctionnelle ainsi que la condition d'optimisation, par rapport à  $\psi_i(\vec{r})$ , sont respectivement données par :

$$F^H[\{\psi_i\}] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle}_{E_{el}} - \dots$$

$$\dots - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_{ij} \left[ \left\{ \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \right\} - \delta_{ij} \right], \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial F^H[\{\psi_i\}]}{\partial \psi_i^*} = 0. \quad (\text{A.20})$$

Dans l'équation (A.19), les termes  $\varepsilon_{ij}$  sont les multiplicateurs de Lagrange qui doivent être déterminés en même temps que les orbitales  $\psi_j$ . Par ailleurs, le modèle de Hartree suppose l'écriture du Hamiltonien  $\hat{H}_{el}$ , que nous notons dorénavant  $\hat{H}$ , sous la forme d'une somme de hamiltoniens monoélectroniques  $\hat{H}_i$ , c'est-à-dire  $\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i$ .

La substitution de la relation (A.19) dans l'équation (A.20) permet de tirer les équations monoélectroniques de Hartree <sup>15</sup>,

$$\hat{F}_i \psi_i(\vec{r}_i) = \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_{ij} \psi_j(\vec{r}_i) \quad (\text{A.21})$$

avec :

$$\hat{F}_i = \underbrace{\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right)}_{\hat{H}_i(\vec{r}_i)} + \underbrace{\left( -\sum_{J=1}^{N_a} \frac{Z_J}{r_{iJ}} \right)}_{\hat{V}_H(\vec{r}_i)} + \left( \int d^3\vec{r}_j \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} \right) \quad (\text{A.22})$$

---

<sup>15</sup>Dans les équations de Hartree l'indice  $i$  évolue de 1 à  $N_e$ .

$$\text{ou } \widehat{F}_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \underbrace{\left( -\sum_{J=1}^{N_a} \frac{Z_J}{r_{iJ}} \right) + \left( \int d^3 \vec{r}_j \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} \right)}_{\widehat{V}_{eff}(\vec{r}_i)} \quad (\text{A.23})$$

est l'opérateur de Fock dans lequel  $\widehat{V}_{eff}(\vec{r})$  est l'opérateur potentiel effectif dépendant de la densité de charge électronique (A.24)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (\text{A.24})$$

Nous notons que la matrice d'éléments  $\varepsilon_{ij}$  est diagonalisable car l'opérateur de Fock  $\widehat{F}_i(\vec{r})$  (A.22, A.23) est hermitique, ce qui permet d'écrire, en gardant volontairement les mêmes notations, la relation (A.21) comme suit :

$$\widehat{F}_i \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{A.25})$$

### A.2.2.3 Méthode de résolution des équations de Hartree

Les équations de Hartree (A.21) s'apparentent à un système d'équations aux valeurs propres car l'opérateur de Fock  $\widehat{F}_i$  et les orbitales  $\psi_i(\vec{r})$  recherchées sont interdépendants. Les équations (A.21) doivent être résolues de manière auto-cohérente ou self-consistante (SC). Aussi, les calculs peuvent s'effectuer selon la procédure décrite ci-dessous :

1. choix d'un ensemble de fonctions d'onde monoélectroniques d'entrée ou fonctions d'essai  $\psi_i^{(0)}$  (étape  $n = 0$ ) ; calcul de  $\rho_i^{(0)}(\vec{r}_i)$  [A.24] puis de  $\widehat{V}_{eff}^{(0)}(\vec{r}_i)$  [A.23].
2. incrémentation des itérations :  $n \leftarrow n + 1$
3. calcul de l'opérateur de Fock  $F_i^{(n)}$  (étape  $n$ ),
4. résolution des équations de Hartree qui fournissent  $\varepsilon_i^n$ ,  $\psi_i^n(\vec{r}_i)$ ,  $\rho_i^n(\vec{r}_i)$  et enfin  $\widehat{V}_{eff}^{(n)}(\vec{r}_i)$  ;
5. les étapes 2 à 4 sont ainsi répétés jusqu'à ce qu'il y ait convergence (cohérence), c'est-à-dire quand les grandeurs de sortie  $\rho_{i,out}^{(n)}$  (et/ou  $\psi_{i,out}^{(n)}$  et/ou  $\varepsilon_{i,out}^{(n)}$ ) et celles d'entrée  $\rho_{i,in}^{(n)}$  (et/ou  $\varepsilon_{i,in}^{(n)}$  et/ou  $\psi_{i,in}^{(n)}$ ) ne diffèrent que par une quantité infinitésimale, préalablement choisie.

L'approche de Hartree traite le nuage électronique vu par un électron comme une distribution régulière de charges négatives. Par ailleurs, cette approche présente l'inconvénient de ne pas traiter l'indiscernabilité des électrons qui sont de surcroît des fermions. De plus, elle a le mérite de proposer une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

### A.2.3 Modèle de Hartree-Fock

Dans l'approche de Hartree, le système électronique est incomplètement décrit. Aussi, nous pouvons présenter la différence entre l'énergie du système poly-électronique réel ( $E_{reel}$ ) et celle obtenue dans l'approche de Hartree ( $E_{el}^H$ ) comme l'énergie restant des interactions électroniques (interactions d'échange et corrélation). Une des interactions manquantes est l'échange qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde, conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli. C'est ainsi que le spin (1/2, moment angulaire intrinsèque) des électrons, jusque là volontairement omis pour simplifier les écritures, doit être réintroduit.

Le hamiltonien n'agissant que sur les variables position, la séparation des variables de spin permet d'écrire chaque spin-orbitale comme suit  $\psi_i(\vec{X}) = \psi_i(\vec{r}, \sigma_i) = \psi_i^{el}(\vec{r}) \psi_i^{spin}(\sigma)$ . Cependant, dans le cas du magnétisme colinéaire, la fonction d'onde, associée au spin, est définie soit par  $\psi_i^{spin}(\sigma) = \alpha(\sigma)$  soit par  $\psi_i^{spin}(\sigma) = \beta(\sigma)$ <sup>16</sup>. L'antisymétrie de la fonction d'onde est traduite par :

$$\Psi_{el}^{HF}(\vec{X}_2, \vec{X}_1, \dots, \vec{X}_{N_e}) = -\Psi_{el}^{HF}(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_{N_e}), \quad (A.26)$$

Pour toute permutation des coordonnées  $\vec{X}_i$  et  $\vec{X}_j$  d'une paire quelconque d'électrons<sup>17</sup>, n'est respectée que si elle est mise sous la forme d'un déterminant de Slater<sup>18</sup>, construit à partir des  $N_e$  spin-orbitales monoélectroniques (supposées orthonormales) :

<sup>16</sup>Dans la théorie de Pauli du spin électronique, nous introduisons deux fonctions de spins  $\alpha(\sigma)$  et  $\beta(\sigma)$  et telles que :  $\alpha(\frac{1}{2}) = 1$ ,  $\beta(\frac{1}{2}) = 0$ ,  $\alpha(-\frac{1}{2}) = 0$  et  $\beta(-\frac{1}{2}) = 1$ . Par ailleurs,  $\int \alpha(\sigma) \alpha(\sigma) d\sigma = \sum_{\sigma} \alpha^2(\sigma) = 0^2 + 1^2 = 1$ ,  $\int \beta(\sigma) \beta(\sigma) d\sigma = \sum_{\sigma} \beta^2(\sigma) = 0^2 + 1^2 = 1$  et  $\int \alpha(\sigma) \beta(\sigma) d\sigma = \sum_{\sigma} \alpha(\sigma) \beta(\sigma) = 0 \times 1 + 1 \times 0 = 0$ .

<sup>17</sup>Dans le présent travail,  $i=1$  et  $j=2$ .

<sup>18</sup>Cette mise en forme est la première hypothèse de Douglas Rayner Hartree et Vladimir Alexandrovitch Fock

$$\Psi_{el}^{HF}(\{\vec{X}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{X}_1) & \psi_2(\vec{X}_1) & \cdots & \psi_{N_e}(\vec{X}_1) \\ \psi_1(\vec{X}_2) & \psi_2(\vec{X}_2) & \cdots & \psi_{N_e}(\vec{X}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{X}_{N_e}) & \psi_2(\vec{X}_{N_e}) & \cdots & \psi_{N_e}(\vec{X}_{N_e}) \end{bmatrix},$$

$$\Psi_{el}^{HF}(\{\vec{X}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} |\psi_1(\vec{X}_1) \psi_2(\vec{X}_2) \cdots \psi_{N_e}(\vec{X}_{N_e})|. \quad (\text{A.27})$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger (A.1), une deuxième approximation, due à Hartree et Fock [58–62], est faite au niveau du hamiltonien électronique qui est décrit comme une somme d'opérateurs monoélectroniques, appelés opérateurs de Fock  $\hat{F}(i)$ . Chacun de ces opérateurs représente l'influence moyenne du champ électrostatique de tous les autres électrons :

$$\hat{H}_{el}^{HF} = \sum_{i=1}^{N_e} \underbrace{\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{J=1}^{N_a} \frac{Z_J}{r_{iJ}} \right)}_{\hat{h}(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i \hat{F}(i) \quad (\text{A.28})$$

dans laquelle l'opérateur monoélectronique est :

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)]. \quad (\text{A.29})$$

Dans la relation (A.29), les opérateurs :

- $\hat{J}_j(i)$ , que nous notons aussi  $\hat{J}_j(\vec{r}_1)$ , représente l'opérateur coulombien pour un électron avec la distribution moyenne des charges des autres électrons. La moyenne, notée  $J_{ij}$ <sup>19</sup> (ou intégrale de coulomb) de cet opérateur est donné par :

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \left\langle \psi_i(\vec{r}_1) \mid \hat{J}_j(\vec{r}_1) \mid \psi_i(\vec{r}_1) \right\rangle = \cdots \\ &= \int \frac{|\psi_i(\vec{r}_1)|^2 |\psi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

<sup>19</sup>La relation (A.30) peut s'écrire comme étant la moyenne de deux opérateurs, à savoir  $\hat{J}_i(\vec{r}_2)$  et  $\hat{J}_j(\vec{r}_1)$  tels que  $J_{ij} = \left\langle \psi_j(\vec{r}_2) \mid \hat{J}_i(\vec{r}_2) \mid \psi_j(\vec{r}_2) \right\rangle = \left\langle \psi_i(\vec{r}_1) \mid \hat{J}_j(\vec{r}_1) \mid \psi_i(\vec{r}_1) \right\rangle$  car i) l'application de  $\hat{J}_i(\vec{r}_2)$  sur  $\psi_i(\vec{r}_2)$  dépend uniquement de la valeur de cette dernière en  $\vec{r}_2$ , ii) de même que l'application de  $\hat{J}_j(\vec{r}_1)$  sur  $\psi_j(\vec{r}_1)$  dépend uniquement de la valeur de cette dernière en  $\vec{r}_1$ .

- $\widehat{K}_j(i)$ , que nous notons également  $\widehat{K}_j(\vec{r}_1)$ , représente l'opérateur d'échange. Il est une conséquence directe de l'antisymétrie de la fonction d'onde (principe d'exclusion de Pauli). Par ailleurs, la moyenne  $K_{ij}$ <sup>20</sup> (ou intégrale d'échange) de cet opérateur est donné par :

$$K_{ij} = \delta_{\sigma_i \sigma_j} \left\langle \psi_i(\vec{r}_1) \mid \widehat{K}_j(\vec{r}_1) \mid \psi_i(\vec{r}_1) \right\rangle. \quad (\text{A.31})$$

### A.2.3.1 Fonctionnelle - Multiplicateurs de Lagrange - Energie électronique

Dans l'approche Hartree-Fock, qui suppose que les électrons sont comme indépendants, le meilleur choix de la fonction d'onde  $\Psi_{el}^{HF} \left( \left\{ \vec{X}_i \right\} \right)$ , mise sous la forme (A.27), est celle qui optimise la fonctionnelle :

$$F^{HF} [\{\psi_i\}] = \langle \Psi_{es}^{HF} \mid \widehat{H}_{el}^{HF} \mid \Psi_{es}^{HF} \rangle - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_{ij} \{ \langle \psi_i \mid \psi_j \rangle - \delta_{ij} \}, \quad (\text{A.32})$$

dans laquelle les spin-orbitales sont supposées orthonormales. Par ailleurs, la substitution de la fonction d'onde (A.27), permet d'aboutir à [63] :

$$\begin{aligned} F^{HF} [\{\psi_i\}] &= \sum_{i=1}^{N_e} I_i + \underbrace{\left( \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} J_{ij} \right)}_{E_H} + \underbrace{\left( -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} K_{ij} \right)}_{E_x^{HF}} - \dots \\ &\dots - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_{ij} (\langle \psi_j \mid \psi_j \rangle - \delta_{ij}). \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

L'intégrale monoélectronique :

$$\begin{aligned} I_i &= \langle \psi_i(\vec{r}_1) \mid \widehat{h}(i) \mid \psi_i(\vec{r}_1) \rangle = \dots \\ &\dots = \langle \psi_i(\vec{r}_1) \mid \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{J=1}^{N_a} \frac{Z_J}{r_{iJ}} \right) \mid \psi_i(\vec{r}_1) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

représente l'énergie moyenne d'un électron soumis au seul potentiel des noyaux.  $E_H$  est l'énergie d'interaction classique (ou énergie de Hartree ou de Coulomb) s'exer-

<sup>20</sup>La relation (A.31) est la moyenne de deux opérateurs, à savoir  $\widehat{K}_i(\vec{r}_2)$  et  $\widehat{K}_j(\vec{r}_1)$  tels que  $K_{ij} = \delta_{\sigma_i \sigma_j} \left\langle \psi_j(\vec{r}_2) \mid \widehat{K}_i(\vec{r}_2) \mid \psi_j(\vec{r}_2) \right\rangle$  ou  $K_{ij} = \delta_{\sigma_i \sigma_j} \left\langle \psi_i(\vec{r}_1) \mid \widehat{K}_j(\vec{r}_1) \mid \psi_i(\vec{r}_1) \right\rangle$

çant entre deux distributions d'électrons respectivement décrit par les orbitales  $\psi_i$  et  $\psi_j$ . La relation  $E_x^{HF}$  est l'énergie d'échange qui représente l'énergie due à l'échange de deux électrons, ayant le même spin (A.31), décrits par les spin-orbitales  $\psi_i$  et  $\psi_j$ .

L'énergie de Coulomb  $E_H$  contient le terme non physique ( $J_{ii}$ ), qui représente la répulsion d'un électron avec lui-même (ou auto-répulsion). En effet, les électrons participent tous à la densité électronique totale de sorte qu'un même électron a une certaine densité en  $\vec{r}_1$  et une autre en  $\vec{r}_2$ . Ceci se traduit par l'interaction de l'électron avec lui-même, ou self interaction (A.30). Fort heureusement, celui-ci est compensé, lors des calculs, par le terme d'échange  $K_{ii}$  car  $|J_{ii}| = |K_{ii}|$ .

Par ailleurs, l'intégrale d'échange (A.31) introduit la corrélation<sup>21</sup> entre les mouvements d'électrons de spins parallèles (spins  $\uparrow\uparrow$  ou  $\downarrow\downarrow$ ). En vertu du principe d'exclusion de Pauli, deux électrons de spin opposés (spins  $\uparrow\downarrow$  ou  $\downarrow\uparrow$ ) peuvent occuper la même orbitale, donc se trouver au même endroit. Aussi, la corrélation des mouvements des électrons n'a pas été traité de la même manière.

### A.2.3.2 Equations de Hartree-Fock

La recherche des meilleures spin-orbitales  $\psi_i(\vec{X}_i)$  consiste à minimiser la fonctionnelle  $F^{HF}[\{\psi_i\}]$  à condition que nous supposons les spin-orbitales  $\psi_i(\vec{r})$  orthogonales ( $\langle \psi_i(\vec{X}_i) | \psi_j(\vec{X}_j) \rangle = \delta_{ij}$ ) :

$$\delta F^{HF}[\{\psi_i\}] = 0 \quad (\text{A.35})$$

qui, après calcul, permet d'aboutir aux équations de Fock :

$$\hat{F}_i(\vec{r}_1) | \psi_i(\vec{r}_1) \rangle = \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_{ij} | \psi_j(\vec{r}_1) \rangle. \quad (\text{A.36})$$

Nous notons que la matrice d'éléments  $\varepsilon_{ij}$  est diagonalisable car l'opérateur de Fock  $\hat{F}_i(\vec{r})$  est hermitique, ce qui permet d'écrire la relation (A.36), en gardant volontairement les mêmes notations, comme suit :

$$\hat{F}_i(\vec{r}_1) | \psi_i(\vec{r}_1) \rangle = \varepsilon_i | \psi_i(\vec{r}_1) \rangle, \quad (\text{A.37})$$

dans laquelle l'opérateur de Fock  $\hat{F}$  est :

$$\hat{F}_i(\vec{r}_1) = \hat{h}_i(\vec{r}_1) + \hat{v}_H(\vec{r}_1) + \hat{v}_x(\vec{r}_1) = \dots$$

---

<sup>21</sup>Deux évènements sont corrélés si la probabilité de l'un est modifiée par l'occurrence de l'autre.

$$\dots = \widehat{h}_i(\vec{r}_1) + \widehat{J}_j(\vec{r}_1) + \widehat{K}_j(\vec{r}_1). \quad (\text{A.38})$$

Les opérateurs mono-électronique  $\widehat{h}_i(\vec{r}_1)$  et de Hartree (ou de Coulomb)  $\widehat{v}_H(\vec{r}_1)$  sont respectivement définis par :

$$\widehat{h}_i(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{J=1}^{N_a} \frac{Z_J}{r_{1J}}, \quad (\text{A.39})$$

et

$$\widehat{v}_H(\vec{r}_1) = \widehat{J}_j(\vec{r}_1) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3\vec{r}_2 \frac{|\psi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}. \quad (\text{A.40})$$

L'opérateur d'échange  $\widehat{v}_x(\vec{r}_1)$  est défini par son action sur une spin-orbitale  $\psi_i(\vec{r}_1)$  :

$$\begin{aligned} \widehat{v}_x(\vec{r}_1) |\psi_i(\vec{r}_1)\rangle &= \widehat{K}_j(\vec{r}_1) |\psi_i(\vec{r}_1)\rangle = \dots \\ \dots &= - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \left( \int d^3\vec{r}_2 \frac{\psi_j^*(\vec{r}_2) \psi_i(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right) |\psi_j(\vec{r}_1)\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

L'opérateur de Fock (A.38), de même que les opérateurs de Coulomb (ou de Hartree) (A.40) et d'échange (A.41) n'agissent que sur une spin-orbitale : il s'agit donc d'opérateurs mono-électroniques. L'opérateur (A.38), quant à lui, agit différemment sur les spin-orbitales de partie de spin  $\alpha$  (majoritaire ou "up" ( $\uparrow$ )) ou de partie de spin  $\beta$  (minoritaire ou "down" ( $\downarrow$ )).

La méthode de Hartree-Fock (HF) possède deux variantes : la première d'entre elles est l'approche HF restreinte (RHF : de l'anglais Restricted Hartree Fock), la seconde est l'approche HF non restreinte (U.H.F. : de l'anglais Unrestricted Hartree-Fock). Le premier formalisme concerne les systèmes quantiques à couche fermée <sup>22</sup>, nous parlons d'approche Hartree-Fock Restreinte. Dans pareil cas, nous contraignons les spin-orbitales appariées à avoir la même partie radiale. Pour ce faire, il est possible de définir les spin-orbitales  $\psi_i(\vec{X}_i)$  selon sa partie de spin :

$$\psi_i(\vec{r}_i, \alpha) = \psi_i^{el}(\vec{r}_i) \alpha(\sigma) \quad \text{et} \quad \psi_i(\vec{r}_i, \beta) = \psi_i^{el}(\vec{r}_i) \beta(\sigma) \quad (\text{A.42})$$

---

<sup>22</sup>Un système quantique est à couche fermée si, à l'état fondamental, toutes ses orbitales sont doublement occupées.

C'est ainsi que durant les calculs auto-cohérents, nous optimisons  $K = N/2$  spinorbitales. Nous notons que ce formalisme n'est utilisé que pour des systèmes ayant un nombre pair d'électrons, tous appariés. Le second formalisme concerne au contraire les systèmes quantiques à couche ouverte<sup>23</sup>, nous parlons de l'approche Hartree-Fock non Restreinte. Les systèmes à couche ouverte englobent les systèmes à nombre impair d'électrons ainsi que certains états électroniques des systèmes à nombre pair d'électrons et ayant toutefois des électrons célibataires (triplets, quintuplets, voire états singulets "open shell"). Nous traitons, dans pareil cas, indépendamment les orbitales de spin  $\alpha$  et celles de spin  $\beta$  :

$$\psi_i(\vec{r}_i, \alpha) = \psi_i^{el}(\vec{r}_i, \alpha) \alpha(\sigma) \quad \text{et} \quad \psi_i(\vec{r}_i, \beta) = \psi_i^{el}(\vec{r}_i, \beta) \beta(\sigma). \quad (\text{A.43})$$

Pour des couches ouvertes, la méthode U.H.F. présente l'inconvénient lié à la contamination de spin. En effet, les orbitales  $\psi_i^{el}(\vec{r}_i, \alpha)$  et  $\psi_i^{el}(\vec{r}_i, \beta)$ , théoriquement identiques, sont optimisées indépendamment l'une de l'autre. Elles peuvent toutefois être légèrement différentes. Le déterminant de Slater, qui décrit la fonction d'onde totale, pourrait ne plus être fonction propre de l'opérateur de spin  $\hat{S}^2$ . Aussi, si la valeur moyenne  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  est trop différentes de la valeur propre attendue  $S(S+1)$ , le calcul n'a plus aucun sens. Pour palier à cet inconvénient, nous utilisons parfois des déterminants "Restricted Open Shell Hartree-Fock" (ou R.O.H.F.) qui consiste à utiliser le formalisme R.H.F. pour décrire les électrons appariés et U.H.F. pour les électrons célibataires. Ce type de calculs sert à obtenir une fonction d'onde facile à interpréter. Le problème de la contamination de spin a été ainsi réglé tandis que l'énergie obtenue n'est pas l'énergie minimale.

Par ailleurs, la grandeur  $\varepsilon_i$  (ou énergie orbitale) de la relation (A.36), valeur propre de l'opérateur de Fock  $\hat{F}_i$  (A.38), est assimilée à l'énergie moyenne de l'électron "i" au sein du nuage électronique. Il est cependant important de noter que chaque terme  $\varepsilon_i$  tient compte des interactions électrostatiques (termes de Coulomb et d'échange) entre l'électron "i" et les autres électrons du système. Si nous faisons la somme de ces énergies, nous compterions doublement l'interaction pour chaque paire d'électrons. Par conséquent, l'énergie électronique totale n'est pas égale à la somme des énergies orbitales, mais donnée par la relation [57] :

---

<sup>23</sup>Un système quantique est à couche ouverte si, à l'état fondamental, il y a au moins un électron non apparié.

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A.44})$$

qui conduit à une énergie électronique plus basse, donc stabilisante. Cependant, il est à noter que l'équation (A.37) s'apparente à une équation aux valeurs propres car l'opérateur (A.38) et les spin-orbitales recherchées (A.37) sont interdépendants. La résolution de cette équation intégral-différentielle couplée nécessite un calcul auto-cohérent (SCF : Self Consistent Field) et s'effectue selon la procédure ci-dessous :

1. nous démarrons (itération  $n=0$ ) par le choix d'un ensemble de spin-orbitales  $\psi_i^{(0)}(\vec{r})$  (ou spin-orbitales d'essai) qui doivent satisfaire les conditions limites suivantes : i) au voisinage de l'atome ( $r \rightarrow 0$ ), la spin-orbitale  $\psi_i(\vec{r})$  doit avoir un comportement en  $r^\ell$  (où  $\ell$  est un entier naturel), ii) au contraire, loin de l'atome ( $r \rightarrow \infty$ ), cette même spin-orbitale tend vers zéro.
2. à l'aide de cet ensemble de spin-orbitales, nous calculons d'abord les relations (A.41), (A.40), (A.39) et (A.38) puis nous résolvons l'équation de Hartree-Fock (A.37) qui permet de déduire les valeurs propres  $\varepsilon_i^{(0)}$  (ensuite l'énergie électronique  $E_{el}^{(0)}$ ) et les fonctions propres  $\psi_i^{(n)}$  ( $n=1$ ) ;
3. nous incrémentons le nombre d'itération :  $n \leftarrow n + 1$
4. nous construisons l'opérateur  $\hat{F}_i^{(n)}$  suite aux calculs des (A.41), (A.40), (A.39) ;
5. la résolution des équations de Hartree-Fock (A.37) servent à déterminer de nouvelles valeurs propres  $\varepsilon_{i,out}^{(n)}$  et fonctions propres  $\psi_{i,out}^{(n)}$  (ou vecteurs propres) et une densité électronique  $\rho_{i,out}^{(n)}$  ;
6. enfin nous obtenons une nouvelle énergie propre  $E_{el}^{(n)}$  ;
7. nous calculons la nouvelle entrée en se basant sur un facteur de mélange  $\alpha$  :  

$$\rho_{i,in}^{(n+1)} = \alpha \rho_{i,in}^{(n)} + (1 - \alpha) \rho_{i,out}^{(n)}$$
8. les étapes 3 à 7 sont réitérées, jusqu'à ce qu'il y ait convergence (cohérence ou égalité). Cela signifie que la différence entre les solutions de sortie  $\rho_{i,out}^n$  (et/ou  $\varepsilon_{i,out}^n$  et/ou  $\psi_{i,out}^n$ ) et celles d'entrée  $\rho_{i,in}^n$  (et/ou  $\varepsilon_{i,in}^n$  et/ou  $\psi_{i,in}^n$ ) ne diffèrent que par une quantité infinitésimale préalablement choisie.

### A.2.3.3 Conclusion

En somme, dans l'approximation de Hartree-Fock, nous avons supposé que la fonction d'onde totale  $\Psi^{HF}$  qui décrit le système poly-électronique est mise sous la forme d'un produit antisymétrisé de fonctions d'onde monoélectroniques (déterminant de

## A.2. Approximations fondamentales

Slater). Par ailleurs, le calcul de l'énergie totale du système fait intervenir un potentiel  $\hat{v}_x$  qui découle de l'antisymétrisation de la fonction d'onde  $\Psi$ . Nous pouvons dès lors considérer chacun des électrons, de même spin, comme une particule entourée d'une zone d'exclusion (ou trou de Fermi). Par ailleurs, l'énergie du système, calculée dans l'approximation de Hartree-Fock, ne coïncide pas avec l'énergie réelle. En effet, l'absence autour de chaque électron d'une zone d'exclusion, notamment pour ceux ayant des spins opposés, entraîne une surestimation des répulsions coulombiennes entre électrons. La manifestation énergétique du trou de Coulomb est appelée énergie de corrélation. Pour ce faire, il faut considérer chaque électron comme étant une particule entourée d'une zone d'échange et de corrélation.

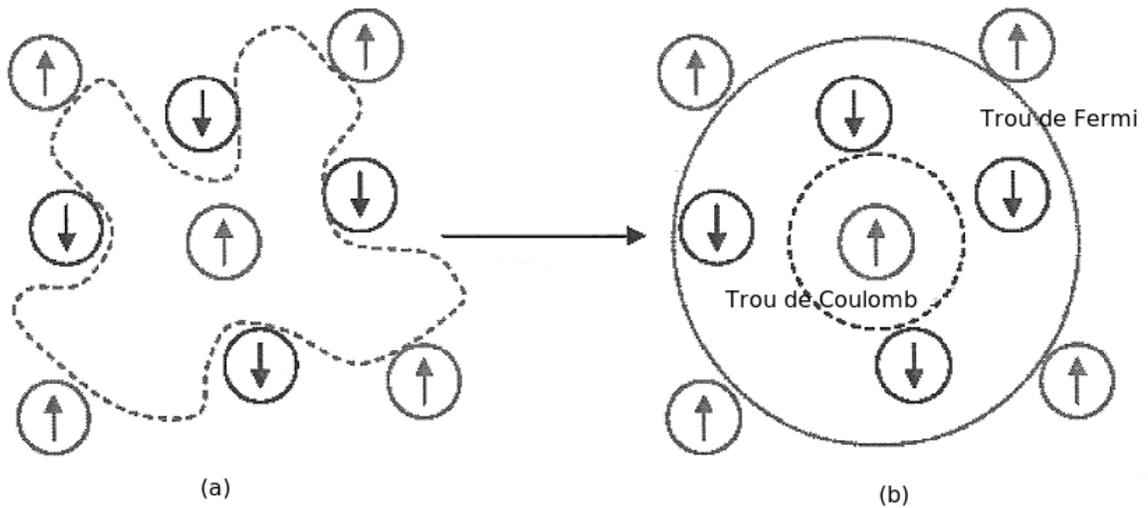


FIG. A.4 – Trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b). Dans l'approche LDA, on suppose que  $\rho_{xc}^{trou} = \rho_x^{trou} + \rho_c^{trou}$ .

Une meilleure prise en charge de tous les effets de corrélation peut contribuer à l'amélioration de ce modèle. Ces derniers sont envisagés dans les méthodes, dites Post Hartree-Fock [58, 59, 61] dont nous pouvons citer, à titre d'exemples, i) la méthode d'interaction de configuration, ii) la méthode du cluster couplé [58], iii) la théorie de la perturbation de Mollet-Plesset aux différents ordres [58, 60]. Ces dernières restent cependant limitées par la taille des systèmes étudiés. En dépit de ces difficultés, cette méthode reste malgré tout un point de repère indispensable.

## A.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.T.)

### A.3.1 Introduction

Dans l'optique d'implémenter ces phénomènes d'échange-corrélation dans les calculs de structures électroniques, Hohenberg et Kohn ont repris en 1964 les travaux de Thomas-Fermi (1920) et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie,  $E[\rho(\vec{r})]$ , dépendant uniquement de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , associée à un principe variationnel. Leurs travaux ont en effet permis de construire les fondements de la théorie de la D.F.T. [59, 60, 62]. Elle se base sur la théorie exacte d'un système polyélectronique en interaction et soumis à un potentiel externe  $\hat{V}_{ext}$ . Cette approche est une méthode susceptible de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes quantiques par la résolution de l'équation de Schrödinger. Elle se veut également une reformulation d'un problème quantique à  $N_e$  électrons ( $3N_e$  variables spatiales et  $N_e$  variables de spin)<sup>24</sup>, en un problème portant uniquement sur la densité électronique (3 variables spatiales et une variable de spin).

À ses débuts, la D.F.T. a été développée et appliquée aux seuls problèmes de l'état solide. Néanmoins, son application à la chimie a contribué positivement à son développement car i) cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique, ii) elle s'applique à tout type de système (covalent, ionique ou métallique), iii) de plus, elle requiert moins de ressources informatiques rendant ainsi accessibles les études de systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

De nos jours, la D.F.T. est l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul quantique de structures électroniques, grâce aux travaux de Kohn et Sham qui ont proposé en 1965 un ensemble d'équations mono-électroniques analogues à celles de Hartree-Fock. De plus, la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un grand nombre de particules (électrons). C'est ainsi qu'elle s'est depuis imposée comme une alternative performante aux méthodes Post-H.F..

#### A.3.1.1 Densité électronique

La densité électronique à une particule se base sur la matrice densité dans l'espace de configuration à " $p$ " particules (annexe A) dans laquelle  $p = 1$  et  $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1$ , soit la matrice densité réduite à 1 particule (MDR1) :

---

<sup>24</sup>Dans le cadre du magnétisme colinéaire

$$\begin{aligned} \gamma_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1) &= \rho_1(\vec{r}_1) = \rho(\vec{r}_1) = \rho^\alpha(\vec{r}_1) + \rho^\beta(\vec{r}_1) = \dots \\ &\dots = N_e \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_{N_e})|^2 d\sigma_1 d^3\vec{X}_2 \dots d^3\vec{X}_{N_e}, \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  représentent respectivement la partie de spin majoritaire (up ou  $\uparrow$ ) et celle de spin minoritaire (down ou  $\downarrow$ ). La mécanique quantique stipule qu'un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle ; par contre sa densité de probabilité de présence est estimée par la grandeur  $\rho(\vec{r})$ . Cette dernière représente, pour un système électronique, le nombre d'électrons contenus dans  $d^3\vec{r}$  centré autour de  $\vec{r}$ . Par ailleurs, elle permet de connaître les régions de l'espace où ils séjournent le plus en considérant les électrons dans leur aspect collectif (nuage électronique). Ceci dit, la densité électronique admet les propriétés suivantes :

1.  $\rho(\vec{r})$  est une fonction, à trois variables d'espace, strictement positive qui tend vers zéro loin du noyau ( $\vec{r} \rightarrow \infty$ ) et est de plus normée à  $N_e$  (A.45),
2. la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est une observable car elle est expérimentalement mesurable par diffraction aux rayons X,
3. la densité admet un point de rebroussement (cusp) à l'emplacement des noyaux atomiques, la valeur de la densité et de sa dérivée au noyau déterminent  $Z_J$  :

$$\lim_{r_{1J} \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial r_{1J}} \bar{\rho}(r_{1J}) \right] = -2Z_J \bar{\rho}(0), \quad (\text{A.46})$$

où  $\bar{\rho}(r)$  est la moyenne sphérique de  $\rho(r)$  [64] :

$$\bar{\rho}(r) = \int_0^r \rho(r') 4\pi r'^2 dr'. \quad (\text{A.47})$$

4. le comportement asymptotique (à grande distance du noyau) de  $\rho(r)$  est exprimé par :

$$\rho(r) \sim \exp\{-2\sqrt{2I}r\} \quad (\text{A.48})$$

où  $I$  est l'énergie d'ionisation exacte.

### A.3.2 Approche de Thomas-Fermi

Dans les années 1920, Thomas <sup>25</sup> [65] et Fermi <sup>26</sup> [66, 67] ont démontré, et ce indépendamment l'un de l'autre, que nous pouvions utiliser la densité électronique comme variable centrale dans la résolution de l'équation de Schrödinger. En effet, dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées de manière classique tandis que l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène :

$$\rho(\vec{r}) = N_e \int d\sigma \int d^3\vec{X}_2 \cdots \int d^3\vec{X}_{N_e} |\Psi(\vec{r}, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_{N_e})|^2. \quad (\text{A.49})$$

La supposition cruciale de cette approche se rapporte à la forme de l'énergie fondamentale, fonctionnelle de la densité  $\rho$ , exprimée par :

$$\begin{aligned} E_{TF}[\rho] = & \frac{3}{5}(3\pi^2)^{2/3} \int d^3\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + \int d^3\vec{r} \hat{v}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \cdots \\ & \cdots + \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|}, \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

dans laquelle le premier terme est l'énergie cinétique des électrons (sans interaction), ayant toutefois la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  du système réel. Quant au deuxième terme, il représente l'énergie des électrons dans le potentiel externe dû seulement aux noyaux. Enfin, le troisième et dernier terme est l'énergie de répulsion coulombienne, qui représente le terme de Hartree, d'une densité  $\rho(\vec{r})$ . Nous notons que la relation (A.50) ne contient ni le terme d'échange ni non plus le terme de corrélation. Ceci dit, l'état fondamental s'obtient en optimisant l'énergie totale  $E_{TF}[\rho]$  à condition que le nombre total des électrons du système reste constant :

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \varepsilon \left( \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right) \right\} = 0. \quad (\text{A.51})$$

La substitution de la relation (A.51) dans (A.50) permet d'obtenir :

$$\hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} + (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3}(\vec{r}) = \varepsilon, \quad (\text{A.52})$$

Cette approche a l'avantage de présenter tous les ingrédients de la D.F.T., bien qu'elle ait l'inconvénient de traiter de manière assez simple l'énergie cinétique.

<sup>25</sup>Llewellyn Thomas (1903-1992)

<sup>26</sup>Enrico Ernst Fermi (1901-1954)

### A.3.3 D.F.T. : Fondements théoriques

Dans l'approche D.F.T., nous nous replaçons dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. En choisissant la position des  $N_a$  noyaux comme paramètre, l'équation de Schrödinger permet de déterminer l'état fondamental d'un système constitué de  $N_e$  électrons :

$$\hat{H}_{el} |\Psi(\{\vec{X}\}, \{\vec{R}\})\rangle = E_T(\{\vec{R}\}) |\Psi(\{\vec{X}\}, \{\vec{R}\})\rangle, \quad (\text{A.53})$$

dont le hamiltonien est :

$$\hat{H}_{el} = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right)}_{\hat{t}^I(i)} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \left( -\sum_{J=1}^{N_a} \frac{Z_J}{r_{iJ}} \right)}_{\hat{v}_{ext}(\vec{r}_i)} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \left( \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \right)}_{\hat{v}_{ee}^I(\vec{r}_i)}. \quad (\text{A.54})$$

Dans la relation (A.54), les termes  $\hat{T}_e^I$ ,  $\hat{V}_{ee}^I$  et  $\hat{V}_{ext}$  représentent respectivement les opérateurs énergie cinétique, potentielle de répulsion entre électrons interagissants (I : signifie interagissant) et potentiel d'interaction entre électrons et noyaux. De plus, les expressions  $\hat{h}^I(i) = \hat{t}^I(i) + \hat{v}_{ee}^I(\vec{r}_i)$  et  $\hat{v}_{eN}(\vec{r}_i) = \hat{v}_{ext}(\vec{r}_i)$ <sup>27</sup> (A.54) représentent respectivement le hamiltonien monélectronique et le potentiel d'interaction entre un électron et les noyaux.

#### A.3.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'étude de Hohenberg et Kohn (HK ; 1964) [58–60] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de HK s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction qui évoluent dans un potentiel externe  $\hat{v}_{ext}$ <sup>28</sup>. La D.F.T. se base sur deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn :

##### Théorème 1

En présence d'un potentiel externe  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  donné, connu à une constante additive près, l'énergie de l'état fondamental d'un système quantique (à électrons interagissants) est une fonctionnelle unique de sa densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

<sup>27</sup> Outre le potentiel dû au noyaux, peuvent figurer dans ce potentiel d'autres potentiels dus aux actions extérieures au système

<sup>28</sup>  $v_{ext}(\vec{r})$  est le potentiel d'interaction entre un électron et l'ensemble des noyaux, dont l'opérateur est noté  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  (A.54)

Théorème 2

Pour un potentiel externe ( $\widehat{v}_{ext}(\vec{r})$ ) et un nombre (N) d'électrons donnés, l'énergie totale du système est minimale quand la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  correspond exactement à celle de l'état fondamental notée  $\rho_0(\vec{r})$ .

Le théorème 1 est une justification théorique à l'idée qu'il existe une relation biunivoque entre la densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental et le potentiel externe  $\widehat{v}_{ext}$  (généré par les noyaux). Nous notons que la densité  $\rho(\vec{r})$  fixe en même temps le nombre N d'électrons ainsi que la fonction d'onde totale, sensée renfermer toutes les propriétés du système. L'énergie électronique  $E_{el}$  du système réel, fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ , peut s'écrire en séparant les parties dépendant du système, c'est-à-dire du potentiel externe  $\widehat{v}_{ext}$ , de celles qui n'en dépendent pas :

$$E_{el}[\rho] = \langle \Psi^{KS} | \widehat{H} | \Psi^{KS} \rangle = F_{HK}[\rho] + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \widehat{v}_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (\text{A.55})$$

dans laquelle la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho] = \langle \Psi^{KS} | \left( \widehat{T}_e^I[\rho] + \widehat{V}_{ee}^I[\rho] \right) | \Psi^{KS} \rangle$ , dite fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, représente, pour des électrons interagissants, la somme de deux termes. Ces derniers correspondent respectivement à l'énergie cinétique  $T_e = \langle \widehat{T}_e \rangle = \langle \Psi^{KS} | \widehat{T}_e^I | \Psi^{KS} \rangle$ , et à l'énergie potentielle de répulsion  $V_{ee} = \langle \widehat{V}_{ee}^I \rangle = \langle \Psi^{KS} | \widehat{V}_{ee}^I | \Psi^{KS} \rangle$ . De plus, elle est une fonctionnelle universelle en ce sens qu'elle ne dépend pas du système, c'est-à-dire du potentiel externe  $\widehat{v}_{ext}(\vec{r})$ . Son expression analytique demeure toutefois inconnue ; il est donc utile de lui trouver une approximation afin d'explicitier l'expression à minimiser.

Par ailleurs, le second théorème de HK sous-tend un principe variationnel pour l'énergie totale correspondant à l'état fondamental. En effet, l'énergie  $E[\rho_{es}]$ , fonctionnelle de la densité électronique d'essai  $\rho_{es}$ , est supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamentale :

$$\langle \Psi_{es} | \widehat{H} | \Psi_{es} \rangle = E[\rho_{es}] \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \widehat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.56})$$

En somme, pour un potentiel externe  $\widehat{v}_{ext}$  donné, toutes les propriétés d'un système peuvent être déterminées par la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental, en vertu du second théorème. Cette approche variationnelle se limite uniquement à la recherche de l'état fondamental.

## A.4 Approche de Kohn et Sham - Modèle tout électron

Jusqu'à présent, le seul problème quantique résolu totalement analytiquement est celui de l'atome d'hydrogène (et des hydrogénoïdes). En se basant sur cette idée, Kohn et Sham [68, 69] ont développé une approche (basée sur la D.F.T.) dans laquelle ils ramènent le système (réel) composé de  $N_e$  électrons interagissants à un système fictif de  $N_e$  électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel, pour un système sans interaction, sont connues. Pour ce faire, nous passons d'un problème réel à  $N_e$  électrons <sup>29</sup>, décrit par la fonction d'onde  $\Psi_{el} \left( \left\{ \vec{X}_i \right\} \right)$ , à  $N_e$  problèmes mono-électroniques, chacun étant décrit par une fonction d'onde  $\psi_i^{KS} \left( \vec{X} \right)$ , appelées fonction d'onde de Kohn et Sham. Ces dernières servent tant à minimiser la fonctionnelle énergie électronique du système  $E_{el}[\rho]$  (A.55) (sous la contrainte que la charge totale soit normalisée à  $N_e$ ) qu'à déterminer la densité électronique de ce dernier.

La fonctionnelle de l'énergie  $E_{el}[\rho]$  (A.55) a introduit une nouvelle fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ , dite de Hohenberg et Kohn. Elle est constituée de la somme de deux termes,  $T_e^I[\rho]$  et  $V_e^I[\rho]$ , dont les expressions analytiques exactes sont inconnues. Afin de contourner ces difficultés, Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre aspect en mettant l'énergie électronique totale, sous le forme :

$$E_{el}^T[\rho] = T_e^{NI} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (\text{A.57})$$

dans laquelle :

–  $T_e^{NI}$  est l'énergie cinétique des électrons non interagissants (NI), exprimée par :

$$T_e^{NI} = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^{KS*}(\vec{r}, \sigma) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] \psi_i^{KS}(\vec{r}, \sigma) d^3\vec{r}, \quad (\text{A.58})$$

–  $E_H[\rho]$  et  $E_{xc}[\rho]$  représentent respectivement la fonctionnelle énergie de Hartree (ou énergie classique de Coulomb) ainsi que la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \quad (\text{A.59})$$

<sup>29</sup>En l'absence de magnétisme, ce problème comporte  $3N_e$  dimensions et comporte cependant  $4N_e$  dimensions en présence de magnétisme.

$$E_{xc}[\rho] = \underbrace{(T_e^I[\rho] - T_e^{NI}[\rho])}_{E_c[\rho]} + \underbrace{(V_{ee}^I[\rho] - E_H[\rho])}_{E_x[\rho]} = \dots$$

$$\dots = \int \widehat{v}_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{A.60})$$

La relation (A.60) est sensée contenir tout ce qui n'est pas connu de manière exacte, notamment i) la corrélation de Fermi (terme d'échange) entre électrons de même spin résultant de l'antisymétrie de la fonction d'onde, ii) la différence d'énergie cinétique entre les systèmes réel et virtuel, iii) la correction de self-interaction, iv) la corrélation de Coulomb entre électrons de spin opposés ;  
 –  $\widehat{v}_{ext}[\rho]$  représente l'opérateur énergie potentielle d'un électron dans le seul potentiel créé par tous le noyaux :

$$\widehat{v}_{ext}(\vec{r}_i) = \widehat{v}_{ion}(\vec{r}_i) = \sum_{J=1}^{N_a} \frac{Z_J}{r_{iJ}}. \quad (\text{A.61})$$

Par ailleurs, nous notons que le second théorème sous-tend un principe variationnel qui consiste à optimiser l'énergie électronique totale sous la contrainte de la normalisation de la densité électronique  $\int \rho(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \int |\psi_i(\vec{r}, \sigma)|^2 = N_e$  :

$$\delta F^{KS} = \delta \left\{ E_{el}^T[\rho(\vec{r}_i)] - \varepsilon_i \left( \int \rho(\vec{r}_i) d\vec{r}_i - N_e \right) \right\} = 0, \quad (\text{A.62})$$

où le coefficient  $\varepsilon_i$  est un multiplicateur de Lagrange. Après calculs, la relation (A.62) permet d'aboutir aux équations d'onde monoélectroniques, ou équations de KS :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \widehat{v}_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \psi_i^{KS}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\vec{r}_i), \quad (\text{A.63})$$

dans laquelle l'indice  $i = 1, \dots, N_e$  et  $\widehat{v}_{eff}(\vec{r}_i)$ , le potentiel effectif, appelé aussi potentiel de Kohn et Sham, ressenti par l'électron "i", est exprimé par son opérateur :

$$\widehat{v}_{eff}(\vec{r}_i) = \widehat{v}_{ext}(\vec{r}_i) + \widehat{v}_H(\vec{r}_i) + \widehat{v}_{xc}(\vec{r}_i). \quad (\text{A.64})$$

Dans la relation (A.64), les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation sont respectivement donnés par :

$$\widehat{v}_H(\vec{r}_i) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\vec{r}_i)} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d^3\vec{r}_j, \quad (\text{A.65})$$

$$\widehat{v}_{xc} = \frac{\delta E_{ex}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (\text{A.66})$$

où la dérivée est effectuée au sens des fonctionnelles (ou au sens de Fréchet). Nous notons que le potentiel effectif  $\widehat{v}_{eff}(\vec{r}_i)$  est un potentiel réel, le hamiltonien de la relation (A.63) est donc hermitique. Ceci dit, partant des orbitales  $\psi_i^{KS}$  définies dans les équations (A.63), il est possible de définir la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i^{KS}(\vec{r}, \sigma)|^2 \quad (\text{A.67})$$

Les approximations utilisées en D.F.T. sont de trois type. La première d'entre elles est conceptuelle. Elle concerne en effet l'interprétation des énergies et orbitales obtenues par la résolution des équations mono-électronique de Kohn et Sham. Nous sommes en droit de se demander ce que réellement représentent les énergies et fonctions d'onde.

En effet, seule  $\epsilon_{HOMO}$ <sup>30</sup> a un sens car elle correspond à l'opposé de l'énergie d'ionisation. De plus la somme des valeurs propres  $\epsilon_i$  constitue une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental. Le deuxième type d'approximation est d'ordre numérique. Cette approche nécessite un choix de la base des fonctions d'onde (Annexe B). Le dernier type d'approximation concerne la construction de l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$ . Cependant, les approximations les plus répandues pour cette fonctionnelle demeurent :

- l'Approximation Locale de la Densité (L.D.A. : Local Density Aproximation),
- l'Approximation du Gradient Généralisé (G.G.A. : Generalized Gradient Approximation),
- et les fonctionnelles hybrides.

A l'instar de la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation, la L.D.A. a été suggérée par Kohn et Sham, ceci dans le cas d'une variation lente de  $\rho$  en fonction du point de l'espace. Cependant, pour un système électronique donné, la fonctionnelle d'échange-corrélation par électron  $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ , est supposée égale à l'énergie par électron du gaz d'électrons homogène  $\epsilon_{xc}^{hom}(\vec{r})$ , calculée de manière précise à partir de méthodes Monté Carlo Quantiques (Q.M.C.). Les paramétrisations les plus répandues pour  $\epsilon_{xc}^{hom}(\vec{r})$  sont celle de Vosko *et al.* [58, 70], celle Perdew et Zunger [58] et celle de P.B.E. [71].

---

<sup>30</sup> $\epsilon_{HOMO}$  correspond à l'énergie de l'état le plus haut occupé au moins par un électron.

### A.4.1 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté contenue dans l'approche de Kohn et Sham (KS) reste le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile. Cependant, cette approche est soumise à des approximations locale de la densité. Ceci dit, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  peut être formulée comme suit :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (\text{A.68})$$

dans laquelle  $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r})$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point  $\vec{r}$ . Elle est fonctionnelle de  $\rho(\vec{r})$  dans le voisinage de  $\vec{r}$ .

#### A.4.1.1 Fonctionnelle locale - Approximation de la densité locale (L.D.A.)

Il faut à présent donner une forme algébrique à l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation  $\hat{V}_{xc}$  (ou l'énergie correspondante  $E_{xc}$ ) comme une quantité locale définie en un point  $\vec{r}$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point.

En effet, cette approche consiste à décomposer le système inhomogène en éléments de volumes  $d^3\vec{r}$  à l'intérieur desquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Elle reste cependant raisonnable pour un système dont la densité électronique varie lentement en fonction du point de l'espace. En dépit du fait que cette condition est sur le plan pratique difficile à satisfaire, la L.D.A. est d'une étonnante efficacité quant à ses applications aux atomes ainsi qu'aux molécules, ce qui justifie le succès de ses applications numériques (entre autres en chimie quantique). La L.D.A. est sensée reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même (fig.-A.4-). Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut être définie comme suit [58, 59].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}, \quad (\text{A.69})$$

où  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$\hat{v}_{xc}^{LDA}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}^{hom}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (\text{A.70})$$

Cependant, pour un système magnétique, la fonctionnelle d'échange-corrélation est nettement meilleure en faisant usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. Cette fonctionnelle est définie dans le cadre de la L.S.D.A. [58, 59, 72] (de l'anglais Local Spin Density Approximation) et est exprimée par :

$$E_{xc}^{LSDA} = [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) d^3\vec{r}, \quad (\text{A.71})$$

dans laquelle  $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$  où  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$  et  $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin majoritaire (up ou  $\uparrow$ ) et minoritaire (down ou  $\downarrow$ ). Enfin, le terme  $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$  de la relation (A.69) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation [56] :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (\text{A.72})$$

où le terme d'échange  $\varepsilon_x(\rho(\vec{r}))$ , terme dit "d'échange de Dirac" [56], est donné par :

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (\text{A.73})$$

La partie corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$ , quant à elle, ne peut être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [73], Vosko-Wilk-Nussair [74], Perdew-Zunger [75] à l'aide de calculs Monté-Carlo quantiques variationnels (VQMC : de l'anglais Variational Quantum Monte-Carlo) effectué par Ceperley et Alder [76].

#### A.4.1.2 Fonctionnelle semi locale - Approximation du gradient généralisé (G.G.A.)

La plus importante source d'erreur dans l'approche L.D.A. (L.S.D.A.) [58, 59, 72] est due à l'énergie d'échange, souvent sous-estimée. L'énergie de corrélation, quant à elle, est largement sur-estimée, quoique sa contribution à l'énergie totale reste faible [56]. Toutefois, il est connu que ces deux erreurs ont tendance à se compenser mutuellement.

La LDA (LSDA) donne en fait de bons résultats lorsqu'il s'agit de système à den-

sité de charge lentement variable. Néanmoins, elle atteint ses limites pour des systèmes dont cette densité varie localement (inhomogénéité), à travers le gradient de la densité ( $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$ ). Ainsi, l'amélioration des calculs dans l'approche D.F.T. requiert d'autres approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation par une meilleure prise en charge de l'inhomogénéité du système. Les premières tentatives d'approximations consistant à prendre en considération de manière systématique toutes les corrections des gradients mises sous la forme  $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$ ,  $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|^2$ ,  $\vec{\nabla}^2\rho(\vec{r})$ , ... de la LDA. Cette approche a été appelée "approximation du développement en gradient" (ou G.E.A., de l'anglais Gradient Expansion Approximation). Nous notons que les résultats obtenus à l'aide de cette approche sont encore moins bons que ceux obtenus à l'aide de la L.D.A. (L.S.D.A.).

Afin de corriger ces problèmes, l'approximation du gradient généralisé s'est fixée pour objectif d'améliorer la fonctionnelle locale en prenant en compte l'inhomogénéité du système. Ceci est faisable en appliquant le gradient à la densité qui a permis de transcrire la relation A.69 comme suit :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA} (\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3(\vec{r}), \quad (\text{A.74})$$

dans laquelle les contributions relatives aux termes d'échange et de corrélation sont développés séparément :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] &= E_x^{GGA} [\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] + \dots \\ &\dots + E_c^{GGA} [\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})], \end{aligned} \quad (\text{A.75})$$

car les contributions d'échange et de corrélation sont séparés :

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} = \varepsilon_x^{GGA} + \varepsilon_c^{GGA}. \quad (\text{A.76})$$

L'autre inconvénient majeur de l'approche LDA se situe dans la partie d'échange. Une formulation améliorée a été alors mise sous la forme :

$$\varepsilon_x^{GGA} = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(r)) \rho^{\frac{4}{3}}(r) d^3r, \quad (\text{A.77})$$

où  $F(s(r))$  est une fonction du gradient de la densité et  $s(r)$  est exprimé par :

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)}. \quad (\text{A.78})$$

D'une manière générale, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de schémas différents. Le premier schéma est totalement empirique et nous pouvons citer à titre d'exemple la fonctionnelle d'échange de Becke notée [77] :

$$F^B(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \operatorname{sh}^{-1}(s)} \quad (\text{A.79})$$

dans laquelle  $\beta$  est un paramètre empirique déterminé par une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules (agrégats). Quant au second schéma, plus rationnelle, consiste à construire les fonctionnelles *ab initio*, basée sur des principes de la mécanique quantique. Nous pouvons citer pour cela la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [56] que nous utiliserons dans le cadre de notre étude :

$$F^{PBE}(s) = 1 + \frac{\alpha s^2}{1 + \beta s^2} \quad (\text{A.80})$$

avec  $\alpha = 0,21951$  et  $\beta = 0,2730$ . Par ailleurs, il existe d'autres paramétrisations de la G.G.A. [78–81].

#### A.4.1.3 Fonctionnelles hybrides

D'une manière générale, les approximations G.G.A. de la fonctionnelles d'échange-corrélation les plus courantes semblent donner des résultats satisfaisants pour tout type de liaisons (covalente, ionique, métallique). Néanmoins, la L.D.A. et les G.G.A. ne tiennent compte que des corrélations à courte portée. Afin de palier à ceci, il est nécessaire de reformuler la séparation de l'échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée dans le terme d'échange. Une telle opération pourrait être réalisée en utilisant plusieurs déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde totale  $\Psi$ . Ceci demanderait un temps de calcul beaucoup plus important (voire prohibitif). Axel Becke calcule l'échange exacte en incluant seulement une partie dans l'énergie d'échange-corrélation. Son expression est mise sous la forme suivante :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 \left( E_x^{exact} - E_x^{LSDA} \right) + a_x \Delta E_x^{BLYP} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (\text{A.81})$$

où  $E_x^{exact}$  est l'énergie d'échange exacte calculée à partir de la méthode de Hartree-Fock, les coefficients  $a_0$ ,  $a_x$  et  $a_c$  s'obtiennent de façon empirique par ajustement sur

#### A.4. Approche de Kohn et Sham - Modèle tout électron

des données expérimentales.

Par ailleurs, la fonctionnelle de la densité la plus utilisée en chimie est B3LYP [82–84] et est construite de la manière suivante :

$$E_{xc}^{B3LYP} = a E_x^{HF} + (1-a) E_x^{LDA} + b E_x^B + c E_c^{LYP} + (1-c) E_c^{LDA}, \quad (\text{A.82})$$

dans laquelle  $E_c^{LYP}$  est le fonctionnelle de corrélation GGA proposée par Lee, Yang et Parr, avec :  $a = 0,20$  ;  $b = 0,72$  et  $c = 0,81$  [84].

##### A.4.1.4 Résolution des équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham sont des équations intégro-différentielles non linéaires. Cette non linéarité vient du fait que le potentiel effectif  $\widehat{v}_{eff}(\vec{r})$  et les fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi_i^{KS}(\vec{r})$  de KS recherchées (A.63) sont interdépendantes (fig. -A.5-) :

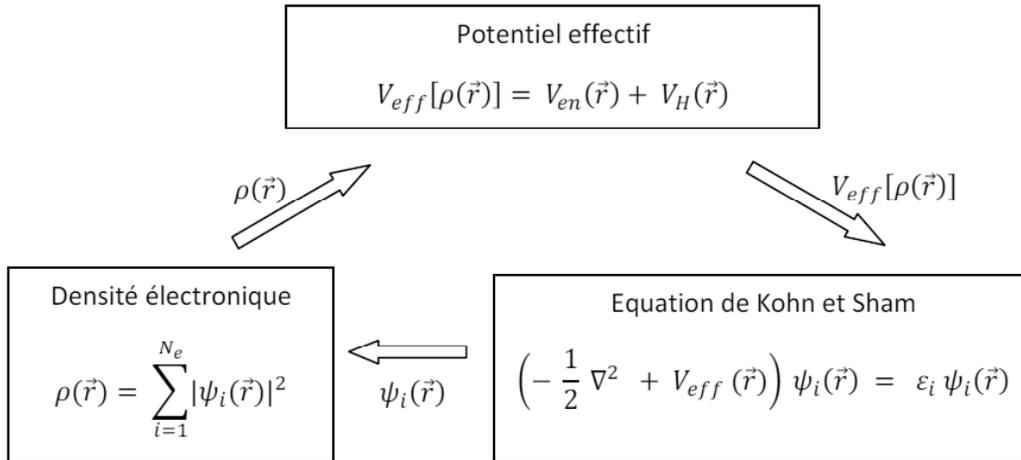


FIG. A.5 – Illustration de l’inter-dépendance (indiquée par les flèches) des trois équations de Kohn et Sham.

Aussi, ce problème est résolu en utilisant les méthodes auto-cohérentes en procédant comme suit (Fig. -A.6-) :

1. nous commençons par effectuer un choix adéquat d’une densité électronique d’essai  $\rho_{in}^{es}(\vec{r})$  (densité électronique des atomes isolés par exemple) affectée à  $\rho_{in} : \rho_{in}(\vec{r}) \leftarrow \rho_{in}^{es}(\vec{r})$

2. incrémentation des itérations ( $n \leftarrow n+1$ ),
3.  $\rho_{in}^{(n)}(\vec{r})$  permet d'effectuer le calcul du potentiel effectif  $\widehat{v}_{eff}^{(n)}$  (A.83) :

$$\widehat{v}_{eff}^{(n)}[\rho(\vec{r}_i)] = \widehat{v}_{ext}(\vec{r}_i) + \int \frac{\rho^{(n)}(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d^3\vec{r}_j + \widehat{v}_{xc}[\rho(\vec{r}_i)] \quad (\text{A.83})$$

suite à celui des potentiels de Hartree  $\widehat{v}_H$  (A.65) et d'échange-corrélation  $\widehat{v}_{xc}$  (A.84),

4. ensuite, l'utilisation de ce dernier permet la résolution des  $N_e$  équations de Kohn et Sham (A.63) :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \widehat{v}_{eff}^{(n)}(\vec{r}_i) \right\} \psi_i^{KS,(n)}(\vec{r}_i) = \varepsilon_i^{(n)} \psi_i^{KS,(n)}(\vec{r}_i) \quad i=1 \text{ à } N_e \quad (\text{A.84})$$

qui, à leur tour, fournissent les valeurs propres  $\varepsilon_i$  ainsi que les fonctions propres (fonctions d'onde de Kohn et Sham)  $\psi_i^{KS,(n)}(\vec{r})$ ,

5. ces fonctions d'onde  $\psi_i^{KS,(n)}(\vec{r})$  vont servir au calcul d'une nouvelle densité électronique :

$$\rho_{out}^{(n)}(\vec{r}_i) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i^{KS,(n)}(\vec{r}_i)|^2 \quad (\text{A.85})$$

6. contrôler la convergence des calculs : la différence entre les solutions d'entrée  $\rho_{in}^{(n)}$  (et/ou  $\varepsilon_{in}^{(n)}$ ) et celles de sortie  $\rho_{out}^{(n)}$  (et/ou  $\varepsilon_{out}^{(n)}$ ) est plus petite qu'une quantité infinitésimale préalablement choisie. Dans le cas positif, fin des calculs.
7. Dans le cas contraire, chaque nouvelle entrée est calculée en s'appuyant sur l'expression suivante

$$\rho_{in}^{(n+1)}(\vec{r}) = \alpha \rho_{in}^{(n)}(\vec{r}) + (1 - \alpha) \rho_{out}^{(n)}(\vec{r}) \quad (\text{A.86})$$

où  $\alpha$ , facteur de mélange, est un paramètre réel, préalablement choisi dans l'intervalle compris entre zéro (0) et un (1) et "n" indique le nombre d'itérations effectuées. Aller à l'étape (2)

### **A.4.2 Equations de Roothan-Hall - Approximations L.C.A.O. dans les approches Hartree-Fock et D.F.T.**

La base sur laquelle seront projetées les fonctions d'onde moléculaire est constituée d'orbitales atomiques (approximation L.C.A.O). Pour ce faire, il est possible de

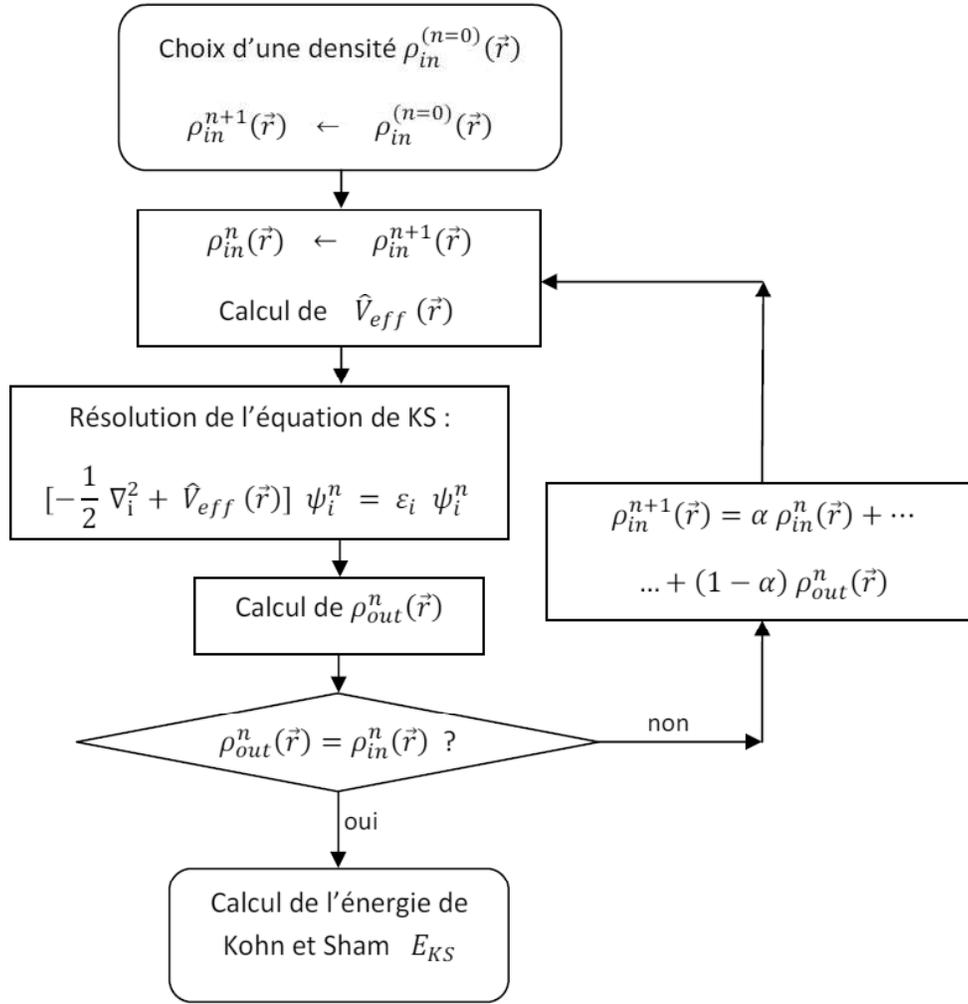


FIG. A.6 – Algorithme décrivant la méthode auto-cohérente ou S.C.F. de résolution des équations de Kohn et Sham.

transformer les équations Restricted Hartree-Fock [56] ou celles de Kohn et Sham en une équation matricielle (ou équation de Roothan) [8]. Cette dernière s'obtient en substituant d'abord la relation (annexe B) :

$$\psi_i = \sum_{l=1}^K C_{il} \varphi_l \text{ avec } i=1, \dots, M \quad (\text{A.87})$$

dans les équations de Hartree-Fock (A.37) ou de Kohn et Sham (A.63) :

$$\sum_{l=1}^K C_{il} \hat{F} \varphi_l(\vec{r}) = \varepsilon_i \sum_{j=1}^K C_{ij} \varphi_j(\vec{r}). \quad (\text{A.88})$$

Nous multiplions ensuite la relation (A.88) à gauche par  $\varphi_k$  et enfin, après intégration nous obtenons la relation (A.89) :

$$\sum_{l=1}^K [F_{kl} - \varepsilon_i S_{kl}] C_{il} = 0 \quad i=1,\dots,M, \quad (\text{A.89})$$

dans laquelle :

- les coefficients  $C_{il}$  (pour  $i = 1, \dots, M$  et  $l = 1, \dots, K$ ) sont les éléments de la matrice des coefficients<sup>31</sup> qui doivent être optimisés. Cependant, dans l'équation (A.89), les coefficients  $C_{il}$  constitue, pour un "i" donné, une ligne de la matrice  $\overline{\overline{C}}$  des coefficients, donc un vecteur,
- la matrice  $\overline{\overline{\varepsilon}}$  des énergies est diagonale et les éléments diagonaux (énergies orbitales) sont notés  $\varepsilon_i = \varepsilon_{ii}$  ( $i = 1, \dots, M$ ),
- la matrice de recouvrement  $\overline{\overline{S}}$  est définie par ses éléments :

$$S_{kl} = \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = \int d^3 \vec{r} \varphi_k^*(\vec{r}) \varphi_l(\vec{r}) \quad \text{pour } k=1,\dots,K \text{ et } l=1,\dots,K, \quad (\text{A.90})$$

où  $K$  indique le nombre de fonctions de base.

- la matrice  $\overline{\overline{F}}$ , relatif à l'opérateur de Fock (approximation H.F.) ou à l'opérateur de Kohn et Sham (approche D.F.T.) dont les éléments sont :

$$F_{kl} = \langle \varphi_k | \widehat{F} | \varphi_l \rangle = \int d^3 \vec{r} \varphi_k^*(\vec{r}) \widehat{F} \varphi_l(\vec{r}) \quad k=1,\dots,K \text{ et } l=1,\dots,K \quad (\text{A.91})$$

Cependant, les électrons, étant des fermions (spin = 1/2) indiscernables, doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde est alors développée sous la forme d'un déterminant de Slater sur une base composée d'orbitales monoélectroniques  $\psi_i^{KS}(\vec{r})$  à l'état fondamental (approximation orbitale).

Nous notons que ces orbitales monoélectroniques  $\psi_i^{KS}(\vec{r})$  permettent d'accéder d'une part à la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en principe égale à celle de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  et d'autre part à l'énergie totale du système.

### A.4.3 Trou d'échange-corrélation - MDR 2

La densité électronique à deux particules ainsi que les notions relatives aux trous de Fermi et de Coulomb se basent sur la matrice densité dans l'espace de configura-

---

<sup>31</sup>Il y a en fait une infinité de niveaux d'énergie. Cependant, nous ne nous intéressons qu'aux M niveaux de l'état fondamental (états de plus basses énergies occupés par des électrons).

tion à  $p$  particules (Annexe A). La densité de paire (MDR2)<sup>32</sup>, obtenue pour  $p = 2$ , pour  $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1$  et  $\vec{r}'_2 = \vec{r}_2$ , est définie par  $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ . Elle représente la probabilité de trouver deux électrons (1) et (2), de spins  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  quelconques, dans  $d^3\vec{r}_1$  et  $d^3\vec{r}_2$  respectivement centrés sur  $\vec{r}_1$  et sur  $\vec{r}_2$ . Comme les électrons sont des fermions (spin= 1/2), la probabilité de trouver l'un d'entre eux est fortement liée à la position de l'autre : leurs mouvements sont donc corrélés. Outre cela, la nature fermionique des électrons empêche ceux de même spin de s'approcher (corrélacion d'échange ou de Fermi). Par ailleurs, ceux de spins opposés subissent l'interaction coulombienne (corrélacion de Coulomb). La conjugaison de ces deux types de corrélacion est traduite par la densité de paire donnée par :

$$\begin{aligned} \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \gamma_2(\vec{X}_1, \vec{X}_2; \vec{X}_1, \vec{X}_2) = \rho_1(\vec{r}_1) [\rho_2(\vec{r}_2) + h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] = \dots \\ &\dots = \rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2) [1 + f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)], \end{aligned} \quad (\text{A.92})$$

qui est une expression constituée de deux termes. Le premier d'entre eux représente la densité probabilité incondicionnelle  $\rho_1(\vec{r}_1) \rho_1(\vec{r}_2)$  de trouver simultanément la particule (1) dans  $d^3\vec{r}_1$  centrée en  $\vec{r}_1$  et la particule (2) dans  $d^3\vec{r}_2$  centrée en  $\vec{r}_2$  (en l'absence de corrélacion). Elle traduit par ailleurs la répulsion coulombienne classique. Le second terme, quant à lui, contient tous les effets non classiques, qui représentent le terme correctif (toujours négatif) décrit par la densité probabilité conditionnelle  $\rho_1(\vec{r}_1) h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  et telle que le trou d'échange-corrélacion  $h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , s'intègre à moins un électron :

$$\int h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_2 = \int \rho_2(\vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_2 = -1, \quad (\text{A.93})$$

et qui se nomme règle de somme. Dans la relation (A.93), la fonction  $f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  est la fonction de corrélacion de paires qui tient compte tant de la corrélacion de Fermi que de celle de Coulomb dans l'interaction entre deux électrons. Le trou d'échange-corrélacion, quant à lui, homogène à une densité de charge et opposée à celle de l'électron, représente physiquement la diminution de densité électronique en  $\vec{r}_2$  due à la seule présence d'un électron en  $\vec{r}_1$ . Par ailleurs, le trou de Fermi est l'endroit où deux électrons de même spin sont interdits ; il représente l'échange et s'intègre à -1 :

---

<sup>32</sup>Acronyme de Matrice densité réduite à deux (2) particules

$$\int h_x \rho(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 = -1. \quad (\text{A.94})$$

Le trou de Coulomb correspond au point de rebroussement de deux électrons ; il représente la corrélation :

$$\int h_c \rho(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_2 = 0. \quad (\text{A.95})$$

Le trou d'échange-corrélation prend en compte les trois effets d'échange-corrélation, à savoir les corrélations de Fermi, de Coulomb et de self-interaction. Le premier effet, lié à la corrélation d'échange (ou trou de Fermi), est de nature quantique car elle est due à l'antisymétrie de la fonction d'onde totale  $\Psi$  qui interdit à deux électrons de même spin d'occuper la même orbitale. Ils ont donc une probabilité nulle d'être au même endroit et doit donc avoir une densité de paire nulle ( $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$ ). Elle s'interpète en outre comme une sorte de répulsion de Fermi et ne dépend pas de la charge de l'électron. Contrairement à l'effet d'échange, la corrélation de Coulomb due à la charge de l'électron, interaction en  $r_{ij}^{-1}$ , est indépendante du spin. Le troisième et dernier effet est relatif à la self-interaction due au fait que les particules sont supposées indépendantes et auxquelles sont associées des spin-orbitales orthonormales. Cette self-interaction se doit d'aboutir en principe à un meilleur comptage des paires d'électrons.

#### A.4.4 **Implantation de la D.F.T.**

Nous allons décrire succinctement les principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (L.D.A.) pour les calculs des molécules (ou agrégats), de surfaces ou de volumes à partir de l'équation de Schrödinger illustrée par la figure (fig. -A.7),

Les choix de l'implantation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation et sans oublier la nature de l'ensemble de bases et du potentiel (pseudo-potentiels). En effet, quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques [86] :

- pour les éléments légers dont le numéro atomique inférieur à 53, l'énergie cinétique peut être traitée de façon non relativiste. Une formulation relativiste de l'énergie améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds,
- Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie,

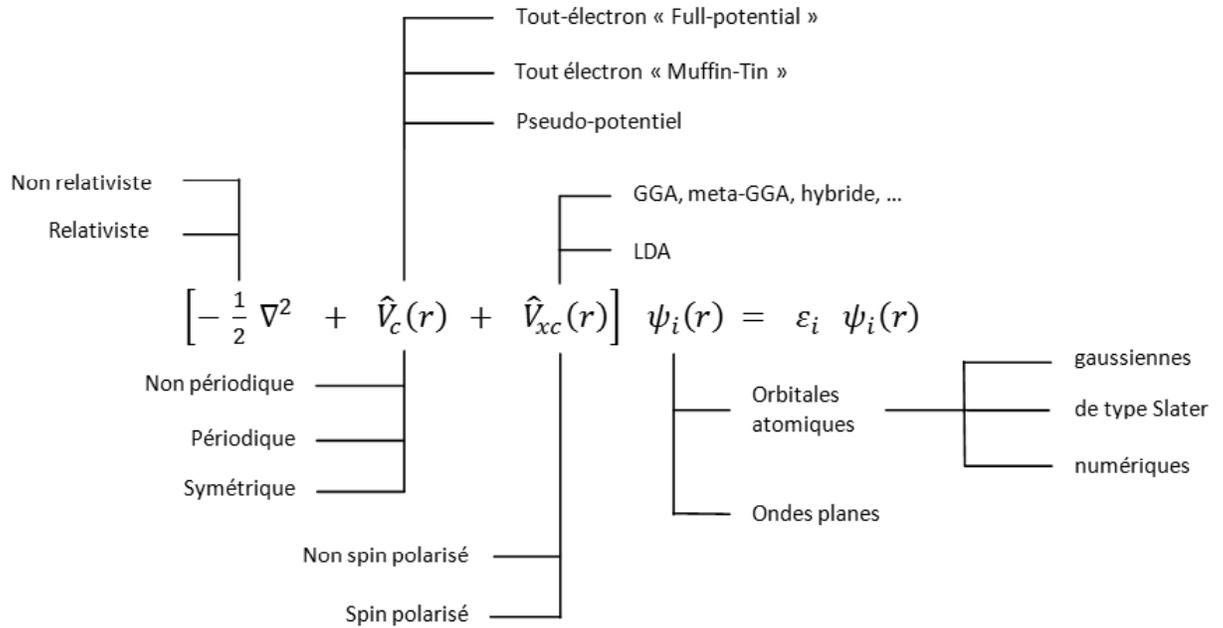


FIG. A.7 – Méthodes auto-cohérentes de résolution des équations de Kohn et Sham.

- Les bases d’orbitales localisées ou orbitales atomiques (de type numériques, de type S.T.O. ou de type G.T.O.) peuvent être utilisées tant pour les systèmes non périodiques (molécules, agrégats) que pour les systèmes périodiques. Les bases d’ondes planes, quant à elles, sont utilisées pour traiter les réseaux cristallins (ou périodiques).
- Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base. A titre d’exemple, une base d’ondes planes pure n’a de signification que dans le cadre de l’utilisation d’un pseudopotentiel.

## **Deuxième partie**

### **Annexe-II**

# Annexe A

## Matrice densité réduite de paires - MDR2

Nous nous intéressons, dans ce qui suit, à la notion de la matrice densité, outil nécessaire à l'introduction de la densité électronique ainsi qu'aux notions relatives aux trous de Fermi et de Coulomb. Cette matrice densité dans l'espace de configuration à "p" particules est donnée par :

$$\begin{aligned} \gamma_p \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_p; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2, \dots, \vec{X}'_p \right) = \dots \\ \dots = C_N^p \int \gamma_{N_e} \left( \vec{X}_1, \dots, \vec{X}_p, \vec{X}_{p+1}, \dots, \vec{X}_{N_e}; \vec{X}'_1, \dots, \vec{X}'_p, \vec{X}_{p+1}, \dots, \vec{X}_{N_e} \right) \dots \\ \dots d^3 \vec{X}_{p+1} \dots d^3 \vec{X}_{N_e} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

dans laquelle l'intégration par rapport à le variable  $\vec{X}_i$ <sup>1</sup> s'effectue en séparant les variables spatiales  $\vec{r}_i$  et celles relatives au spin  $\sigma_i$  :

$$\int d^3 \vec{X}_i = \int d\sigma_i \int d^3 \vec{r}_i = \sum_{\sigma_i} \int d^3 \vec{r}_i \quad (\text{A.2})$$

Dans la relation (A.2),  $\gamma_{N_e}$  est la matrice densité dans l'espace de configuration à  $N_e$  particules :

$$\gamma_{N_e} \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_{N_e}; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2, \dots, \vec{X}'_{N_e} \right) = \dots$$

---

<sup>1</sup>  $\int \alpha(\sigma) \alpha^*(\sigma) d\sigma = \int \beta(\sigma) \beta^*(\sigma) d\sigma = 1$ ;  $\int \alpha(\sigma) \beta^*(\sigma) d\sigma = \int \beta(\sigma) \alpha^*(\sigma) d\sigma = 0$

$$\dots = \Psi \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_{N_e} \right) \Psi^* \left( \vec{X}'_1, \vec{X}'_2, \dots, \vec{X}'_{N_e} \right) \quad (\text{A.3})$$

où  $C_{N_e}^p$  est le terme du binôme de Newton, égal à  $\frac{N_e!}{p!(N_e-p)!}$  qui établit le décompte des combinaisons de  $N_e$  particules prises par paquets de " $p$ ". Par ailleurs, il est possible de déduire de la relation (A.1) la densité réduite à deux particules (MDR2 pour  $p = 2$ ), donnée par :

$$\gamma_2 \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2 \right) = C_{N_e}^2 \int \gamma_{N_e} \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3, \dots, \vec{X}_{N_e}; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2, \vec{X}_3, \dots, \vec{X}_{N_e} \right) \dots d^3 \vec{X}_3 \dots d^3 \vec{X}_{N_e} \quad (\text{A.4})$$

Nous notons que la matrice densité de paires (MDR2) présente la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde  $\Psi \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_{N_e} \right)$ . En effet, si nous interchangeons  $X_1$  et  $X_2$  ou  $X'_1$  et  $X'_2$ , elle est traduite par les relations ci-dessous :

$$\gamma_2 \left( \vec{X}_2, \vec{X}_1; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2 \right) = -\gamma_2 \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2 \right) \quad (\text{A.5})$$

$$\gamma_2 \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2; \vec{X}'_2, \vec{X}'_1 \right) = -\gamma_2 \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2; \vec{X}'_1, \vec{X}'_2 \right) \quad (\text{A.6})$$

Outre cela, l'identification de  $\vec{X}'_1$  à  $\vec{X}_1$  et de  $\vec{X}'_2$  à  $\vec{X}_2$  mène vers la densité de paires :

$$\rho_2 \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2 \right) = 2 \gamma_2 \left( \vec{X}_1, \vec{X}_2; \vec{X}_1, \vec{X}_2 \right) \quad (\text{A.7})$$

Par ailleurs, l'identification de  $\vec{X}_2$  à  $\vec{X}_1$  permet d'aboutir à la relation :

$$\rho_2 \left( \vec{X}_1, \vec{X}_1 \right) = -\rho_2 \left( \vec{X}_1, \vec{X}_1 \right) = 0 \quad (\text{A.8})$$

qui signifie que la probabilité de trouver deux électrons, de même spin, au même endroit est nulle. Ceci implique que les mouvements des électrons, de même spin, sont corrélés. Cet effet, purement quantique, découle directement du principe d'exclusion de Pauli et est connu comme étant la corrélation d'échange ou de Fermi.

Par ailleurs, la restriction de la matrice densité réduite MDR2 à sa partie diagonale ( $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1, \vec{r}'_2 = \vec{r}_2$ ) donne :

---


$$\gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \dots$$

$$\dots = N_e(N_e - 1) \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{X}_3, \dots, \vec{X}_{N_e})|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 d^3\vec{X}_3 \dots d^3\vec{X}_{N_e} = \dots$$

$$\dots = \rho_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho_2^{\beta\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho_2^{\beta\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{A.9})$$

et de plus représente la probabilité de trouver une paire d'électrons (1) et (2) respectivement dans l'élément de volume  $d^3\vec{r}_1$  centré en  $\vec{r}_1$  et dans l'élément de volume  $d^3\vec{r}_2$  centré en  $\vec{r}_2$ . De plus,  $\rho_2^{\sigma_1\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  représente la probabilité de trouver simultanément un électron de spin  $\sigma_1$  en  $\vec{r}_1$  et un autre de spin  $\sigma_2$  en  $\vec{r}_2$ .

Toutefois, l'intégration de la relation (A.9) par rapport aux variables  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  donne :

$$\int \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 = N_e(N_e - 1) \quad (\text{A.10})$$

# Annexe B

## Bases de projection

Afin d'élaborer un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde. Il est préférable que les fonctions de cette base soient mathématiquement simples, ce qui permet de faciliter le développement théorique ainsi que le travail analytique. La meilleure approche consiste donc à choisir des fonctions de base adaptées au problème en question.

Dans les approches Hartree-Fock et D.F.T., la résolution analytique des équations monoélectroniques, décrivant la structure électronique de systèmes quantiques, requiert la construction d'orbitales moléculaires en utilisant la combinaison linéaire d'orbitales atomiques. C'est l'approximation L.C.A.O.<sup>1</sup> qui consiste à choisir un jeu fini d'orbitales atomiques, notées  $\varphi_i(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$  qui vont constituer une base sur laquelle seront développées (projetées) les orbitales moléculaires, notées  $\psi_i(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$ . Le choix, tant en nombre qu'en qualité, de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il influence autant la précision des résultats obtenues que les temps de calculs.

Ceci étant, nous distinguons plusieurs dimensions de bases d'orbitales atomiques, à savoir i) les bases minimales, ii) les bases étendues, iii) et les bases de valence. Dans les bases minimales, nous ne prenons en compte que les orbitales atomiques qui sont effectivement occupées à l'état fondamental de l'atome en y ajoutant toutefois des orbitales inoccupées de la couche de valence. Chaque orbitale est alors décrite par une seule fonction. Les bases étendues, quant à elles, sont construites à partir de la base minimale à laquelle sont ajoutées un certain nombre d'orbitales excitées des différents atomes. Ces dernières, situées au-delà de la couche de valence, sont appelées orbitales de polarisation. Ceci dit, chaque orbitale est décrite par au moins deux fonctions. Enfin, les bases de valence ne comprennent que les orbitales de la couche de valence de

---

<sup>1</sup>Acronyme de Linear Combination of Atomic Orbital

chaque atome et sont décrites en général par une seule fonction de base par orbitale. Les électrons des couches internes (ou électrons de cœur) ne sont pas décrits explicitement dans ce type de base : un potentiel (le pseudo-potentiel) reproduit cependant leurs effets.

Dans cette optique, Roothaan a démontré que les équations monoélectroniques de Fock (approche H.F.) et celles de Kohn et Sham (approche D.F.T.), peuvent être transformées en un système d'équations algébrique pouvant être résolu en utilisant les techniques de résolution des équations aux valeurs propres. Pour ce faire, nous développons  $\psi_i$  dans une base finie de  $K$  fonctions  $\{\varphi_j\}$  :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^K C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad i=1, \dots, M \quad (\text{B.1})$$

dans laquelle  $\psi_i(\vec{r})$ ,  $\varphi_j(\vec{r})$  représentent respectivement l'orbitale moléculaire et l'orbitale atomique servant de fonction de base de projection. Nous notons que ces fonctions ainsi que les coefficients  $C_{ij}$  dépendent paramétriquement des positions  $\{\vec{R}\}$  des noyaux atomiques. Il y a quatre types de fonctions de base (nommées également orbitales atomiques) communément utilisées pour les calculs de structure électronique :

- les orbitales de type Slater (ou STO de l'anglais Slater Type orbital),
- les orbitales de type Gaussienne (ou GTO de l'anglais Gaussian Type orbital),
- les fonctions de base numérique,
- les ondes planes.

En physique, l'emploi d'ondes planes est largement favorisé, tandis qu'en chimie quantique, nous avons pour tradition l'utilisation de fonctions d'onde localisées, comme fonctions de base. Ceci étant, du point de vue mathématique, de nombreuses fonctions peuvent être choisies pour décrire les orbitales atomiques. Pour ce faire, les fonctions les plus souvent utilisées sont les fonctions les orbitales du type Slater (STO) données soit en coordonnées sphérique, par la relation (B.2) :

$$\varphi_{\zeta,n,l,m}(\vec{r}) = \varphi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_l^m(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (\text{B.2})$$

soit en coordonnées cartésiennes (B.3) :

$$\varphi_{\zeta,n,l,m}(\vec{r}) = \varphi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_l^m(\theta, \varphi) x^n y^l z^m \exp(-\zeta r) \quad (\text{B.3})$$

où  $N$  est la constante de normalisation,  $\zeta$  est l'exposant de l'orbitale et  $(n, l, m)$  représentent respectivement les nombres quantiques principal, orbitale et magnétique.

Par ailleurs, dans les relations (B.3) et (B.2)  $Y_l^m(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$  représente une fonction harmonique sphérique exprimée par (B.4) :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \left( \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right)^{\frac{1}{2}} P_m^l(\cos\theta) \exp(im\varphi) \quad (\text{B.4})$$

dans laquelle :

$$P_m^l(x) = \frac{1}{2^l l!} (x^2 - 1)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l \quad (\text{B.5})$$

est un polynôme de Legendre associé. Cependant, bien que les fonctions de Slater décrivent de façon satisfaisante la densité électronique, le calcul des intégrales à deux centres (voire à plusieurs centres) s'avère délicate et coûteuse en temps de calcul. Dans l'approche des fonctions localisées, un choix est à faire entre deux paramètres non conciliables :

1. le premier paramètre est en relation avec l'optimisation de la forme spatiale des fonctions d'onde qui doit permettre l'obtention des résultats avec une bonne précision, tout en limitant pour autant le nombre de fonction de base,
2. l'aspect pratique du calcul des éléments de matrice du hamiltonien et ceux de la matrice de recouvrement.

Aussi, pour les systèmes poly-atomiques, nous associons à chaque STO une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes, notée *STO-nG*, dans lesquelles chaque gaussiennes est exprimée soit en coordonnées cartésiennes par (B.6) :

$$\varphi_{L,\zeta}(\vec{r}) = \varphi_{L,\zeta}(x, y, z) = N Y_{l,m}(\hat{r}) x^n y^l z^m \exp(-\zeta r^2) \quad (\text{B.6})$$

soit exprimées en coordonnées sphériques par (B.7) :

$$\varphi_{L,\zeta}(\vec{r}) = \varphi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} \exp(-\zeta r^2) \quad (\text{B.7})$$

Dans les relations (B.3) et (B.6),  $L = n + l + m$  permet de classer ces fonctions par symétrie <sup>2</sup>.

Par ailleurs, pour les orbitales gaussiennes (B.6, B.7), le calcul des intégrales bi-électroniques à plusieurs centres est relativement plus aisé. Néanmoins, ces fonctions ne représentent pas une bonne approximation par rapport aux vraies fonctions d'onde. En effet, elles ne sont pas correctes qualitativement à courtes distances car elles ont

<sup>2</sup>C'est ainsi que pour nous avons i) pour  $L = 0$  a une fonction sphérique du type "1s", ii) pour  $L = 1$  trois fonctions du type "p", iii) pour  $L = 2$  une fonction sphérique du type "2s" ainsi que les cinq fonctions du type "d", etc....

un mauvais comportement à l'origine (leurs dérivées sont nulles en  $r = 0$ ) et à longues distances car elles y décroissent plus vite (fig -B.1-).

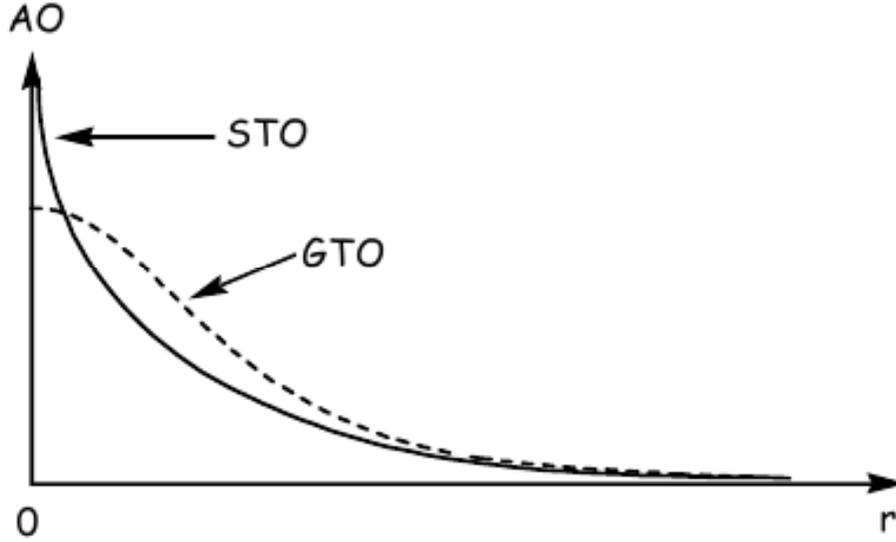


FIG. B.1 – Comparaison des évolutions entre orbitales STO et GTO, en champ proche ( $r \rightarrow 0$ ) et en champ lointain ( $r \rightarrow \infty$ ).

C'est pourquoi plusieurs gaussiennes sont nécessaires (les *STO-3G* sont les plus communes) pour simuler une seule fonction du type Slater. Ces gaussiennes sont centrées sur le même noyau et regroupées ensemble pour former des gaussiennes dites contractées :

$$\varphi_{GC}(\vec{r}) = \sum_{L=1}^A d_{L,GC} \varphi_{L,\alpha} \quad (\text{B.8})$$

$$\varphi_i^{GC}(\vec{r} - \vec{R}_I) = P(\vec{r} - \vec{R}_I) \sum_j d_{ij}^{GC} g_{p,j}(\zeta_{ij}, |\vec{r} - \vec{R}_I|) \quad (\text{B.9})$$

dans laquelle :

- $d_{ij}^{GC}$  sont optimisés de façon à approcher au mieux, l'orbitale du type STO  $\varphi_{\zeta,n,l,m}(\vec{r})$  (soit B.2, soit B.3), par la gaussienne contractée (B.9),
- $g_p(\zeta, r)$  est une gaussienne primitive donnée par  $g_p(\zeta, r) = \exp(-\zeta r^2)$ ,
- $P(r)$  est un polynôme donné, soit en coordonnées cartésiennes par  $P(r) = Nx^n y^m z^l$  (B.6) soit en coordonnées sphériques par  $P(r) = Nr^{2n-2-l}$  (B.7).

# Annexe C

## Pseudo-potentiels atomiques

Les pseudo-potentiels atomiques se basent sur la linéarité de la densité électronique :  $\rho(\vec{r}) = \rho_c(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r})$

Les équations de Kohn et Sham des électrons de valence sont exprimées par :

$$\left\{ \hat{T} + \hat{V}(\vec{r}, \vec{r}') + \hat{V}_H(\rho_v) + \hat{V}_{xc}(\rho_v) \right\} \psi_l^v(\vec{r}) = \varepsilon_l \psi_l^v(\vec{r}) \quad (\text{C.1})$$

dans laquelle  $\hat{T} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ ,  $\hat{V}(\vec{r}, \vec{r}')$ ,  $\hat{V}_H(\rho_v)$  et  $\hat{V}_{xc}(\rho_v)$  représentent respectivement l'opérateur énergie cinétique des électrons de valence, l'opérateur pseudo-potential (à choisir de telle sorte les principales propriétés des atomes soient reproduites), les opérateurs potentiels de Hartree et d'échange-corrélation.

La détermination des pseudo-potentiels atomiques commence par un calcul tout électron (All Electron : AE) des états atomiques, caractérisés par les valeurs propres  $\varepsilon_{nl}$  et fonctions propres  $\psi_{nl}^{AE}(\rho_v)$ . Comme nous ne nous intéressons qu'aux électrons de valence, nous omettons le nombre quantique "n" pour ne laisser dans les notations que le moment magnétique "l". La pseudisation consiste à remplacer, dans les futurs calculs,  $\psi_l^v(\vec{r}) = \psi_l^{AE}(\vec{r})$  par  $\psi_l(r)$  qui est une fonction propre de la relation (C.2) :

$$\left\{ \hat{T} + \hat{V}_l(r) \right\} \psi_l(r) = \varepsilon_l \psi_l(r) \quad (\text{C.2})$$

dans laquelle  $\psi_l(r)$  est défini par :

$$\psi_l(r) = \begin{cases} \psi_l^{AE}(r) & \text{si } r > r_{c,l} \\ \psi_l^{PP}(r) & \text{si } r < r_{c,l} \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Ensuite, nous calculons le pseudo-potential de l'ion (ou ionique)<sup>1</sup> en désécrantant

---

<sup>1</sup>Le pseudo-potential de ionique est le potential créé par l'ensemble constitué par le noyau et les électrons dits de cœur.

le potentiel effectif  $V_l(r)$  :

$$V_l^{PP}(r) = V_l(r) - V_H(\rho_v^{PP}) - V_{xc}(\rho_v^{PP}) \quad (\text{C.4})$$

Nous notons que ce pseudo-potentiel dépend des fonctions d'onde des états de valence. Les pseudo-potentiels semi-locaux s'expriment par :

$$V^{PP}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_l V_l^{PP}(\vec{r}) |Y_{lm}(\hat{r})\rangle \langle Y_{lm}(\hat{r}')| \quad (\text{C.5})$$

dans laquelle  $\hat{r}$  représente le couple  $(\theta, \varphi)$  qui indique le direction d'observation et  $Y_{lm}(\hat{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$  sont des harmoniques sphériques. Par ailleurs, s'il y a plus d'un état de valence par moment angulaire, cette procédure doit être légèrement adaptée. Cependant, la procédure décrite ci-dessus génère un pseudo-potentiel par moment angulaire pour chaque état de référence.

Dans la construction des pseudo-potentiels à norme conservée, développés par Hamann-Schlüter-Chiang [87], nous imposons les conditions suivantes :

1. les valeurs propres réelles (ou all electron : AE)  $\epsilon_l^{AE}$  et les pseudo-valeurs propres  $\epsilon_l^{PP}$  doivent être identiques :  $\epsilon_l^{AE} = \epsilon_l^{PP}$
2. les fonctions d'onde réelles et les pseudo-fonctions d'onde atomiques sont identiques au-delà d'un certain rayon  $r_{c,l}$ , convenablement choisi :  $\psi_l^{PP}(r) = \psi_l^{AE}(r)$  pour  $r > r_{c,l}$

Dans l'approche de Troullier-Martins [19], la partie radiale  $\psi_l^{PP}(r)$  de la pseudo-fonction d'onde  $\psi_l^{PP}(r)$  est mise sous la forme suivant :

$$\psi_l^{PP}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad (\text{C.6})$$

dans laquelle  $p(r)$  est un polynôme de douzième degré, de degré paire  $p(r) = \sum_{n=0}^6 c_n r^{2n}$ . Les coefficients  $c_n$  du polynôme  $p(r)$  en imposant les conditions suivantes :

1. conservation de la norme :

$$\int_0^{r_{c,l}} r^2 |\psi_l^{PP}(r)|^2 dr = \int_0^{r_{c,l}} r^2 |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (\text{C.7})$$

2. afin d'assurer à la pseudo-fonction d'onde  $\psi_l^{PP}(r)$  d'être le plus régulière et la plus lisse possible, ses cinq premières dérivées et celles de la fonction d'onde réelle doivent être identiques en  $r = r_{c,l}$  ( $m=0 \dots 4$ ) :

$$\frac{d^m \psi_l^{PP}(r)}{dr^m} = \frac{d^m \psi_l^{AE}(r)}{dr^m} \quad (\text{C.8})$$

3. la première de la pseudo-fonction d'onde  $\psi_l^{PP}(r)$  est nulle en  $r=0$  :  $\frac{d\psi_l^{PP}(r)}{dr} = 0$

Le pseudo-potentiel, défini en  $r$  et  $r'$  :

$$V^{PP}(r, r') = \sum_{l=0}^{\infty} V_l^{PP}(r) |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| \quad (C.9)$$

peut être séparé en une partie locale et une autre non-locale à condition d'admettre qu'au delà d'une valeur  $l_{max}$  tous les pseudo-potentiels sont égaux à un potentiel local  $V_{loc}^{PP}$  :

$$\begin{aligned} V^{PP}(r, r') &= \sum_{l=0}^{l_{max}} V_l^{PP}(r) |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| + \sum_{l=l_{max}+1}^{\infty} V_{loc}^{PP}(r) |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| \\ &= \sum_{l=0}^{l_{max}} (V_l^{PP}(r) - V_{loc}^{PP}(r)) |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| + \sum_{l=0}^{\infty} V_{loc}^{PP}(r) |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| \\ &= \sum_{l=0}^{l_{max}} (V_l^{PP}(r) - V_{loc}^{PP}(r)) |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| + V_{loc}^{PP}(r) \end{aligned} \quad (C.10)$$

Enfin, en définissant par  $\delta V_l^{PP}(r) = V_l^{PP}(r) - V_{loc}^{PP}(r)$  la forme du pseudo-potentiel  $V^{PP}(r, r')$  est :

$$V^{PP}(r, r') = V_{loc}^{PP}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \delta V_l^{PP}(r) |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| \quad (C.11)$$

dans laquelle  $V_{loc}^{PP}(r)$  est la partie locale,  $\delta V_l^{PP}(r)$  est au contraire la partie non-locale du pseudo-potentiel.

# Annexe D

## Les pseudo-potentiels de Troullier-Martins

N. Troullier et J.L. Martins [19] ont proposé une paramétrisation pour des pseudo-potentiels à normes conservées. Pour ce faire, ils prolongent la pseudo-fonction d'onde à l'intérieur de la région du cœur par une fonction analytique qui a un comportement en " $r^l$ " pour les petites valeurs de  $r$  et qui de plus ne possède pas de nœuds :

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & r \geq r_{cl} \\ r^l \exp(p(r)) & r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (D.1)$$

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

- (i) la conservation de la norme à l'intérieur du rayon de coupure donne la relation suivante :

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

- (ii)-(iv) la continuité de la pseudo-fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées en  $r = r_{c,l}$  :

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

$$p(r_{c,l}) = Ln \left\{ \frac{P(r_{c,l})}{r_{c,l}^{l+1}} \right\} \quad (D.3)$$

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

$$p'(r_{c,l}) = \frac{P'(r_{c,l})}{P(r_{c,l})} - \frac{l+1}{r_{c,l}} \quad (\text{D.4})$$

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

$$p'' = p^{(2)} = 2V_{AE}''(r_{c,l}) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{c,l}}p'(r_{c,l}) - [p'(r_{c,l})]^2 \quad (\text{D.5})$$

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

$$p''' = p^{(3)} = 2V_{AE}'(r_{c,l}) + \frac{2(l+1)}{r_{c,l}^2}p'(r_{c,l}) - \frac{2(l+1)}{r_{c,l}}p''(r_{c,l}) - 2p'(r_{c,l})p''(r_{c,l}) \quad (\text{D.6})$$

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

$$p^{(4)} = 2V_{AE}''(r_{c,l}) - \frac{4(l+1)}{r_{c,l}^3}p'(r_{c,l}) + \frac{4(l+1)}{r_{c,l}^2}p''(r_{c,l}) - \dots$$

$$\dots - \frac{2(l+1)}{r_{c,l}^2}p^{(3)}(r_{c,l}) - 2[p''(r_{c,l})]^2 - 2p'(r_{c,l})p^{(3)}(r_{c,l}) \quad (\text{D.7})$$

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

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (\text{D.8})$$

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

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

# **Troisième partie**

## **Annexe-III**

# Annexe A

## Pseudopotentiels - Code de calculs SIESTA

### A.1 Pseudo-potentiels

#### A.1.1 Introduction

Les équations de Kohn et Sham, utilisant la fonctionnelle de la densité, font intervenir pour les systèmes quantiques (molécules, agrégats, ...), tous les électrons de chaque atome. Ceci est coûteux en temps de calculs à mesure qu'augmente la taille du système à étudier. Aussi, nous nous fixons pour objectif principal la réduction du nombre de variable à prendre en compte lors de la résolution du problème. Or un premier pas a été déjà franchi dans l'approximation de Born-Oppenheimer où toutes les variables liées aux noyaux des atomes ont été retirées.

Il est important de remarquer que les électrons de tout système quantique peuvent être classés en deux groupes : les électrons de cœur, chimiquement inertes, et les électrons de valence, qui sont eux les acteurs principaux des réactions chimiques<sup>1</sup>. De cette séparation, nous établissons le modèle suivant : chaque atome est décomposé en un ion, constitué par les électrons de cœur et du noyau, et en électrons de valence. L'effet de chaque ion sur les électrons de valence est remplacé, pour chaque état quantique par un potentiel effectif, le pseudo-potentiel. Ce dernier, moins attractif<sup>2</sup> que celui créé par les seuls noyaux, est sensé reproduire tous les effets des ions. Ledit pseudo-potentiel ne doit pas présenter de singularité en champ proche ( $r \rightarrow 0$ ) tandis qu'il doit repro-

---

<sup>1</sup>Nous définissons le paramètre  $r_c$  comme étant le rayon de la sphère qui délimite les régions de cœur et de valence. Ce paramètre est appelé rayon de coupure ou rayon de cœur.

<sup>2</sup>Le potentiel coulombien produit par chaque noyau est écranté par les électrons de cœur correspondants.

duire, en champ lointain ( $r \rightarrow \infty$ ), les effets du noyau c'est-à-dire décroître en  $(-Z/r)$ . Construits pour une configuration électronique de l'atome isolé, qu'il soit à l'état fondamental ou à l'état excité, nous imposons à ces pseudo-potentiels de conduire, pour tout état de valence à :

1. des valeurs propres identiques à celles des états de valence obtenues dans le cas tout électron<sup>3</sup>,
2. des fonctions propres, appelées pseudo-fonctions d'onde  $\psi_i^{PP}$ , aussi régulières que possibles (sans oscillations) dans la région du cœur ( $r < r_c$ ). Elles doivent de plus être identiques aux fonctions d'onde tout électron (EA) dans la région de valence ( $r > r_c$ ). Le paramètre  $r_c$  est en général choisi au niveau du maximum après le dernier nœud de la fonction d'onde réelle (fig. -A.1-).
3. la pseudo-charge identique à la charge réelle dans la région du cœur ( $r < r_c$ ).
4. l'égalité des dérivées logarithmiques de la pseudo-fonction d'onde  $\psi_i^{PP}(\vec{r})$  et celles de la fonction d'onde tout électron (réelle)  $\psi_i^{AE}(\vec{r})$  dans la région de valence ( $r > r_c$ ) ainsi qu'à leurs dérivées par rapport à leur énergie [72].

Ceci étant, nous imposons aux pseudo-potentiels d'être transférables, autrement dit de donner la meilleure approximation possible du système modélisé, dans différents environnements chimiques. Nous notons que la transférabilité d'un pseudo-potential est très influencée par le choix du rayon de coupure  $r_c$ . En effet, plus le rayon de coupure est proche du premier maximum, après le dernier zéro de la fonction d'onde tout électron (réelle), plus la transférabilité est assurée. Toutefois, si le rayon de coupure est trop petit, le nombre d'électrons de valence augmente et les fonctions d'onde de valence oscillent, ce qui est contraire à l'esprit du pseudo-potential. Le bon choix de  $r_c$  doit tenir compte de deux paramètres contradictoires, l'efficacité<sup>4</sup> et la transférabilité.

Il est possible de construire des pseudo-potentiels sensés prendre en compte la physique des électrons de cœur et en outre permettre une résolution aisée des équations de KS des électrons de valence. Aussi, plusieurs approches ont été envisagées. Parmi celles-ci, nous pouvons citer :

- les pseudo-potentiels à norme conservée, développé d'abord par Hamman et *al.* [94] puis amélioré par Troullier et Martins [40-41] ;
- les pseudo-potentiels ultra-doux (ultrasoft) introduits par Vanderbilt [89] ;
- les pseudo-potentiels dual-space Gaussian, introduits par Gödecker et *al.* [90].

---

<sup>3</sup>Ceci s'écrit également tous électrons, traduit en anglais par "All Electron" (AE).

<sup>4</sup>L'efficacité suppose moins de fonctions de base, autrement dit moins d'électrons.

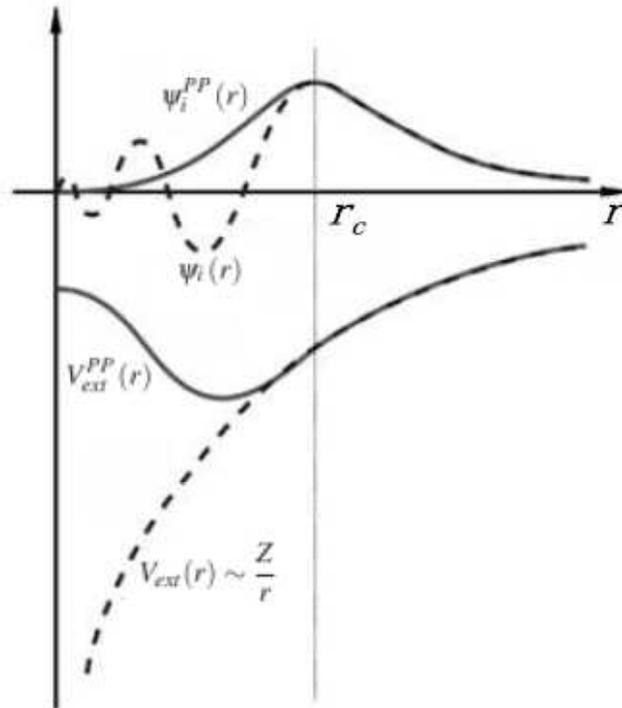


FIG. A.1 – Pseudo-potential  $V_{ext,i}^{PP}$  et pseudo-fonction d'onde  $\psi_i^{PP}(r)$ .

Nous notons que ces deux derniers pseudo-potentiels ne sont citées qu'à titre indicatif. Dans le présent travail, basé sur le code de calculs SIESTA, seul le pseudo-potential à norme conservé, paramétrisé par Troullier et Martins, bénéficie d'une attention toute particulière.

### A.1.2 Construction des pseudo-potentiels : Schéma de Troullier et Martins

Le schéma de construction des pseudo-potentiels a été développé dans le cadre du formalisme de la DFT<sup>5</sup>. Par ailleurs, nous notons que les pseudo-potentiels peuvent être générés sans recourir systématiquement à la D.F.T. : le traitement peut se faire également dans le cadre de l'approche Hartree-Fock.

La construction des pseudo-potentiels d'un atome isolé s'effectue selon les étapes suivantes. La première étape consiste à choisir une configuration correspondant soit à l'état fondamental soit à l'un des états excités. Cependant, avant d'entamer la suite,

<sup>5</sup>approche ab initio, c'est-à-dire qui ne nécessite aucun paramètre ajustable sur des résultats expérimentaux.

## A.1. Pseudo-potentiels

nous rappellons que la fonction d'onde  $\psi_{nlm}(\vec{r}) = \psi_{nL}(\vec{r})$  s'écrit sous la forme d'un produit d'une partie radiale et d'une fonction harmonique sphérique, exprimée par :

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \psi_{nL}(\vec{r}) = \psi_{nL}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_L(\theta, \varphi) = \frac{1}{r} u_{nl}(r) Y_L(\theta, \varphi) \quad (\text{A.1})$$

Une symétrie sphérique est ensuite imposée à toutes les grandeurs, réduisant les fonctions d'onde et le potentiel effectif à leurs parties radiales [91–93]. Ceci dit, le calcul des pseudo-potentiels de l'atome isolé se poursuit par le choix d'un potentiel d'échange-corrélation  $\widehat{v}_{xc}$ . Nous effectuons ensuite un calcul tout électron (de l'anglais all electron (AE)) en résolvant l'équation de Schrödinger portant sur la partie radiale de la fonction d'onde tout électron  $R_{nl}^{AE}(\vec{r})$  :

$$\left[ -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \widehat{v}_l(r) \right] R_{nl}^{AE}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}^{AE}(r)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \widehat{v}_l(r) \right] u_{nl}^{AE}(r) = \varepsilon_{nl} u_{nl}^{AE}(r), \quad (\text{A.2})$$

(ou de Dirac relativiste) qui permet d'accéder à tous les états quantiques ( $nlm = nL$ ), caractérisés par les valeurs propres  $\varepsilon_{nl}^{AE}$  et les fonctions propres  $\psi_{nlm}^{AE} = \psi_{nL}^{AE}$  correspondantes. Dans l'expression (A.2),  $l$  et  $\widehat{v}_l(r)$  représentent le moment angulaire et l'opérateur énergie potentielle monoélectronique exprimé par :

$$\widehat{v}_l(r) = -\frac{Z}{r} + \widehat{v}_H[\rho] + \widehat{v}_{xc}[\rho] = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \widehat{v}_{xc}[\rho], \quad (\text{A.3})$$

dans lequel  $Z$  représente la charge du noyau et  $\rho(r)$  est la densité de charge, obtenue sur tous les états électroniques occupés. Par ailleurs, la partie radiale est sujette aux conditions suivantes :

$$u_{nl}^{AE}(r) \propto r^{l+1} \quad \text{ou} \quad R_{ln}^{AE}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r} \propto r^l \quad \text{quand} \quad r \rightarrow 0,$$

$$u_{nl}^{AE}(r) \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad r \rightarrow \infty. \quad (\text{A.4})$$

De plus, la partie radiale de la fonction d'onde doit être normalisée à l'unité :

$$\int_0^\infty r^2 R_{nl}^{AE}(r) dr = \int_0^\infty |u_{nl}^{AE}(r)|^2 dr = 1. \quad (\text{A.5})$$

Comme nous ne nous intéressons qu'aux électrons de valence, nous omettons vo-

lontainement l'indice  $n$  et nous ne nous référons par la suite qu'au nombre quantique " $l$ ". Aussi, pour toute valeur " $l$ " correspondant à un état de valence, nous calculons un pseudo-potentiel qui requiert plusieurs artifices dans sa génération. En effet, dans la région de valence ( $r > r_{c,l}$ )<sup>6</sup> nous imposons à la pseudo-fonction d'onde  $\psi_l^{PP}(r)$  d'être identique à la fonction d'onde tout électron  $\psi_l^{AE}(r)$ . Ceci garantit à  $\psi_l^{PP}(r)$  d'avoir les mêmes caractéristiques que  $\psi_l^{AE}(r)$ , notamment en termes de liaisons chimiques car ces dernières dépendent fortement des queues (tails) de fonctions d'onde de valence. Dans la région de cœur ( $r < r_{c,l}$ ), nous imposons à  $\psi_l^{PP}(r)$  d'être une pseudo-fonction d'onde sans nœuds, suffisamment régulière et lisse. De plus, nous imposons à la pseudo-charge d'être égale à la charge exacte AE. C'est cette condition qui est appelée critère de conservation de la norme (norm conserving) [94, 95].

Différents schémas de calculs des pseudo-potentiels à norme conservée existent dans la littérature. Nous pouvons citer pour ce faire les approches de D.R. Hamann et *al.* [94, 96], de Kerker [97], A.M. Rappe et *al.* [98] et Troullier-Martins [19]. L'approche de Kerker [97] propose une manière de construire des pseudo-potentiels à norme conservée en mettant la partie radiale  $R_{nl}^{PP}(r)$  sous la forme :

$$R_{nl}^{PP}(r) = r^l \exp[p(r)] \quad \text{pour } r < r_{c,l}, \quad (\text{A.6})$$

dans laquelle  $p(r) = a_0 r^4 + a_1 r^3 + a_2 r^2 + a_3$  est un polynôme du quatrième degré. Celle-ci assure à la pseudo-fonction d'onde  $\psi_{nl}^{PP}(r)$  l'absence de nœuds dans la région du cœur ( $r < r_{c,l}$ ) et un comportement correct dans la zone de valence ( $r > r_{c,l}$ ). Pour ce faire, Kerker [97] a proposé des critères qui permettent de déterminer les paramètres ( $a_0, a_1, a_2, a_3$ ) du polynômes  $p(r)$  :

- la conservation de la norme,
- les fonctions d'onde électroniques (AE)  $\psi_l^{AE}(r)$  et les pseudo-fonctions d'onde  $\psi_l^{PP}(r)$  doivent avoir les mêmes valeurs propres de valence :  $\epsilon_l^{PP} = \epsilon_l^{AE}$ ,
- la pseudo-fonction d'onde  $\psi_l^{PP}(r)$  ne doit pas avoir de nœuds dans la région du cœur ( $r < r_{c,l}$ ),
- la pseudo-fonction d'onde  $\psi_l^{PP}(r)$  doit être identique à la fonction d'onde tout électron (AE) dans la région de valence ( $r > r_{c,l}$ ) :  $\psi_l^{PP}(r) = \psi_l^{AE}(r)$ ,
- la pseudo-fonction d'onde  $\psi_l^{PP}(r)$  ainsi que sa première et sa seconde 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, c'est-à-dire utilisables dans différents environnements chimiques.

---

<sup>6</sup> $r_{c,l}$ , appelé rayon de coupure, est un paramètre qui sert à délimiter les zones de cœur et de valence.

Une approche qui puisse assurer l'optimisation des pseudo-potentiels consiste à mettre  $p(r)$  (A.6) sous la forme d'un polynôme du N-ième degré :

$$p(r) = \sum_{i=0}^N c_i r^i = c_0 + c_1 r + \dots + c_N r^N \quad (\text{A.7})$$

Nous notons que bien qu'aucune contrainte ne l'impose, le schéma de Kerker [97] propose un polynôme  $p(r)$  de l'équation (A.6) dont le degré a été limité volontairement à quatre ( $N = 4$ ). Enfin, afin de générer des pseudo-potentiels locaux de plus en plus élaborés, une amélioration a été proposée par Troullier et Martins [19]. C'est ainsi que la relation (A.7) a été mise sous la forme d'un polynôme n'utilisant que des puissances paires en " $r$ " :

$$p(r) = \sum_{i=0}^6 c_{2i} r^{2i} \quad (\text{A.8})$$

dans lequel les coefficients  $c_{2i}$  doivent être calculées de manière à conserver la norme. Dans ce schéma, nous assurons la continuité de la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde  $R_l^{PP}(r)$  et de ses quatre premières dérivées au point  $r_{c,l}$ . De plus, nous assurons à la dérivée des pseudo-potentiels ainsi qu'à celle des pseudo-fonctions d'onde d'être nulles à l'origine (Annexe -D-). Les pseudo-potentiels ainsi construits sont assez lisses et convergent rapidement dans l'espace réciproque.

Ceci dit, une fois la valeur propre  $\epsilon_{nl}$  et la partie radiale  $R_{nl}^{AE}$  de la fonction d'onde tout électron  $\psi_l^{AE}$  connues, nous inversons l'équation de Kohn et Sham (A.2) pour déterminer le potentiel de l'ion écranté  $v_{scr,l}^{PP}(r)$ <sup>7</sup> :

$$v_{scr,l}^{PP}(r) = \epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2u_{nl}^{PP}(r)} \frac{d^2 u_{nl}^{PP}(r)}{dr^2}, \quad (\text{A.9})$$

dans lequel  $u_{nl}^{AE}(r) = r R_{nl}^{AE}(r)$ . Nous aboutissons ainsi à un pseudo-potential 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-corrélation  $v_{xc}^{val}$  des électrons de valence, obtenus à partir des pseudo-fonctions d'onde :

$$v_l^{PP}(r) = v_{l,ion}^{PP}(r) = v_{scr,l}^{PP}(r) - \underbrace{\left( v_H [\rho^{val}(r)] + v_{xc} [\rho^{val}(r)] \right)}_{v_{Hxc}^{PP}} \quad (\text{A.10})$$

$$v_l^{PP}(r) = v_{scr,l}^{PP}(r) - \int \frac{\rho^{val}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' - v_{xc}^{val} [\rho^{val}(r)],$$

---

<sup>7</sup>scr, abréviation de screened, rappelle que le pseudo-potential est écranté.

où la densité électronique des charges de valence est donné par :

$$\rho^{val}(r) = \sum_{L=0}^{L_{max}} |u_{nl}^{PP}(r)|^2 = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |u_{nl}^{PP}(r)|^2, \quad (\text{A.11})$$

et  $v_{Hxc}^{PP}$  est défini pour les électrons de valence dans leur pseudo-orbitale.

### A.1.3 Problèmes des approximations linéaires

Dans le cadre du modèle de Kohn et Sham. le potentiel effectif et l'énergie totale du système électronique s'écrivent respectivement :

$$\widehat{v}_{eff}^{KS}(\vec{r}) = \widehat{v}_{eff}(\vec{r}) = \widehat{v}_{ext}(\vec{r}) + \widehat{v}_H[\rho(\vec{r})] + \widehat{v}_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{A.12})$$

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \widehat{v}_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{A.13})$$

Dans la relation (A.12),  $\widehat{v}_{ext}(\vec{r})$  représente l'opérateur énergie potentielle due aux noyaux. De plus, la densité électronique totale est décomposée en une densité de cœur et en une densité de valence (condition de linéarité en  $\rho$ ) :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_c(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r}) \quad (\text{A.14})$$

Ceci dit, cette approche consiste d'une part à remplacer l'opérateur énergie potentielle externe  $\widehat{v}_{ext}(\vec{r})$  par un pseudo-potentiel et d'autre part à ne garder dans l'énergie électronique totale  $E[\rho]$  que la contribution de valence. Pour cela, nous supposons la linéarité de la fonctionnelle  $E[\rho]$  par rapport à  $\rho$ , ce qui signifie que les énergies figurant dans la relation (A.13) sont supposées linéaires alors que l'opérateur énergie d'échange-corrélation est non linéaire :

$$\widehat{v}_{xc}[\rho_c + \rho_v] \neq \widehat{v}_{xc}[\rho_c] + \widehat{v}_{xc}[\rho_v]. \quad (\text{A.15})$$

Nous notons que ces mêmes arguments s'appliquent au potentiel effectif de Kohn et Sham (A.12) dont les opérateurs sont supposés dépendre linéairement de  $\rho$  excepté l'opérateur d'échange-corrélation. Nous négligeons, pour ce faire, la non-linéarité de cet opérateur énergie potentielle  $\widehat{v}_{xc}[\rho_c]$  lors de l'utilisation d'un pseudo-potentiel, c'est-à-dire que nous supposons pourtant que :

$$\widehat{v}_{xc}(\vec{r}) \approx \widehat{v}_{xc}^c(\vec{r}) + \widehat{v}_{xc}^v(\vec{r}), \quad (\text{A.16})$$

dans laquelle  $\widehat{v}_{xc}^c(\vec{r})$  et  $\widehat{v}_{xc}^v(\vec{r})$  sont respectivement les contributions des opérateurs énergie potentielle d'échange-corrélation des électrons de cœur et de valence.

Cette approximation est justifiée dans les cas où la densité de cœur et celle de valence ne se recouvrent pas, c'est-à-dire qu'elles sont réellement séparées spatialement. Dans ce cas, l'approximation linéaire, n'introduit pas d'erreurs significatives. Nous notons que dans l'expression (A.16),  $\widehat{v}_{xc}[\rho^c]$  est obtenu à partir uniquement des états de cœur, tandis que  $\widehat{v}_{xc}[\rho^v]$  est obtenu uniquement à partir des états de valence. Cependant, dans le cas où nous ne pouvons négliger ce recouvrement, le potentiel d'échange-corrélation associé au pseudo-potentiel ionique  $\widehat{v}_I^{PP}$  (A.10) correspond formellement à  $\widehat{v}_{xc}[\rho^c + \rho^v] - \widehat{v}_{xc}[\rho^c]$  et non plus simplement à  $\widehat{v}_{xc}[\rho^{val}]$ . De plus, nous notons que  $\widehat{v}_{xc}[\rho^c + \rho^v]$  est obtenu à partir de tous les états occupés de l'atome isolé, tandis que  $\widehat{v}_{xc}[\rho^{val}]$  est au contraire obtenu à partir de ses seuls états de valence. Dans ce cas, la linéarisation de l'énergie d'échange-corrélation réduit la transférabilité du pseudo-potentiel et engendre des erreurs systématiques dans l'énergie totale.

En somme, ce qu'il faut décrire de manière précise, c'est la région en dehors du cœur. Nous allons donc adoucir la densité de cœur dans le même esprit que pour les états de valence, en conservant la densité exacte pour  $r > r_{pc}$ <sup>8</sup>. Ce dernier est choisi de sorte à respecter deux critères contradictoires. Il doit être, d'une part, suffisamment petit pour décrire correctement la région de recouvrement entre la valence et le cœur, et d'autre part, le plus grand possible pour que la densité de cœur varie le moins possible.

### A.1.4 Correction de cœur non linéaire (N.L.C.C.)

L'expression de l'énergie totale, obtenue dans le cadre de la D.F.T., contient une fonctionnelle non linéaire,  $E_{xc}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})]$  qui représente l'énergie d'échange-corrélation des électrons du système. En effet, les densités  $\rho_\uparrow(\vec{r})$  et  $\rho_\downarrow(\vec{r})$  s'écrivent comme une somme des contributions de cœur et de valence. Néanmoins, dans les méthodes utilisant les pseudo-potentiels, la densité  $\rho_\sigma$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) est remplacée par la densité associée aux pseudo-orbitales de valence  $\rho_\sigma^{val}(\vec{r})$ . Cette approximation correspond à une linéarisation de la fonctionnelle  $E_{xc}$ <sup>9</sup> qui n'est valable que lorsque  $\rho_\sigma^{val}(\vec{r})$  (pour  $r > r_{c,l}$ ) varie peu pour différentes configurations atomiques.

Cependant, dans le cas où un recouvrement significatif existe entre les densités de cœur et de valence<sup>10</sup>, le caractère non linéaire de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$

<sup>8</sup>Le paramètre  $r_{cp}$ , ou rayon du pseudo-cœur, délimite la zone du cœur à l'intérieur de laquelle nous effectuons les corrections de cœur non linéaires.

<sup>9</sup>Dans un tel cas les densités de charge de valence et de cœur sont supposées sans recouvrement.

<sup>10</sup>La correction non linéaire de cœur est requise dans le cas i) de systèmes ayant peu d'électrons de valence (atomes alcalins), ii) de systèmes pourvu d'états de cœur étendus et enfin dans le cas des

doit être reconsidéré ( $E_{xc}[\rho_{atome}(\vec{r})] \neq E_{xc}[\rho_{atome}^{core}(\vec{r})] + E_{xc}[\rho_{atome}^{val}(\vec{r})]$ ). Pour cela, il est possible de définir l'énergie d'échange-corrélation associée à la valence comme suit :

$$E_{xc}[\rho_v] = E_{xc}[\rho_c + \rho_v] - E_{xc}[\rho_c], \quad (\text{A.17})$$

dans laquelle,  $\rho_c$  est prise égale à la densité de cœur, calculée à partir de la configuration atomique qui a servi à générer les pseudo-potentiels (voir paragraphe -A.1.2-). Ceci est bien entendu en accord avec l'approximation des cœurs gelés. Cependant, cette relation réintroduit la densité de cœur dans les calculs, ce qui est contraire à l'esprit des pseudo-potentiels. Pour palier à cet inconvénient, nous ajoutons à la densité de charge de valence  $\rho_{\sigma}^{val}(\vec{r})$  une densité de charge de cœur partielle <sup>11</sup>, nommée  $\rho_{pc}(\vec{r})$  de telle sorte que nous obtenions une nouvelle densité de charge  $\rho_{\sigma}^{val}(\vec{r}) + 0,5 \rho_{pc}(\vec{r})$ . Cette correction s'appelle correction non linéaire de cœur (N.L.C.C. : de l'anglais Non Linear Core Correction).

Par conséquent, nous imposons à  $\rho_{pc}$  d'être égale à la densité de charges de cœur AE à partir du rayon de coupure  $r_{pc}$ . Il est possible, pour ce faire, de choisir une valeur nulle pour  $r_{pc}$  (N.L.C.C. complète). Ce choix est cependant inapproprié pour des applications utilisant des ondes planes (Plane Waves : P.W.) étant donné que la densité de cœur est très localisée. Pour cette raison, celle-ci est remplacée par une fonction arbitraire lisse pour  $r < r_{pc}$ .

La forme originale de  $\rho_{pc}(r)$  a été proposée par Louie et al. [99] :

$$\rho_{pc}(r) = \begin{cases} A \frac{\sin(Br)}{r} & \text{si } r < r_{pc} \\ \rho_{core}^{AE}(r) & \text{si } r > r_{pc} \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

dans laquelle les paramètres A et B sont déterminés en  $r = r_{pc}$  de telle sorte que  $\rho_{pc}(r)$  corresponde à une (1) jusqu'à deux (2) fois  $\rho_{val}(r)$ . Il reste cependant à estimer l'importance de la N.L.C.C. et à déterminer le meilleur choix de  $r_{pc}$ . C'est ainsi qu'en se basant sur le schéma de Troullier et Martins [19, 56], Porezag et al. [56] ont proposé une autre forme analytique de  $\rho^{pc}$  décrite par la relation suivante :

$$\rho^{pc}(\vec{r}) = \begin{cases} \exp\{\sum_{i=0}^7 c_i r^{2i}\} & \text{si } r \leq r_{pc} \\ \rho_{AE}^{core}(\vec{r}) & \text{si } r \geq r_{pc} \end{cases} \quad (\text{A.19})$$

Les coefficients  $c_i$  s'obtiennent en imposant la continuité de la fonction  $\rho^c$  ainsi

---

métaux de transition, où les orbitales d se recouvrent avec les orbitales s et p.

<sup>11</sup>Ce cœur partiel est désigné, en anglais, par partial core, que nous désignerons par l'abréviation pc, est délimité par un rayon de coupure noté  $r_{pc}$ .

qu'à ses six premières dérivées. De plus, nous demandons à ce que l'intégrale (A.20) :

$$\int dr \left( \frac{d^2 \rho^c}{dr^2} \right)^2, \quad (\text{A.20})$$

soit minimale. Nous assurons à la fonction  $\rho^{pc}$  ainsi obtenue d'être lisse et dès lors d'être convenables pour une utilisation avec des ondes planes. Aussi, dans le cadre du présent travail, nous utilisons une forme différente de la correction non linéaire de cœur (N.L.C.C.) [66, 67] implémenté sous S.I.E.S.T.A., à savoir :

$$\rho^{pc}(r) = \begin{cases} a_c r \sin(b_c r) & \text{pour } r \leq r_{pc} \\ \rho_{AE}^c & \text{pour } r \geq r_{pc} \end{cases} \quad (\text{A.21})$$

### A.1.5 Séparation de Kleinmann et Bylander : Projecteurs

Les pseudo-potentiels à norme conservée, construits à partir de l'équation du potentiel de l'ion écranté (A.10) ont une forme générale dite semi-locale. En effet,  $V_\ell^{PP}(r)$  est un pseudo-potential local pour la variable spatiale  $r$  et non-local pour les variables angulaires, à travers les moments orbitaux  $\ell m$  dont dépendent les fonctions harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}(\hat{r}) = Y_L(\hat{r}) = Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ . Pour ce faire, le pseudo-potential total est exprimée par la relation [100] :

$$\begin{aligned} v^{PP}(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{L=0}^{\infty} Y_L^*(\hat{r}) v_\ell^{PP}(r) \delta(\vec{r} - \vec{r}') Y_L(\hat{r}') = \dots \\ &\dots = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell,m}^*(\hat{r}) v_\ell^{PP}(r) \delta(\vec{r} - \vec{r}') Y_{\ell,m}(\hat{r}'). \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Or, loin de l'atome, les pseudo-potentiels  $v_\ell^{PP}(r)$  se réduisent au potentiel coulombien, évoluant en  $(-1/r)$ , et perdent ainsi leur dépendance angulaire en devenant des potentiels locaux. Il est pertinent de séparer le pseudo-potential en deux contributions, l'une locale, donc indépendante de  $\ell m$ , l'autre non locale :

$$v^{PP}(\vec{r}, \vec{r}') = v_{loc}^{PP}(r) + \underbrace{\sum_{L=0}^{L_{max}} Y_L^*(\hat{r}) \Delta v_\ell^{PP}(r) \delta(\vec{r} - \vec{r}') Y_L(\hat{r}')}_{\text{pseudo-potential non local}}, \quad (\text{A.23})$$

où :

$$\Delta v_\ell^{PP}(r) = v_\ell^{PP}(r) - v_{loc}^{PP}(r). \quad (\text{A.24})$$

L'expression (A.24) constitue en quelque sorte un terme de correction au pseudo-potential dans la région du cœur. De plus,  $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$  représente la distribution de Dirac au point  $\vec{r} = \vec{r}'$ . Dans l'expression (A.22), la somme sur  $\ell$  est tronquée à un moment orbital  $\ell_{max}$ . Par ailleurs, si nous choisissons  $v_{loc}^{PP}(r) = v_{\ell_{max}}^{PP}(r)$ , l'un des termes de la sommation (A.22) est supprimé, ce qui réduit d'autant le coût du calcul [101].

Ceci étant, la partie locale du pseudo-potential  $v_{local}(r)$  est en principe arbitraire, mais doit coïncider avec les pseudo-potentiels  $v_{\ell}(r)$  qui, par construction, doivent à leur tour coïncider avec le potentiel  $AE$  (non écranté) à partir du rayon de coupure  $r_{c,\ell}$  du pseudo-potential. Nous avons alors,  $\Delta v_{\ell}(r) = 0$  pour  $r > r_{c,\ell}$ . Les calculs utilisant les ondes planes choisissent  $V_{loc}(r)$  égal à l'un des pseudo-potentiels, généralement celui qui correspond à la plus grande valeur du moment orbitale  $\ell$ .

Ceci dit, nous notons que le choix de  $V_{\ell}(r)$  n'est pas unique dans la construction des pseudo-potentiels car un des  $V_{\ell}(r)$  peut en effet faire l'affaire. Pour ce faire, deux facteurs prépondérant permettent de juger de la pertinence d'un pseudo-potential :

1. la précision nécessite généralement un rayon de coupure  $r_{c,\ell}$  petit et à des potentiels durs <sup>12</sup> ; ces deux paramètres permettent une meilleure description des fonctions d'onde près du noyau,
2. la douceur (transférabilité) des pseudo-fonctions d'onde résultantes, quant à elles, conduit à un rayon de coupure  $r_{c,\ell}$  large (ou grand) et à des potentiels doux (ou soft) <sup>13</sup> ; ceux-ci permettent de décrire au mieux les fonctions d'onde en utilisant le moins possible de fonctions de base (ex. ondes planes).

Par ailleurs, la diffusion par l'ion du cœur est mieux décrite par un pseudo-potential non local. Ce dernier utilise différents potentiels pour chacune des composantes du moment angulaire de ces fonctions d'onde. Différents groupes, dont Hamann et al. [96], Zunger et Cohen [102], Christiansien et al. [103], Kerker [104], Bachelet et al. [105] et Shirley et al. [106], ont introduit des pseudo-potentiels non locaux de ce type, qui ont fait leurs preuves.

La plupart des pseudo-potentiels utilisés aujourd'hui se présentent néanmoins sous une autre forme, telle que celle proposée par Kleinmann et Bylander [107]. Elle permet en effet une détermination plus rapide de la partie liée aux termes semi-locaux. La démarche de cette approche est basée sur la séparation totale des termes en  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$ . Le terme semi-local est réécrit sous une forme totalement non-locale exprimée par (A.25) :

---

<sup>12</sup>Nous disons qu'un pseudo-potential est dur s'il présente des oscillations.

<sup>13</sup>Un pseudo-potential est doux s'il ne présente pas d'oscillation.

$$V^{PP}(\vec{r}, \vec{r}') = V_{loc}^{PP}(r) + \underbrace{\sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{|\Delta V_{\ell}^{PP}(r) \psi_{\ell,m}\rangle \langle \psi_{\ell,m} \Delta V_{\ell}^{PP}(r)|}{\langle \psi_{\ell,m} | \Delta V_{\ell}^{PP}(r) | \psi_{\ell,m} \rangle}}_{V_{NL}^{PP}} \quad (\text{A.25})$$

Le terme  $V_{NL}^{PP}$  de la relation (A.25) désigne cette partie non-locale, dans laquelle les intégrales de produits de l'équation (A.22) sont remplacées par des produits d'intégrales.

En dépit de son intérêt pratique, la forme totalement non-locale de Kleinmann et Bylander (A.25) des pseudo-potentiels présente l'inconvénient de conduire, dans certains cas, à des résultats non physiques. La présence des états fantômes (artefacts) conduit alors à une modification significative des propriétés physiques calculées [100].

En somme, 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<sup>14</sup> par une distribution de charge positive donné sous la forme :

$$\rho_{local}(r) \propto \exp[-(sh(abr)/sh(b))^2], \quad (\text{A.26})$$

où les paramètres  $a$  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 ces paramètres donnent  $b = 1$  et  $b = 1,82/r_c$ .

## A.2 Code de calculs SIESTA

### A.2.1 Introduction

Le terme SIESTA<sup>15</sup> désigne à la fois une méthode et son implémentation numérique afin de réaliser des calculs de structures électroniques et de dynamique moléculaire ab initio<sup>16</sup>. Ce code de calculs est fondé sur la fonctionnelle de la densité. Pour ce faire, il peut utiliser les fonctionnelles basées sur la densité locale ou sur le gradient généralisé [108]. Par ailleurs, SIESTA inclut la polarisation de spin, colinéaire et non colinéaire [109].

---

<sup>14</sup>Le potentiel en question est solution de l'équation de Poisson :  $\nabla^2 V_{loc} = -\rho_{loc}/\epsilon_0 = -4\pi \rho_{loc}$  dans le système de Hartree.

<sup>15</sup>Acronyme de Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of atoms

<sup>16</sup>Les calculs dits ab initio ne nécessitent pas d'ajustement sur des résultats expérimentaux.

Dans le code SIESTA, le problème à une particule (ou mono-électronique) est résolu en utilisant la combinaison linéaire d'orbitales atomiques numériques. Pour construire l'ensemble de bases atomiques, SIESTA utilise un ensemble servant de base fonctions confinées à l'intérieur d'un rayon de coupure fini  $r_c$ <sup>17</sup>. Ce confinement est assuré en prenant cependant soin que la norme soit conservée. En outre, nous appliquons une troncature lisse au niveau du rayon de coupure où nous y assurons la continuité des deux premières dérivées. Les fonctions de bases ainsi obtenues sont appelées orbitales atomiques numériques (N.A.O. : de l'anglais Numerical Atomic Orbitals) [110, 111]. Ces orbitales sont basées sur la méthode dite *split-norm* et la polarisation des orbitales [112, 113]

Dans la méthode *split-norm*, très utilisée en chimie quantique [114–116], les orbitales de la base minimale (single- $\zeta$ ) sont contractées, autrement dit obtenues comme des combinaisons linéaires d'orbitales gaussiennes. Elles sont déterminées soit :

- de manière variationnelle,
- en cherchant les fonctions propres des atomes isolées et confinés dans un puits de potentiel sphérique de forme variable (shapes),
- directement en changeant les fonctions propres de ces atomes.

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- $\zeta$ ) est proposée par cette méthode. En effet,

Par ailleurs, SIESTA calcule aussi les forces, s'exerçant sur les atomes, et le tenseur des contraintes, à partir du théorème de Hellmann-Feynman (en y incluant les corrections de Pulay). Ce code peut en outre être utilisé pour la relaxation de structures ou la simulation en dynamique moléculaire. Pour plus d'informations sur cette méthode, il est conseillé de se rapporter à la référence [117]. Il est toutefois possible d'inclure dans ces calculs les corrections non linéaires des états de cœur partiels et les effets relativistes scalaires [118].

### A.2.2 Bases d'orbitales atomiques numériques localisées : PAO's

Les équations de Kohn et Sham sont résolues en décomposant les orbitales  $\psi(r)$  sur une base de fonctions  $\varphi_i$  :

$$\psi(r) = \sum_i C_i \varphi_i(r). \quad (\text{A.27})$$

---

<sup>17</sup>Le rayon de coupure  $r_c$ , tel qu'il est défini ici, ne représente pas le rayon de la sphère qui délimite la frontière entre les électrons de cœur et de valence. Il représente plutôt l'étendue radiale maximale des fonctions de base.

En effet, SIESTA considère ces fonctions d'ondes de base  $\varphi(r)$  comme des orbitales atomiques numériques centrées sur les atomes, et non orthonormées [119]. Ceci étant, les calculs des équations de Roothan-Hall (A.89) dans cette base font intervenir la matrice de recouvrement (ou overlap)  $S_{kl}$ . Les NAO's sont obtenues en résolvant l'équation de Kohn et Sham pour le pseudo-atome isolé dans une grille radiale en utilisant les mêmes approximations (LDA, LSDA ou GGA) pour les solides ou les molécules. La résolution de l'équation (A.89) de manière itérative (ou self-consistent) peut se faire en utilisant deux méthodes implémentées sous SIESTA :

1. la méthode de diagonalisation, à échelle d'ordre  $N^3$ , (indiquée sous SIESTA par *diagon*), [112, 119], destinée aux systèmes ayant au plus une centaine d'atomes ( $N \leq 100$ ) [120],
2. la méthode d'ordre-N, destinée au contraire aux systèmes ayant plus d'une centaine d'atomes ( $N > 100$ ) [120].

Ceci dit, la méthode d'ordre-N utilise notamment des combinaisons d'orbitales de type Wannier de sorte à atteindre un coût en temps de calculs proportionnel au nombre  $N$  d'atomes. En dépit de cet avantage certain, elle est cependant imprécise.

Dans le calcul des structures électroniques, les pseudo-potentiels ont été à l'origine développés, de façon à utiliser une base d'ondes planes. Néanmoins, il est possible d'utiliser d'autres formes de fonctions de base. En effet, pour des systèmes complexes impliquant un grand nombre d'atomes, la méthode dite d'ordre-N est d'une grande utilité. Celle-ci s'appuie sur la nature "creuse" (hamiltonien contenant beaucoup de zéros) des matrices hamiltoniennes et de recouvrement. Le calcul des structures électroniques s'opère de deux façons différentes, ceci afin d'aboutir à de telles matrices. En effet, dans ces dernières, la première façon de procéder consiste à négliger les éléments de faible amplitude (ou assez petits). Dans la seconde, nous utilisons une base de fonctions d'onde suffisamment localisées (ou confinées). Nous demandons pour ce faire à ces fonctions de base de s'annuler au delà d'un rayon dit de confinement, noté  $r_{conf}^l$ .

Nous notons qu'avec SIESTA, c'est cette seconde façon de procéder qui a été retenue, de préférence choisie, de sorte à avoir une énergie variationnelle permettant de tester la convergence par rapport au rayon de confinement. Par ailleurs, à l'intérieur de la sphère de confinement ( $r < r_{conf}^l$ ) et pour un atome I situé à la position  $\vec{R}_I$ , la fonction orbitale  $\phi_{I,\ell mn}$  est mise sous la forme d'un produit d'une fonction radiale et d'une fonction harmonique sphérique, donnée par l'expression (A.28) :

$$\phi_{I\ell mn}(\vec{r}) = R_{I\ell n}(r_I) Y_{\ell m}(\hat{r}_I) \quad (\text{A.28})$$

dans laquelle I est l'indice de l'atome, n est le nombre quantique principal,  $\ell$  est le moment orbital, m représente les projection du moment orbital sur l'axe quantique,  $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$ ,  $r_I = |\vec{r}_I|$  (figure -A.2 -) et  $\hat{r}_I = \vec{r}_I/r_I$  (vecteur unitaire porté par le vecteur  $\vec{r}_I$ , caractérisé par les angles  $\theta$  et  $\varphi$  des coordonnées sphériques). Ces orbitales présentent les avantages suivants :

- efficacité, caractérisé par deux aspects importants, à savoir le nombre de fonctions de base par atome (aussi petit que possible) et l'étendue spatiale de chacune de ces fonctions (les plus étendues possibles),
- réduction des moyens informatiques (réduction du temps de calculs CPU, moins vorace en espace mémoire),
- interprétations physiques simples (analyse de populations, DOS, PDOS, ...),
- très grandes précisions dans les calculs.

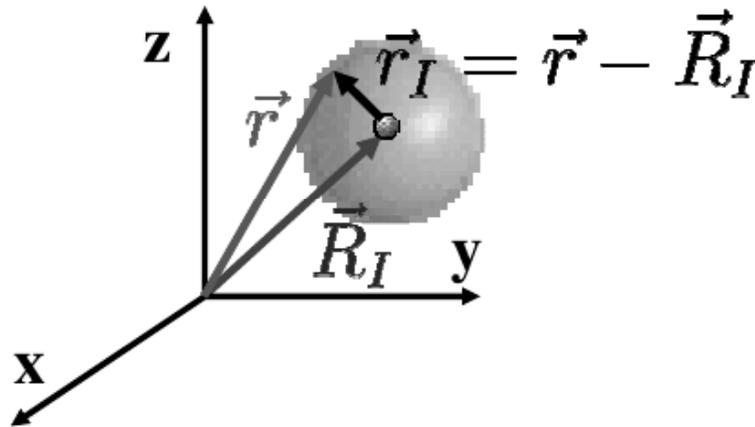


FIG. A.2 – Positionnement des électrons relativement à un repère absolu et relativement aux noyaux

Elles présentent cependant les inconvénients suivants :

- absence de convergence systématique (il n'y a pas une seule façon d'agrandir l'ensemble de base),
- nécessité de gros efforts dans la recherche d'une bonne base,
- ces fonctions de bases dépendent des positions atomiques (termes de Pulay) .

Ceci étant, nous notons que chaque orbitale est caractérisé par trois paramètres importants i) la taille, ii) l'étendue spatiale des orbitales et iii) la forme des orbitales atomiques.

La taille, caractérisée par le nombre d'orbitales utilisées par atome, dépend de la

précision des calculs requises ainsi que de la puissance des moyens de calculs. En effet, une exploration rapide, d'un système quantique, nécessite un ensemble de bases minimales. Au contraire, des calculs qui requièrent une meilleure précision nécessitent un ensemble de bases multiple- $\zeta$  (pour une meilleure flexibilité de la partie radiale de l'orbitale atomique) avec éventuellement l'ajout d'orbitales polarisées (pour une meilleure flexibilité de la partie angulaire de l'orbitale atomique) et voire diffuses. Il existe en effet deux façons de générer des orbitales polarisées : i) la méthode perturbative qui consiste à appliquer un champ électrique faible à l'orbitale à polariser, ii) résoudre l'équation de Schrödinger pour un moment angulaire élevé (cas de SIESTA). Le deuxième paramètre, à savoir l'étendue spatiale des orbitales, est caractérisé par un rayon de confinement  $r_{conf}^l$ . Ce dernier est contrôlé de trois façons différentes i) par l'énergie shift, ii) la charge extra  $\delta Q$  et iii) le potentiel de confinement.

### A.2.2.1 Fonctions simple- $\zeta$ et multiple- $\zeta$ (*size*)

La taille, caractérisée par le nombre d'orbitales utilisées par atome, dépend de la précision des calculs requise ainsi que de la puissances des moyens de calculs. En effet, une exploration rapide, d'un système quantique, nécessite un ensemble de bases minimales. Au contraire, des calculs qui requièrent une meilleure précision nécessitent un ensemble de bases multiple- $\zeta$  (pour une meilleure flexibilité de la partie radiale de l'orbitale atomique) avec éventuellement l'ajout d'orbitales polarisées (pour une meilleure flexibilité de la partie angulaire de l'orbitale atomique) et voire diffuses. Il existe en effet deux façons de générer des orbitales polarisées i) la méthode perturbative qui consiste à appliquer un champ électrique faible à l'orbitale à polariser, ii) ou résoudre l'équation de Schrödinger radiale pour un moment angulaire élevé (cas de SIESTA).

Dans le cas où nous nous intéressons à une base minimale (ou simple  $\zeta$ ), base qui possède une seule fonction radiale par moment angulaire " $l$ " (ou canal), nous utilisons une méthode développée par Sankey et Niklewski [121, 122] où les fonctions de base sont des fonctions propres du pseudo-atome confiné dans une boîte sphérique dont le rayon de confinement  $r_{conf}^l$  diffère d'une orbitale à l'autre. Ceci étant, les parties radiales des fonctions  $\varphi_l(r)$  représentent les fonctions propres numériques, obtenues sous SIESTA à partir de la relation (A.29) :

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{v}_l(r) \right) R_l(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l) R_l(r) \quad (\text{A.29})$$

dans laquelle  $\hat{v}_l(r)$  représente l'opérateur pseudo-potentiel atomique, pour une énergie  $(\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l)$  choisie de sorte que  $R_l(r)$  présente son premier nœud en  $r = r_{conf}^l$

( $\phi_l(r_{conf}^l) = 0$ ). En outre, le paramètre " $\delta\epsilon_l$ ", appelé "energy shift", sert à contrôler, pour chaque canal " $l$ ", le confinement<sup>18</sup> de l'orbitale (autrement son étendue spatiale). Aussi, pour obtenir une base équilibrée, c'est-à-dire celle pour laquelle l'effet du confinement est le même pour toutes les orbitales, il est judicieux d'utiliser une même valeur  $\delta\epsilon_l$  pour toutes les orbitales, plutôt que de fixer une valeur commune pour les différents rayon de confinement  $r_{conf}^l$ .

Une base simple- $\zeta$  possède une seule fonction radiale par moment angulaire " $l$ " (ou canal). Elles sont réservées particulièrement aux états de valence qui sont effectivement occupés. Pour avoir plus de souplesse (flexibilité) radiale, une seconde fonction appelée double- $\zeta$  (DZ), notée  $R_l^{2\zeta}$  est ajoutée au canal " $l$ ". La fonction DZ présente la même décroissance que la fonction SZ au delà d'un rayon de séparation (pour  $r > r_l^m$ ) (m pour matching), avec toutefois un comportement différent à l'intérieur (pour  $r < r_l^m$ ). Ce comportement est décrit par un polynôme qui tend doucement vers zéro à l'origine et est exprimé par la relation (A.30) :

$$R_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l (a_l - b_l r^2) & \text{si } r < r_l^m \\ R_l^{1\zeta}(r) & \text{si } r \geq r_l^m \end{cases} \quad (\text{A.30})$$

dans laquelle  $a_l$  et  $b_l$  sont choisis de manière à assurer la continuité de la fonction et de la dérivée en  $r = r_l^m$  (voir figure-A.3 -). Nous notons que ces orbitales décroissent avec un comportement lisse pour  $r < r_l^m$ .

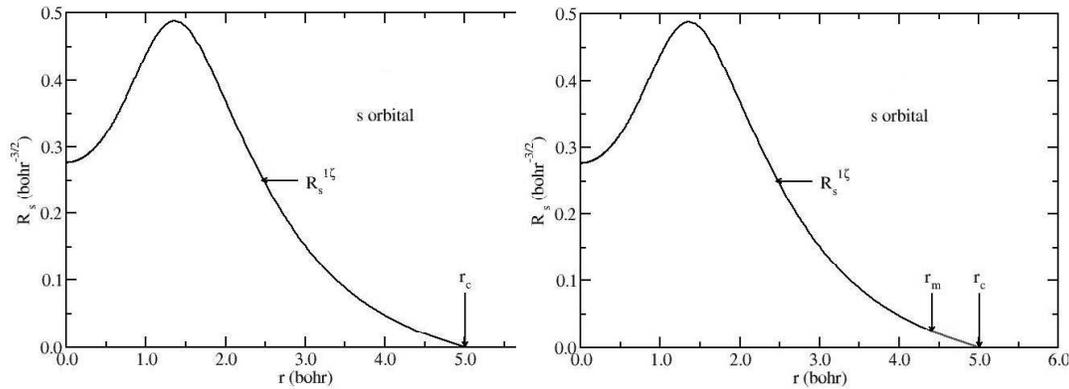


FIG. A.3 – La figure de gauche illustre la fonction radiale simple- $\zeta$ , d'une orbitale de type " $s$ ", confinée dans une boîte sphérique de rayon  $r_c^l = r_c$ . La figure de droite, quant elle, illustre la queue de la seconde fonction  $\zeta$  comprise entre  $r = r_m$  et  $r = r_c$ .

La généralisation aux fonctions multi- $\zeta$  consiste à utiliser un polynôme de degré (ordre) supérieur. Dans la plupart des cas, les auteurs du code SIESTA recommandent

<sup>18</sup>Il existe en trois méthodes qui permettent de contrôler l'étendue spatiale. Nous utilisons pour cela i) l'énergie shift  $\delta\epsilon_l$ , ii) la charge extra  $\delta Q$  et iii) le potentiel de confinement.

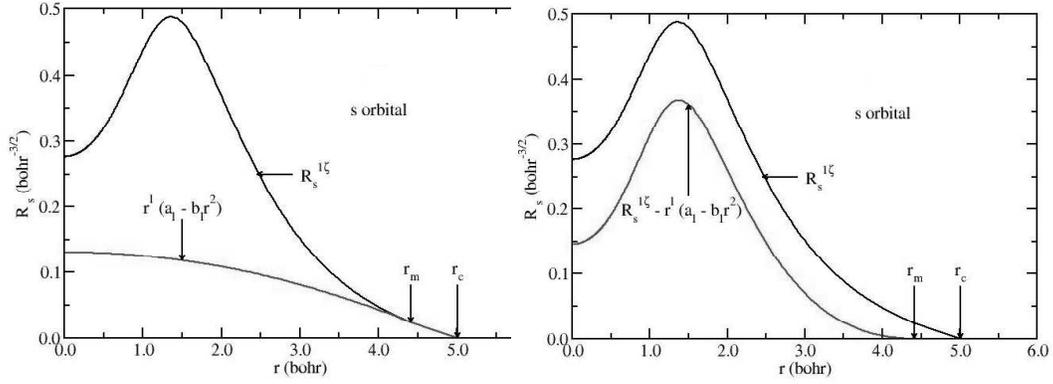


FIG. A.4 – La figure de gauche illustre la fonction radiale double- $\zeta$ , d'une orbitale de type "s" ( $l=0$ ), prolongée par la fonction  $r^l (a_l - b_l r^2)$  dans l'intervalle  $r = 0$  jusqu'à  $r = r_m$ . La figure de droite, quant elle, illustre la fonction double- $\zeta$ , non normalisée, obtenue en faisant la différence  $R_{l=0}^{1\zeta}$  et  $r^l (a_l - b_l r^2)$  pour  $r \leq r_m$ .

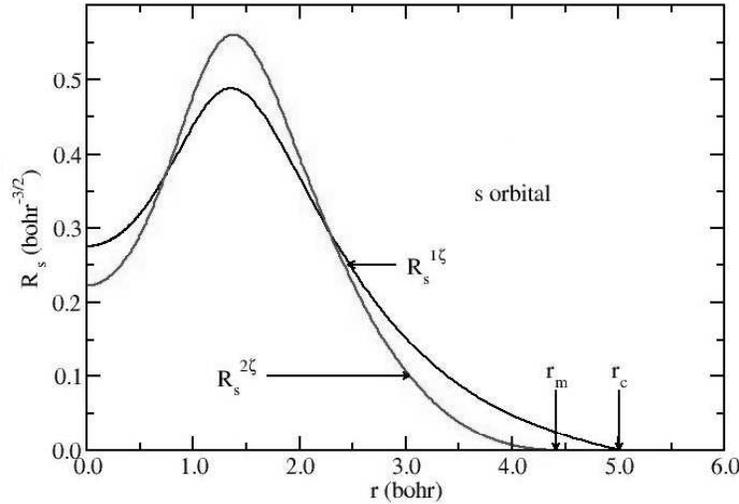


FIG. A.5 – La figure illustre la fonction radiale double- $\zeta$ , d'une orbitale de type "s" ( $l=0$ ), normalisée.

l'usage d'une base double  $\zeta$  avec polarisation (DZP). Pour un canal "l" donné, la base correspond à un couple de fonctions radiales SZ plus DZ de localisation différente. Pour le canal de valeur "l" la plus élevée, on adjoint une orbitale de polarisation de moment "l+1" dont le rôle est d'améliorer la description des excitations inter-atomiques. A chaque valeur de "l", Nous associons  $(2l + 1)$  orbitales de mêmes comportement radiales. Ainsi, le nombre total d'orbitales DZP par canal est de  $6l + 5$ .

La construction concrète des fonctions de base procède soit par voie de minimisation de l'énergie totale d'un système sous contrainte, soit en cherchant les solutions

d'un atome isolé et confiné dans un puits de potentiel par exemple.

### A.2.2.2 Rayon de confinement $r_{conf}^l$ (*range*)

La nécessité de localiser les orbitales dans le code SIESTA impose une série finie des éléments de la matrice, qui a une forte influence sur l'efficacité de la méthode. Nous nous proposons pour ce faire de trouver des bases à courte portée (short-range) qui donne encore une haute précision. La manière traditionnelle de procéder consiste à négliger les éléments de la matrice entre les orbitales suffisamment éloignés. Sous SIESTA, ces orbitales, étant strictement localisés, sont nulles au delà du rayon de confinement  $r_{conf}^l$ . Ceci permet de faciliter le calcul de la matrice associée au hamiltonien ainsi que celle de recouvrement (overlap). Ce rayon peut être contrôlé par trois procédés différents, à savoir i) au moyen de l'énergie shift (décalage vers le haut des niveaux d'énergie due au confinement) [123], ii) au moyen d'une charge extra  $\delta Q$ , et iii) au moyen d'un potentiel de confinement. Nous notons que, pour la charge extra, ce paramètre est important notamment pour les oxydes. Or nous savons par expérience que les orbitales des anions ont tendance à se délocaliser tandis que celles des cations ont plutôt tendance à se localiser. Quant au potentiel de confinement, il suffit pour cela de résoudre l'équation de Schrödinger radiale pour un atome isolé, placé dans un puits de potentiel. Parmi les potentiels proposés dans la littérature figurent i) le puits de potentiel infini tel que  $V(r) = 0$  si  $r < a$  et  $V(r) = +\infty$  si  $r \geq a$ , choisi par défaut sous SIESTA, ii) le puits de potentiel du type polynômial  $V(r) = V_0 r^n$  pour lequel deux cas ont été étudié, à savoir  $n=2$  par [123] et  $n=6$  par [123], et iii) un potentiel, en option sous SIESTA, qui assure en effet une stricte localisation, est décrit dans la partie forme (*shape*).

### A.2.2.3 Forme (*shape*) de l'orbitale localisée

Dans le contexte de SIESTA, l'utilisation de pseudo-potentiels impose des bases adaptées. Les orbitales pseudo-atomiques PAO's sont alors utilisées comme solution de l'équation de Schrödinger de cet atome avec le pseudo-potentiel. Pour cela, il est important de garder la cohérence entre le pseudo-potentiel et la forme des orbitales pseudo-atomiques dans la région du cœur (core). La méthode SIESTA offre une approche simple et flexible pour générer des ensembles de bases afin de résoudre le problème de la structure électronique d'un atome isolé avec un potentiel de confinement, qui doit être doux (soft confinement potential). Il est nul dans la région du cœur et commence à un certain rayon interne  $r_i$  avec toutes les dérivées continues et diverge au

rayon de coupure  $r_c$  en assurant une stricte localisation. La forme de ce potentiel (soft confinement potential) proposé sous SIESTA est :

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 \leq r \leq r_i \\ V_0 \frac{e^{-\frac{r_c-r_i}{r-r_i}}}{r_c-r} & \text{si } r_i \leq r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{A.31})$$

où  $r_i$  et  $V_0$  sont des constantes qui peuvent être fournies sous SIESTA.

#### A.2.2.4 Orbitales de polarisation

Les orbitales de polarisation proviennent de la résolution d'une équation de Kohn et Sham en présence d'un champ électrique extérieur qui déforme (brise) la symétrie sphérique. L'application de la théorie de la perturbation au premier ordre conduit à la résolution de l'équation suivante (A.32) [124] :

$$\left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + v_l(r) - \varepsilon_l \right) R_{l+1}(r) = -r R_l(r) \quad (\text{A.32})$$

où  $v_l(r)$  est la partie locale du pseudo-potential et  $\varepsilon_l$  l'énergie associée à la pseudo-fonction d'onde  $\varphi_l(r)$ . Les orbitales de polarisation qui complètent les bases de fonction  $\zeta$  sont de la forme :

$$\varphi_{(l+1), m}(r) = N R_{(l+1)}(r) Y_{(l+1), m}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.33})$$

où N est une constante de normalisation.

#### A.2.2.5 Hamiltonien électronique sous SIESTA

La résolution des équations monoélectroniques de Kohn et Sham  $\hat{H}^{KS} \psi_l(r) = \varepsilon_l \psi_l(r)$  s'effectue en utilisant le hamiltonien exprimé par (A.34) :

$$\hat{H}^{KS} = \hat{T} + \sum_l \hat{v}_l^{local}(r) + \sum_l \hat{v}_l^{KB}(r) + \hat{v}_H(r) + \hat{v}_{xc}(r) \quad (\text{A.34})$$

dans laquelle  $v_l^{local}(r)$  est la partie locale du pseudo-potential et  $v_l^{KB}(r)$  est quant à elle la partie non locale du pseudo-potential factorisé dans la forme de *Kleinman et Bylander*. Pour éviter d'inclure l'action à longue portée de la partie locale du pseudo-potential, nous ajoutons puis nous retranchons au hamiltonien A.34 la charge  $\rho_0(r)$ , donné par :

$$\rho_0(r) = \sum_I \rho_I^{NA}(|\vec{r} - \vec{R}_I|) \quad (\text{A.35})$$

Dans la relation (A.35),  $I$  représente l'indice d'un atome du système, pris à l'état neutre et  $\rho_I^{NA}$  est la densité de charge (à symétrie sphérique) obtenue lors d'un calcul auto-cohérent. De plus, nous définissons  $\delta\rho(r)$  par  $\delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_0(r)$  puis nous décomposons le potentiel de Hartree en deux termes, à savoir  $\delta v_H(r)$ , obtenu à partir de  $\delta\rho(r)$  et  $v_H^0(r)$  obtenu quant à lui à partir de  $\rho_0(r)$ , en sachant toutefois que  $\delta\rho(r) \ll \rho_0(r)$ . Par ailleurs, le pseudo-potentiel est décomposé en un terme local  $V_L$ , à longue portée, et en autre terme non local  $V_{NL}$ , à courte portée. SIESTA a repris la définition donnée par Sanky et Niklewski du potentiel d'un atome neutre, exprimé par :

$$V_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_I) = V_L(|\vec{r} - \vec{R}_I|) + \int \frac{\rho_I^{NA}(|\vec{r} - \vec{R}_I|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{A.36})$$

où  $V_{NA}$  est un potentiel à courte portée, car les orbitales atomiques sont nulles au-delà du rayon de confinement  $r_{conf,I}$  tel que  $r_{conf,I} = \max_l(r_{conf,II})$ . Ceci implique que l'attraction du cœur et la répulsion de Coulomb de charge de l'atome neutre se neutralisent au-delà de chaque  $r_{conf,I}$ . Par conséquent le hamiltonien de Kohn-Sham se réécrit comme :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I \hat{V}_I^{NA}(r) + \delta\hat{V}_H(r) + \hat{V}_{xc}(r) \quad (\text{A.37})$$

dans laquelle  $T$  et  $V_I^{KB}$  sont des termes indépendants de la densité de charge  $\rho(r)$ . Par ailleurs, dans l'espace réciproque, leurs éléments de matrice s'expriment comme la somme de deux intégrales à deux centres, qui ne dépendent que de la position relative des paires d'atomes. Les éléments de matrices des trois autres termes de l'équation de Kohn-Sham (A.37), qui dépendent quant à eux de la densité de charge  $\rho(r)$ , sont obtenus numériquement sur une grille de l'espace réel d'une manière auto-cohérente (ou Self-consistent) en prenant en compte aussi bien  $\delta\rho(r)$  que  $\rho_0(r)$  [125]. Une fois les matrices du hamiltonien et de recouvrement obtenues, la méthode de diagonalisation, destinées aux systèmes quantiques ayant au plus une centaine d'atomes, comme c'est le cas pour le présent travail, est utilisée pour déterminer l'énergie totale (...).

SIESTA permet d'effectuer aussi de la dynamique moléculaire, d'étudier les propriétés structurales, vibrationnelles, optiques et de transport électronique (densité électronique, analyse de charge et moment magnétique).



# Bibliographie

- [1] Noodleman L and Case D A (1992) *Adv. Inorg. Chem.* 38 423
- [2] Torres R A, Lovell T, Noodleman L and Case D A (2003) *J. Am. Chem. Soc.* 125 1923
- [3] Knottenbelt S Z and McGrady J E (2003) *J. Am. Chem. Soc.* 125 344
- [4] Dey A, Glater T, Moura J J-G, Holm R H, Hedman B, Hodgson K O and Solomon E I (2004) *J. Am. Chem. Soc.* 126 16868
- [5] Jensen K P (2008) *J. Inorg. BioChim.* 102 87
- [6] Bansman J et al. (2005) *Surf. Sci. Rep.* 56 189
- [7] Nan Zhang, Takasuke Hayase, Hiroshi Kawamata, and Kojiro Nakao, *J. Chem. Phys.* Vol. 104 (10), NÂ° 10, 8 March 1996
- [8] M. Fontecave, S. Ollagnier-de-Choudens, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 474 (2008) 226-237
- [9] document internet sans titre
- [10] Zhongde Yu, Nan Zhang, Xiaojun Wu, Zhen Gao, Qihe Zhu, and Fanao Kong, *J. Chem. Phys.* Vol. 99, NÂ° 3, 1 August 1993
- [11] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P and Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys. : Cond. Matter* **14** 2745
- [12] Ordejón P, Artacho E and Soler J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** R10441  
*Cond. Matter* **14** 2745
- [13] Yu Z, Zhang N, Xiaojun X, Gao Z, Zhu Q and Kong F 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1765
- [14] El Nakat J, Fisher K J, Dance I G and Willet G D 199. *Inorg. Chem.* **32** 1931
- [15] Zhang N, Hayase T, Kawamata H, Nakao K, Nakajima A and Kaya K 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 3413

- [16] Nakajima A, Hayasz T, Hayakawa F and Kaya K 1997 Chem. Phys. Lett. **280** 381
- [17] Bililign S, Feigerle C S and Miller J C 1998 Appl. Surf. Sci. **127** 344
- [18] Artacho E, Sánchez-Portal D, Ordejón P, García A and Soler JM 1999 Phys. Status Solidi b **215** 809
- [19] N. Troullier, and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991)
- [20] Kleinman L and Bylander D M (1982) Phys. Rev. Lett. 48 1425
- [21] Isquierdo J, Vega A, Balbás L C, Sánchez-Portal D, Junquera J, Artacho E, Soler J M, and Ordejón P (2000) Phys. Rev. B 61 13639
- [22] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M (1996) Phys. Rev. Lett. **61** 13639
- [23] Louie S G, Froyen S and Cohen M L (1985) Phys. Rev. B **26** 1738
- [24] Wang C S, Klein B M and Krakauer H (1985) Phys. Rev. Lett. **54** 1852
- [25] Datta S, Kabir M, Saha-Daskupta T, and Mookerjee A 2009 Phys. Rev. B **80** 085418
- [26] C A Daul Symétrie des molécules : application à la théorie des groupes pycopié de cours Université de Fribourg (Suisse) Département de chimie Pérolles ed. 2010
- [27] S Tazibt, S Bouarab, A Ziane, JC Parlebas and C Démangeat J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **43** (2010) 165101
- [28] Schroeder D, Krezschmar I, Schwarz H, Rue C and Armentrout PB 1999 Inorg. Chem. 38 3474
- [29] Durafourg N, Détermination de la structure par RMN d'une protéine impliquée dans la synthèse de centre [Fe-S] : Suf A, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I (2006)
- [30] Meyerle J J, Denmark S E, DePamphilis B V, Ibers J A, and Holm R H 1975 J. AM. Chem. Soc. **97** 1032
- [31] Yu Z, Zhang N, Xiaojun X, Gao Z, Zhu Q and Kong F 1993 J. Chem. Phys. 99 1765
- [32] Koszinowski K, Schroeder, Schwrz H, Liyannage R and Armentrout PB, 2022 J. Chem. Phys. 117 10039

- [33] Yuji Tahakata, and Delano P. Chong, *J. Braz. Soc.* Vol. 10 N<sup>o</sup> 5 354-358 (1999)
- [34] V Periquet, A. Moreau, S. Carles, J.P. Schermann, C.Desfrancois *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 106 (2000) 141-151
- [35] Jonathan C. Rienstra-Kirakofe, Gregory S. Tschumper, and Henry F. Schaefer *Chem. Rev.* **2002**, 102, 231-282
- [36] Kah Chum Lau, Anil K. Kandalam, Aurora Costales, Ravindra Pandey *Chemical Physics Letters* 393 (2004) 112-117
- [37] Mei Wang, Xiaowei Huang, Zuliang Du, Yuncai Li, *Chemical Physics Letters* 480 (2009) 258-264
- [38] Parr R.G., Donnelly R. A., Levy M., Palke W.E., *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 3801-3807.
- [39] A T Maynard, M Huang, W G Rice, and D G Covell *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95 (1998) pp 11578-11583 Biochemistry
- [40] J L Gázquez *J. Mex. Soc.* **2008** 52(1)
- [41] Kieron Burke, arXiv : 1201.3679v1 [*physics.chem-ph*] 18 Jan 2012
- [42] communication privée ; UMBB juin 2012 Boumerdes
- [43] Hua-Jin Zhai, Xin Yang, You-Joun Fu, Xue-Bin Wang, and Lai-Sheng Wang, *J. AM. CHEM. SOC.* 2004, 126, 8413-8420
- [44] Christopher R Sharp, Jeremiah S Duncan, and Sonny C Lee *Inorg. Chem.*, **2010**, 49(14) pp 6697-3705
- [45] Chaoyin Zhou, James W. Raebiger, Brent M. Segal, R H Holm *Inorganica Chimica Acta* 300-302 (**2000**) pp 892-902
- [46] Demuth J E, Jepsen D W and Marcus P M, 1974, *phys. Rev. Lett.* 32 1182
- [47] Jons R. O. and Ballone P., 2003 *J. Chem. Phys.* 119 9257
- [48] Millefiori S and Alparone A, 2011 *J. Chem. Phys. A* 105 9489
- [49] Perdew J P, Burk K and Ernzerhof M, 1996 *phys. Rev. Lett.* 77 3865
- [50] Communication Privée (Private communication)
- [51] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Biorganic Chemistry*, University Science Books, 1994, Mill Valley, Californie, Etats Unis (ISBN 0-935702-73-3).

- [52] S. C. Wang et P. A. Frey, S-adenosylmethionine as an oxydant : the radical SAM superfamily, dans *Trens Biochem. Sci.*, vol 32, N]3, mars 2007 (ISSN0968-0004)
- [53] Postnikov A V, Entel P et Soler JM 2003 *Eur. Phys. J. D* 25 261
- [54] Jones R O and Ballone P 2003 *J. Chem. Phys.* 119 9257
- [55] Diéguez O, Alemany MMG, Rey C, Ordejón P and Gallago LJ 2001, *Phys. Rev. B* 63 205407
- [56] Hand ZENIA, Propriétés magnétiques des multicouches hexagonales de Fe/Re(OO01) et effet de l'oxygène sur le couplage magnétique dans les films ultraminces Mn/Fe(001), Mémoire de Magister, Universté Mouloud MAMMERI - Tizi Ouzou, .....
- [57] Florent REAL, Simulation ab inition des propriÃ©tÃ©s optiques de matÃ©riaux photolumescentset apports mÃ©thodologiques dans le cadre d'une approche locale de cluster environnÃ©, Thèse de Doctorat, Université de Lille I, 2006
- [58] Sylvain Chabbal, Formalisme et implentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/Ir-WFT et leurs applications Ã quelques cas critiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 21 anvier 2010
- [59] Anouar Benali, Etude ab initio d'alliages AlCu : phénomènes de ségrégation et modification de la réactivité de surface vis-Ã-vis de O, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 03 décembre 2010
- [60] D. Yacine, Calculs des propriétés magnétiques de nouveaux composés Ã base de platine, Mémoire de Magister, Université de Mentouri Constantne, 2008
- [61] F. Chappert, Nouvelles paramétrisations de l'interaction nucléaire effective de Gogny, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud XI, 19 Juin 2007
- [62] J. Pilmé, Analyse toÅlogique de quelques interactions métal-ligands : MX (M=Sc, Ti, NH3, ... , Cu ; X=CO, N2, CN(-), H2O, NH3 et F(-)), Thèse de Doctorat, Université Pierre et marie Curie, 27 novembre 2003
- [63] Emmanuel BOURGEOIS, Couplage électron-phonon dans les semi-conducteurs dopés et ses applications à la supraconductivité. Thèse de Doctorat - Université Claude Bernard , Lyon I - 2008

- [64] Hubert Valencia, Applications de la chimie quantique. Surfaces de molybdène nues et carburées, fonctionnalisation d'une surface carbonnée (graphite et nanotube) par un métal de transition et activation du dihydrogène.  
Thèse de Doctorat - Université de Poitiers - 2006.
- [65] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 457 (1927)
- [66] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927)
- [67] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928)
- [68] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **B 136**, 864 (1964).
- [69] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. A, 140, 1133 (1965).
- [70] S.H. Vosko, L. Wilk et M. Nussair, Can. J. Phys., vol 58, 1980, p 1200
- [71] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 3865 (1997)
- [72] Virginie TRINITE, Etude théorique des phases du titane, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (22 janvier 2007) tel-00125834-2007,
- [73] E.P. Wigner, Trans. RRRRRFaraday Soc., 34, 678 (1938)
- [74] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)
- [75] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B B23, 5048 (1981)
- [76] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [77] A.D. Becke. Phys. Rev. A, 38 : 3098, 1988
- [78] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [79] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 3865 (1997)
- [80] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 3865 (1988)
- [81] Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [82] C. Lee, and R.G. Parr, Phys. Rev. B, 37 : 785, 1988
- [83] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 98 : 5648, 1993
- [84] P.J. Stevens, J.F. Devlin, C.F. Chabrowski, and M.J. Frish. J. Chem. Phys., 98 : 11623, 1994

- [85] K. Kim and K.D. Jordan (1994) *J. Phys. Chem.* 98 (40) : 10089-10094
- [86] Chrystine FRAYRET, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans les électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes Thèse de Doctorat - Université de Bordeaux I - 2004
- [87] D.R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, **43** (20) : pp 1494-1497 (1979)
- [88] D.R. Hamann, M.S.Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett* **43**, 1494 (1979).
- [89] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, PP 7892-7995 (1990)
- [90] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996)
- [91] Yann POUILLON, Propriétés structurales et électroniques d'agrégats de  $CuO_n$  ( $n=1-6$ ) et du composé solide  $Cu_2(OH)_3(NO_2)_3$  : une étude par la fonctionnelle de densité. Thèse de Doctorat - Université Louis Pasteur, Strasbourg - 2002
- [92] W.E. Pickett, *Phys. Rep.*, 9 pp 115-198 (1989)
- [93] M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput. Phys. Comm.*, 119 ; pp 67-98, (1999)
- [94] D.R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Lett.* vol 43 , 1979, p1494-1497
- [95] D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **40**, 2980, (1989).
- [96] D.R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. B* 59 : 5678-5687, 1999
- [97] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189, (1980).
- [98] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E.Kaxiras, and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 41, 1227 (1990)
- [99] S.G. Louie, S. Froyen, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 26, 1738-1742 (1982)
- [100] X. Gonze, P.K. Ckel, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 41, pp 7892-7895 (1990)
- [101] M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput. Phys. Comm.*, 119, pp 67-98, 1999
- [102] A. Zunger, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 20, 4082, 1979

- [103] P.A. Christiansen, Y.S. Leen, and K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 71 : 445-4459, 1979
- [104] G. Kerker, *J. Phys. C* 13 : L189, 1980
- [105] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26 : 4199, 1982
- [106] E.L. Shirley, D.C. Allan, R.M. Martin, and L.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 40 : 3652, 1989
- [107] L. Kleinman and D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982)
- [108] J.P. Perdew, K. Berke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18) : pp 3865-3868 (1996)
- [109] T. Oda, A. Pasquarello, and R. Car, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (16) : pp 3622-3625 (1998)
- [110] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 17 : 197 (1969)
- [111] D. Sanchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. Soler, *J. Quat. Chem.* 65 : 453-461 (1997)
- [112] P. Ordegón, E. Artacho, and J.M. Soler. *Phys. Rev. B* 53(16) : R10441-R10444 (1996)
- [113] G. Lipper, H. Hutter, P. Ballone, and M. Parrinello, *J. Phys. Chem.*, 100(15) : 6231-6235 (1996)
- [114] S. Huzinaga, *Comput. Phys. Rep.*, 2 : 279, (1985)
- [115] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis sets for molecular calculations*. Elsevier Science, Amsterdam, (1984)
- [116] A Szabu, and N. Oslund, *Modern Quantum Chemistry*, Mac-Millan, New York, (1982)
- [117] P. Ordejón, D.A. Drabold, M.P. Grumbach, and R.M. Martin, *Phys. Rev. B*, 48(19) : pp 14646-14649 (1993)
- [118] S.G. Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 26(4) : 1738-1742 (1982)
- [119] J.M. Soler, E. Artacho, D.J. Gale, A García, J. Junquera, P. Ordegón, and D. Sánchez-Portal. *J. Phys. : Cond. Mat.*, 14(11) : 2745-2779 (2002)

- [120] E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, and J.M. Soler, User's guide, SIESTA 2.0 (2006)
- [121] O.F. Sankey, and D.J. Niklewski, Phys. Rev. B 40, 3979 (1989)
- [122] D. Sánchez-Portal, J.M. Soler, and E. Artacho, J. Phys ? : Condens. Matt. 8, 3859, (1996)
- [123] J. Junquera, Ó Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho, Phys. Rev. B, 64(23), 235111 (2001)
- [124] J. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, J. Phys. : Condens. Matt. 14, 2745 (2002)
- [125] D. Trinkle, D. Hatch, H. Stokes, R. Hennig, and R. Albers, Phys. Rev. B, 72, 014105 (2005)