

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

## MEMOIRE DE MASTER

Filière : Physique

Option : Nanophysique

Présenté par :

**TAHAROUNT Amel**

Thème

**Effet de  $C_2H_2$  sur les propriétés structurales, électroniques et  
magnétiques des agrégats libres  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$ .**

Devant le jury d'examen composé de :

El Kechai	Aziz	Professeur	U.M.M.T.O.	Président
Amitouche	Fadila	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O.	Rapporteur
Lalam	Fadila	Professeur	U.M.M.T.O.	Examineur

Soutenue publiquement le : 20/09/2020

# Résumé

*Dans ce travail nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT telle qu'elle est mise en œuvre dans le code de calcul VASP pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$  en interaction avec l'acétylène ( $C_2H_2$ ) à l'état neutre, anionique et cationique. Les équations monoélectroniques de Khon et Sham sont exprimées dans l'approche du pseudopotentiel et les fonctions d'ondes monoélectroniques sont développées sur une base d'ondes planes (PAW). Les interactions d'échange et corrélation sont traitées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA), en utilisant la fonctionnelle PBE. Nous avons commencé notre étude par la détermination des structures géométriques les plus stables des agrégats  $Fe_nS_m-C_2H_2$ , ensuite nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques et magnétiques de ces agrégats. Nous avons montré que la molécule  $C_2H_2$  n'est pas dissociée lors de l'interaction avec les agrégats hôtes  $Fe_nS_m$ . Nous avons constaté que l'effet de  $C_2H_2$  sur les propriétés physico-chimiques reste limité, cela est due à la préservation de la structure géométrique des agrégats fer-soufre.*

# Abstract

*In this work, we used the theory of the functional electron density as implemented in the VASP code for the study of structural, electronic and magnetic properties of  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  and  $Fe_4S_4$  in interaction with the acetylene ( $C_2H_2$ ) in the neutral, anionic and cationic state. The monoelectronic equations of Khon and Sham are expressed in the pseudopotential approach, and the monoelectronic wave functions are developed on a plane wave basis (PAW). The exchange and correlation interactions are processed with the generalized gradient approximation (GGA), using the functional PBE. We began our study by the determination of the most stable geometric structures of  $Fe_nS_m - C_2H_2$  clusters, then we were interested in the electronic and magnetic properties of these clusters. We showed that the molecule  $C_2H_2$  is not dissociated when interacting with  $Fe_nS_m$  host clusters. we have found that the effect of  $C_2H_2$  on physico-chemical properties remains limited, due to the preservation of the geometric structure of the iron-sulfur clusters.*

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique de l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou.*

*Je tiens à remercier ma promotrice, Amitouche Fadila qui m'a aidé et soutenue tout au long de ce travail, et qui n'a jamais manqué de m'orienter et de me conseiller pour la concrétisation de ce travail. Ce fut une chance pour moi de travailler sous sa direction. Qu'elle trouve ici ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie aussi le professeur Said Bourab pour m'avoir fait part de ses remarques scientifiques pour améliorer mon travail .*

*Je tiens à remercier avec plus grande gratitude Mr El Kechai Aziz de l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie également Mme Lalam Fadila d'avoir accepté de se joindre à ce jury comme examinateur.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds à tous les membres de ma famille de m'avoir toujours encouragé et de croire en moi.*

# Table des matières

Table des matières . . . . .	i
Table des figures . . . . .	iii
<b>1 Théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 Equation de Schrödinger . . . . .	3
1.3 Approximations . . . . .	4
1.4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	5
1.5 Les différents niveaux d'approximations de l'énergie d'échange et de corrélation . . . . .	9
1.5.1 Approximation de la Densité Locale (LDA) . . . . .	9
1.5.2 Approximation du Gradient Généralisée (GGA) . . . . .	10
<b>2 Etude des agrégats <math>Fe_nS_m-C_2H_2</math></b>	<b>11</b>
2.1 Introduction . . . . .	11
2.2 Code VASP et tests de calculs . . . . .	11
2.3 Agrégats Fe-S : état actuel de la question . . . . .	12
2.4 Propriétés structurales et magnétiques des agrégats $Fe_nS_m - C_2H_2$ . . . . .	15
2.4.1 Agrégats $Fe_2S_2^{-/0/+} - C_2H_2$ . . . . .	15
2.4.2 Agrégats $Fe_3S_4^{-/0/+} - C_2H_2$ : . . . . .	17
2.4.3 Agrégat $Fe_4S_4^{-/0/+} - C_2H_2$ : . . . . .	20
2.5 Conclusion . . . . .	21
<b>3 Propriétés électroniques et chimiques des agrégats <math>Fe_nS_m-C_2H_2</math></b>	<b>22</b>
3.1 Introduction . . . . .	22
3.2 Énergie de détachement vertical (VDE) . . . . .	24

3.3	Affinité électronique adiabatique (AEA)	24
3.4	Potentiel d'ionisation adiabatique (PIA)	25
3.5	Durété chimique $\eta$	25
3.6	Conclusion	26
	<b>Conclusion générale</b>	<b>27</b>

# Table des figures

2.1	<i>Les structures géométriques fondamentales des agrégats libres <math>Fe_2S_2, Fe_3S_4</math> et <math>Fe_4S_4</math>, à l'état neutre (première colonne), anionique (deuxième colonne) et cationique (troisième colonne), caractérisées par leur groupe ponctuel de symétrie et le moment magnétique totale <math>MM</math> (en unité <math>\mu_B</math>). . . . .</i>	14
2.2	<i>Structures géométriques optimisées des quatre premiers isomères des agrégats <math>Fe_2S_2 - C_2H_2</math>, à l'état neutre (première colonne), état anionique (deuxième colonne) et l'état cationique (troisième colonne), caractérisées par leur différence d'énergie relative <math>\Delta E</math>, leur groupe ponctuel de symétrie et leur moment magnétique totale <math>MM</math> (en unité <math>\mu_B</math>). . . .</i>	16
2.3	<i>Les Structures géométriques optimisées des quatre premiers isomères des agrégats <math>Fe_3S_4 - C_2H_2</math>, à l'état neutre (première colonne), anionique (deuxième colonne) et cationique (troisième colonne), caractérisées par leur différence d'énergie relative <math>\Delta E</math>, leur groupe ponctuel de symétrie et leur moment magnétique totale <math>MM</math> (en unité <math>\mu_B</math>). . . . .</i>	19
2.4	<i>Les structure les plus stables à l'état fondamentale de l'agrégat <math>Fe_4S_4 - C_2H_2</math> (a) état neutre, (b) état anionique, (c) état cationique, avec leur groupes ponctuels de symétrie et leur moment magnétique total <math>MM</math> (en unité <math>\mu_B</math>). . . . .</i>	20
3.1	<i>Évolution des propriétés électroniques et chimiques des agrégats libres <math>Fe_mS_n</math> et <math>Fe_mS_n - C_2H_2</math> en fonction de la taille <math>(n,m)</math>, à l'état fondamentale. (a) : Énergie de détachement verticale <math>VDE</math>, (b) : Affinité électronique adiabatique <math>AEA</math>, (c) : Potentiel d'ionisation adiabatique <math>AIP</math>, (d) : Dureté chimique. . . . .</i>	23

# Introduction

L'intérêt pour les matériaux de taille nanométrique n'a cessé de croître ces vingt dernières années. Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés ou des comportements particuliers, utilisés notamment pour de nouvelles applications technologiques. Leurs propriétés physico-chimiques peuvent être très différentes de celles du solide en raison du grand rapport surface/volume. Les agrégats en font une classe particulière. Ce sont des nanoparticules composées de deux à quelques milliers d'atomes. Ils présentent un intérêt pour des groupes de recherche d'horizons divers (biologie, physique du solide, atomique, moléculaire, nucléaire ...). Des modèles développés en physique nucléaire ont d'ailleurs été appliqués avec succès aux agrégats (structure en couches, résonances géantes, fission). C'est dire l'enthousiasme que suscitent ces matériaux dans les laboratoires de recherche. Il faut rappeler que cette thématique fait l'objet d'un thème de recherche dans l'équipe de Mr. Bouarab Said, Professeur, au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) et ce, depuis plusieurs années.

Le présent travail porte sur une étude théorique systématique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$ , qui forment le cœur des protéines, en interaction avec la molécule d'Acétylène  $C_2H_2$ . Cette étude sera faite pour leur état neutre anionique et cationique. Nous commencerons par la détermination préalable des structures géométriques (optimisées) des agrégats libres  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$ , tout en les caractérisant d'un point de vue électronique et magnétique. Ce travail a été, en grande partie, fait dans l'équipe de recherche à laquelle je suis affectée. Néanmoins nous avons repris et vérifié, avec succès, la plupart de ces calculs à titre d'initiation. Dans un deuxième temps, c'est l'objet principal de ce travail, nous allons étudier l'effet de  $C_2H_2$  sur ces agrégats Fe-S. Il faut signaler que le problème fondamental dans ce type de systèmes contenant des métaux de transition (ici Fe) est l'existence de plusieurs états de spin qu'il faudrait considérer pour une même structure

géométrique.

Pour les structures les plus stables, nous allons calculer certaines propriétés électroniques telle que l'énergie de détachement vertical (énergie d'ionisation de l'anion) et l'affinité électronique. Les résultats obtenus seront comparés à ceux des agrégats libres  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$  pour lesquels des mesures expérimentales existent, pour en déduire l'effet de l'interaction avec la molécule  $C_2H_2$ . Pour cela nous avons utilisé le code de simulation *ab initio* VASP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sera explicitée dans le chapitre 1. Ce modèle qui utilise un développement d'ondes plane et des pseudopotentiels sera présenté brièvement au chapitre 2. Enfin, les résultats des calculs et leurs interprétations seront exposés aux chapitres 2 et 3.

# Théorie de la fonctionnelle de la densité

## 1.1 Introduction

Le calcul des propriétés physiques de tels système passe d'abord par la résolution de l'équation de Shrödinger, des méthodes de calculs sophistiquées telles que les méthodes *ab-initio* auto-cohérentes sont nécessaires pour la résolution approchée de cette équation.

Parmi ces méthodes qui ont grandement fait avancer l'étude des nanomatériaux, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) d'une part et la génération de pseudo-potential d'autre part, celle-ci vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont le traitement numérique a été rendu possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

## 1.2 Equation de Schrödinger

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons est extrêmement difficile voir impossible, il faut avoir recours à plusieurs approximations pour simplifier les calculs. La forme indépendante du temps de l'équation de Schrödinger est :

$$H\psi = E\psi, \quad (1.1)$$

où : H est l'opérateur Hamiltonien, E est l'énergie et  $\psi$  est la fonction d'onde du système à N particules. L'équation 1.1 peut être résolue d'une façon exacte dans le cas d'un système simple comme l'atome d'hydrogène, composé d'un nucléon et d'un

électron. Cependant la structure des systèmes réels possèdent des atomes avec des dizaines d'électrons et de nucléons, dans ce cas la fonction d'onde du système s'écrit  $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ . où  $r_i$  représente la position et le spin de la particule  $i$ . l'Hamiltonien est donnée par l'expression :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar}{2} \sum_k \frac{\nabla^2}{M_k}}_{T_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|}}_{V_{NN}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} - \underbrace{\sum_{i,k} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}}_{V_{ext}}, \quad (1.2)$$

$\hbar$  : la constante de Planck divisé par  $2\pi$ .

$m, r_k$  : la masse et les coordonnées de l'électron.

$M_k$  et  $R_k$  : la masse et les coordonnées du noyau, respectivement.

$Z$  : la charge des constituant du noyau.

Les indices  $i$  et  $j$  sont des associés aux électrons et  $k, l$  sont associés aux noyaux.

Le premier terme de l'équation représente l'énergie cinétique des noyaux  $T_N$ , le second terme est l'énergie de l'interaction coulombienne répulsive entre les noyaux  $V_{NN}$ , le troisième terme est l'énergie cinétique des électrons  $T_e$ , le quatrième terme est l'interaction électrostatique répulsive entre les électrons  $V_{ee}$ , et le dernier terme est l'interaction coulombienne attractive entre les électrons et le noyau, qui est considéré comme un potentiel externe  $V_{ext}$  agissant sur les électrons.

## 1.3 Approximations

Dans la pratique la résolution de l'équation 1.2 impose un certain nombre d'approximations pour faciliter les calculs et enfin aboutir à des solutions les plus proches des fonctions propres et des énergies réelles.

### Approximation Born Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, en se basant sur le fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (la masse d'un des constituants du noyau, proton ou neutron, est environ 1836 fois plus importante que celle de l'électron). Nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes, les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de

NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel supposé maintenant externe des noyaux.

L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle est supposée constante. l'Hamiltonien du système donné par l'équation 1.2 peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + V_{NN},$$

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ext}.$$

## Approximations de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Hartree [2] est une des premières approches qui a pour objectif de contourner la complication du système multicorps. Elle consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons. Fock [3] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli afin de résoudre le problème de la fonction d'onde totale antisymétrique qui était négligé par Hartree, en l'écrivant sous forme d'un déterminant de Slater [4], construit à partir des orbitales moléculaires décrivant le comportement individuel des électrons.

## 1.4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La théorie de la fonctionnelle de densité DFT (density functional theory en anglais) décrit un système en considérant la densité  $\rho(r)$  comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à N électrons est étudié dans l'espace de  $\rho(r)$  qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de  $3N$  de la fonction d'onde. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [7] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique. L'objectif principal de la DFT consiste en un passage du problème quantique à N corps en un problème mono-corps à l'aide du paramètre de la densité électronique  $\rho(r)$ .

## Approche de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas-Fermi, qui n'est considérée jusqu'à 1964 qu'un modèle, est l'une des premières théories de la DFT, car tous les termes de l'énergie totale sont exprimés en fonction de la densité de la charge électronique  $\rho(r)$ . L'approche de Thomas et Fermi suppose que la variation du potentiel vu par les électrons est suffisamment lente pour que l'énergie cinétique locale soit égale à celle d'un gaz homogène d'électrons libres avec la même densité vue localement. L'énergie totale du système d'électrons est ensuite exprimée au moyen de la densité à un électron.

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{3}{5}}(\vec{r}) d\vec{r} + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (1.3)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité  $\rho(\vec{r})$ . Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique  $\rho(\vec{r})$  dans un potentiel électrostatique externe  $V_{ext}$ . Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron. Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonctionnelle erronée de l'énergie cinétique. De plus, ce modèle dans sa version originale ne tient pas compte des effets d'échange et de corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apporté une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité.

## Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (HK), leur étude 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  $V_{ext}$ . Cette théorie est basée sur deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn :

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

En d'autres termes, la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental détermine implicitement (à une constante triviale près) le potentiel extérieur du système. Puis, à son tour le potentiel extérieure  $V_{ext}(r)$  fixe l'Hamiltonien à N corps qui

est alors totalement déterminé par la connaissance de  $\rho^{(1)}(r)$ .

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système à l'état fondamental en particulier son énergie.

À l'état fondamental, l'énergie totale d'un système poly-électronique en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r, \quad (1.4)$$

avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})].$$

$F[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle universelle donnée par la somme des énergies cinétique  $T_e[\rho(\vec{r})]$  du système d'électrons en interaction et du terme d'interaction électron-électron  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ .

**Théorème2** *l'énergie totale  $E[\rho^{(1)}]$  d'un système à  $N$  électrons est minimisée par la densité électronique de l'état fondamental, si les densités  $\rho^{(1)}$  du processus sont soumises aux contraintes  $\rho^{(1)} \geq 0$  et  $N[\rho^{(1)}] \equiv \int \rho^{(1)}(\vec{r})d^3r = N$ .*

Ainsi, la détermination de la densité électronique de l'état fondamental et l'énergie totale devient extrêmement simple par rapport au problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à  $3N$  dimensions : on fait varier la densité électronique en fonction de trois variables seulement (les trois coordonnées spatiales d'un électron) quel que soit le nombre d'électrons impliqués jusqu'à ce que l'on trouve le minimum de l'énergie totale.

Nous appliquons le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré  $E(\rho(\vec{r}))$ , avec la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  comme variable variationnelle :

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

où  $\mu$  est une constante de Lagrange qui impose la contrainte relative à la conservation du nombre de particules :

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

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

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

Malheureusement, le théorème de Hohenberg Kohn ne donne aucune information sur la fonctionnelle universelle  $F[\rho(\vec{r})]$ . Alors il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

## Équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) ont proposé une méthode qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif. Cela revient à exprimer la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

où  $T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction et  $E_H[\rho(\vec{r})]$  l'énergie coulombienne de Hartree, et  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et corrélation. L'énergie coulombienne de Hartree est donnée par :

$$E_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$$

Cette approche assure que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes à particules non interagissant entre elles. L'énergie totale du système se réécrit donc sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.8)$$

Nous avons :

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} = \frac{\partial T_0[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho}, \quad (1.9)$$

Nous posons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho}$$

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , est remplacé par un système fictif sans interaction dans un champ effectif  $V_{eff}$ . L'équation 1.7 est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} = \frac{\partial T_0[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} + V_{eff}(\vec{r}). \quad (1.10)$$

Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi les quelles le passage d'une description, basée sur la fonction d'onde à N électrons, à une autre avec N fonctions d'ondes mono-électroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérentes de Kohn et Sham suivant :

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

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

Les équations de Kohn et Sham se généralisent aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisés ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) ; elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$[-\vec{\nabla}^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow}\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}), \quad (1.12)$$

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

où  $\rho^{\uparrow}(\vec{r})$  et  $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$  représentent respectivement, les densités des électrons de spin  $\uparrow$  et de spin  $\downarrow$ . La résolution des ces équations est conditionnée par la connaissance de l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}$  en fonction de la densité électronique.

## 1.5 Les différents niveaux d'approximations de l'énergie d'échange et de 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 :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\vec{r})d^3\vec{r} + \int |\nabla\rho(\vec{r})|^2 \varepsilon_{xc}(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (1.13)$$

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

### 1.5.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA en anglais)[8] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la

valeur locale de  $\rho(\vec{r})$ ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La LDA consiste à considérer  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  comme une fonctionnelle locale de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , donc elle dépend de la densité en  $(r)$ . Les termes du premier et les ordres supérieurs du gradient de la densité électronique sont négligées, ainsi l'énergie d'échange- corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (1.14)$$

Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre, la LDA, présente des inconvénients : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de cohésion, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons. Nous noterons que la LDA traite l'échange localement, alors que la méthode Hartree Fock le traite sur tout le système rendant cette dernière mieux adaptée à ce genre de problème.

### 1.5.2 Approximation du Gradient Généralisée (GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximations en anglais), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)d\vec{r} \quad (1.15)$$

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et peut s'avérer plus efficace dans de nombreux cas. En effet, elle donne de meilleurs résultats pour les énergies d'activation des réactions chimiques. Elle est de plus, mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules et des solides.

# Etude des agrégats $Fe_nS_m-C_2H_2$

## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous commençons par présenter les travaux disponibles dans la littérature concernant les agrégats libres  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$  auxquels nous ferons référence pour discuter nos propres résultats obtenus pour ces agrégats en interaction avec la molécule acétylène  $C_2H_2$ . Nous allons d'abord préciser les paramètres essentiels du calcul, en relation avec le code VASP utilisé. Ensuite, nous entamons notre étude proprement dite, à savoir celle des agrégats  $Fe_nS_m - C_2H_2$  ( $n=2,3,4$ ) et ( $m=2,4$ ) dans le but de déterminer leurs structures géométriques les plus stables.

## 2.2 Code VASP et tests de calculs

La performance du code VASP a déjà été testée sur un certains systèmes à base de sulfures de fer dans l'équipe du Professeur S. Bouarab. On peut trouver les résultats des tests relativement complets sur les dimères  $FeS^{0/-/+}$  et  $S^{0/-/+}$  pour lesquels un certains nombre de propriétés structurales électroniques et vibrationnelles ont été calculées et comparées avec succès à des résultats expérimentaux disponibles [9, 10]. Ici nous nous sommes contentés de valider les paramètres utilisés dans ces calculs pour les compléter par la détermination de la structure géométrique de la molécule acétylène  $C_2H_2$  qui est linéaire et de structure H-C-C-H. Les distances C-H (1.07 Å) et C-C (1.21 Å) calculées sont en bon accord avec les longueurs de liaisons mesurées 1.06 et 1.2 Å respectivement.

Le code VASP (Vienna *ab initio* simulation package en anglais) [11] est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Il permet une optimisation des structures par dynamique moléculaire. Dans ce code, les équations monoélectroniques de Khon et Sham

sont exprimées dans l'approche du pseudopotentiel et les fonctions d'ondes monoélectroniques sont développées sur une base d'ondes planes PAW (de l'anglais *Projected Augmented Wave*) [12, 13]. Les effets d'échange et de corrélation entre les électrons sont traités dans l'approximation du gradient généralisé en utilisant la fonctionnelle développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). La relaxation des agrégats est faite dans une boîte ou super-cellule cubique et périodique de côté 15 Å, assez large pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre l'agrégat et son image. Les calculs sont effectués au seul point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La convergence sur l'énergie totale est fixée à  $10^{-7}$  alors que la tolérance sur les forces interatomiques, calculées par la méthode du gradient généralisé est de  $2 \cdot 10^{-3}$  eV/Å. L'énergie de coupure est de 400 eV. Pour les structures chargées, nous avons tenu compte des corrections dipolaires dans le calcul des énergies.

## 2.3 Agrégats Fe-S : état actuel de la question

Les agrégats Fe-S ont été découverts dans les années 60 dans le cadre d'études sur les bactéries photosynthétiques, fixatrices d'azote et les parties submitochondriales de cellules de mammifères [14, 15]. Ils ont depuis été trouvés dans tous les organismes vivants, y compris les archées et les bactéries. La recherche dans ce domaine est très active révélant des fonctions, structures et des états redox inattendus [16].

L'unité structurelle de base des agrégats de sulfure de fer est le rhombique  $Fe_2S_2$ , qui peut être combiné de plusieurs façons pour conduire à des agrégats canoniques [2Fe-2S], [3Fe-4S] et [4Fe-4S] et d'autres structures plus complexes. La détermination des géométries d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans l'étude de ces systèmes finis, Le soin qui lui est apporté va conditionner fortement la qualité des analyses ultérieures, car les conclusions peuvent changer totalement selon que toutes les géométries possibles auront été explorées ou non.

D'un point de vue expérimental, la synthèse de cations  $Fe_nS_m^+$  et d'anions  $Fe_nS_m^-$  ont été largement étudiés en phase gazeuse, à l'aide de la spectroscopie photoélectronique (PSE) les affinités électroniques (AE) et les énergies de détachement vertical (VDE) ont été déterminées [17]. Les résultats montrent que les anions les plus stables sont avérés être ceux avec  $n = m$  ou  $n = m \pm 1$  ce qui démontre que les espèces de  $Fe_nS_m^-$  ( $n = m = 2, 3, 4, 6$ ), qui sont des centres fer-soufre dans les protéines, sont également stables en phase gazeuse. Par ailleurs, des mesures de sonde chimiques ont

été réalisés pour les cations correspondants [18]. Un changement notable des (AE) des agrégats  $Fe_nS_m^-$  à la composition équiatomique ( $n = m$ ) été observé, leur réactivité à  $NH_3$  et  $C_2H_2$  est augmentée autour de  $n = m$ .

D'un point de vue théorique, il existe un certain nombre d'études sur les agrégats libres  $Fe_nS_m$ , basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [19, 20, 21, 22]. Tous ces calculs *ab initio* s'accordent sur leurs structures géométriques de base moyennant quelques faibles distorsions et des différences sur les distances interatomiques. Le résultat fondamental est que ces agrégats conservent leurs géométries qu'ils ont au cœur des protéines [21]. Nous avons repris un certain nombre de calcul de ces géométries (comme initiation à ce travail) et nous avons effectivement retrouvé ces arrangements atomiques. Les structures relativement les plus stables de ces agrégats neutres ainsi que les anions et les cations correspondants sont illustrées sur la figure 2.1. Ils sont les mêmes mais avec différentes caractéristiques (état de spin, symétrie, moment total).

### Agrégat $Fe_2S_2$

L'état fondamental de  $Fe_2S_2$  est un arrangement alterné d'atomes de fer et de soufre.[23, 24, 25, 26] Il a la forme d'un losange bouclé 3D (pour le neutre) de symétrie  $C_S$  dans lequel les entités  $Fe_2S$  forment un angle dièdre de  $155.9^\circ$  (Fig. 2.1). Dans cette configuration, le couplage magnétique Fe-Fe est parallèle, et le moment total est de  $8 \mu_B$  résultant des moments locaux des atomes Fe et S avec  $3.50$  et  $0.50 \mu_B$  respectivement.

### Agrégat $Fe_3S_4$ :

La géométrie de l'état fondamental de  $Fe_3S_4$  est également compatible avec la structure observée dans les protéines [23, 24, 25, 26]. Il a la forme d'un trimère de Fer coiffé par les atomes S (Fig. 2.1). Son moment magnétique total de  $4 \mu_B$  résulte d'un couplage antiparallèle entre un atome de fer ( $-2.93 \mu_B$ ) et ses deux voisins qui portent un moment identique ( $3.18 \mu_B$ ). Les atomes de soufre sont faiblement polarisés ( $0.43, 0.14, 2 \times 0.00 \mu_B$ ).

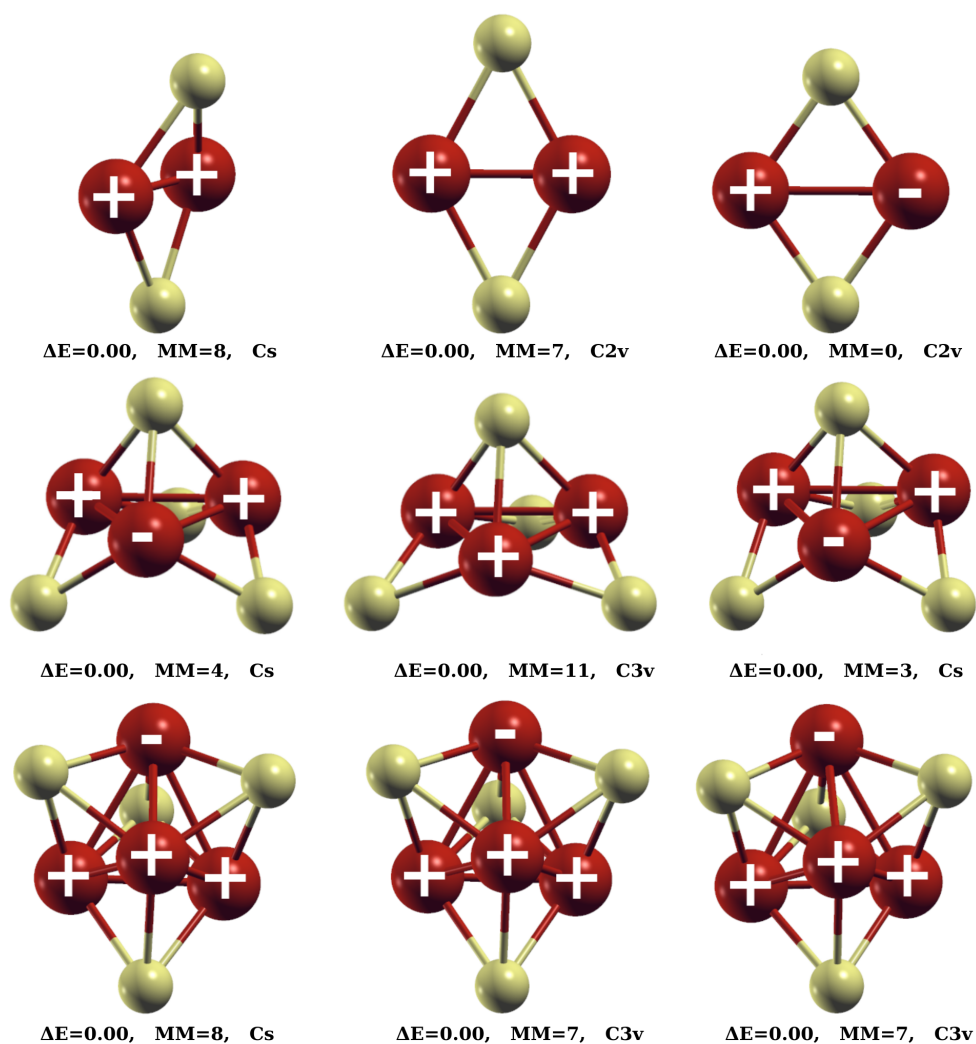


FIGURE 2.1 – Les structures géométriques fondamentales des agrégats libres  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$ , à l'état neutre (première colonne), anionique (deuxième colonne) et cationique (troisième colonne), caractérisées par leur groupe ponctuel de symétrie et le moment magnétique totale  $MM$  (en unité  $\mu_B$ ).

### Agrégat $Fe_4S_4$ :

Pour cet agrégat, la structure la plus stable est formée d'un squelette de Fer tétraédrique coiffé d'atomes de soufre (symétrie  $C_{3v}$ ). Il est en quelque sorte formé par les deux entités  $Fe_2S_2$  alternatifs où chaque face est un  $Fe_2S_2$  rhombique planaire (Fig. 2.1), reflétant ainsi la grande stabilité de cette unité. En raison de sa symétrie  $C_{3v}$ , il a trois liaisons Fe-Fe équivalentes de  $2.38\text{\AA}$ , et trois liaisons de  $2.61\text{\AA}$ . Ici aussi, l'agrégat présente une similitude avec sa structure protéinique. L'état de spin le plus stable est

de type antiparallèle où un atome de Fe ( $-2.52\mu_B$ ) a un spin opposé aux trois autres ( $3.26\mu_B$ ). L'atome de soufre reliant les trois atomes de fer équivalents est fortement polarisée ( $0.35\mu_B$ ), alors que les trois autres le sont nettement moins ( $3 \times 0.13\mu_B$ ).

## 2.4 Propriétés structurales et magnétiques des agrégats $Fe_nS_m - C_2H_2$

Nous rappelons que la complexité de ces calculs est due essentiellement aux différents états de spin possibles combinés au moment total qu'il a fallu considéré. C'est à dire qu'un arrangement atomique donné peut avoir différentes polarisations de spin avec un même moment.

### 2.4.1 Agrégats $Fe_2S_2^{-/0/+} - C_2H_2$

Les quatre structures géométriques de plus basse énergie, obtenues dans le cas de l'interaction  $Fe_2S_2 - C_2H_2$  dans les états neutre, anionique et cationique sont représentées sur la figure 2.2. Nous nous sommes limités volontairement aux quatre premiers isomères. Chaque structure est caractérisée par son énergie totale (rapportée à zéro pour la structure fondamentale), son groupe ponctuel de symétrie ainsi que par son moment magnétique total  $MM$ . Le moment  $MM$  résulte en grande partie de la polarisation de spins des atomes de fer. Celle-ci est indiquée par les symboles + (spins majoritaires) et - (spins minoritaires) sur les sphères atomiques correspondantes. Les moments induits sur les autres atomes (S, C et H sont généralement faibles, ils seront spécifiés si c'est nécessaire. Comme le montre la figure 2.2, tous les agrégats ont la même structure géométrique mais avec des arrangements ou des moments magnétiques différents. De plus, des changements sur les longueurs de liaison ont été constatés (non portées sur la figure). On appelle cela des isomères de spins. Le résultat le plus remarquable est la non dissociation de la molécule acétylène  $C_2H_2$ . Elle est liée à un atome de fer de l'agrégat hôte  $Fe_2S_2$  via deux liaisons avec les atomes de carbone. Cette liaison Fe=C est de type  $sp^3$ . Par contre cette molécule n'est plus linéaire comme à l'état libre. La structure géométrique de l'agrégat hôte  $Fe_2S_2^0$  passe d'un arrangement atomique 3D (Fig. 2.1) à un arrangement plan tout en subissant des modifications de distances inter-atomiques.

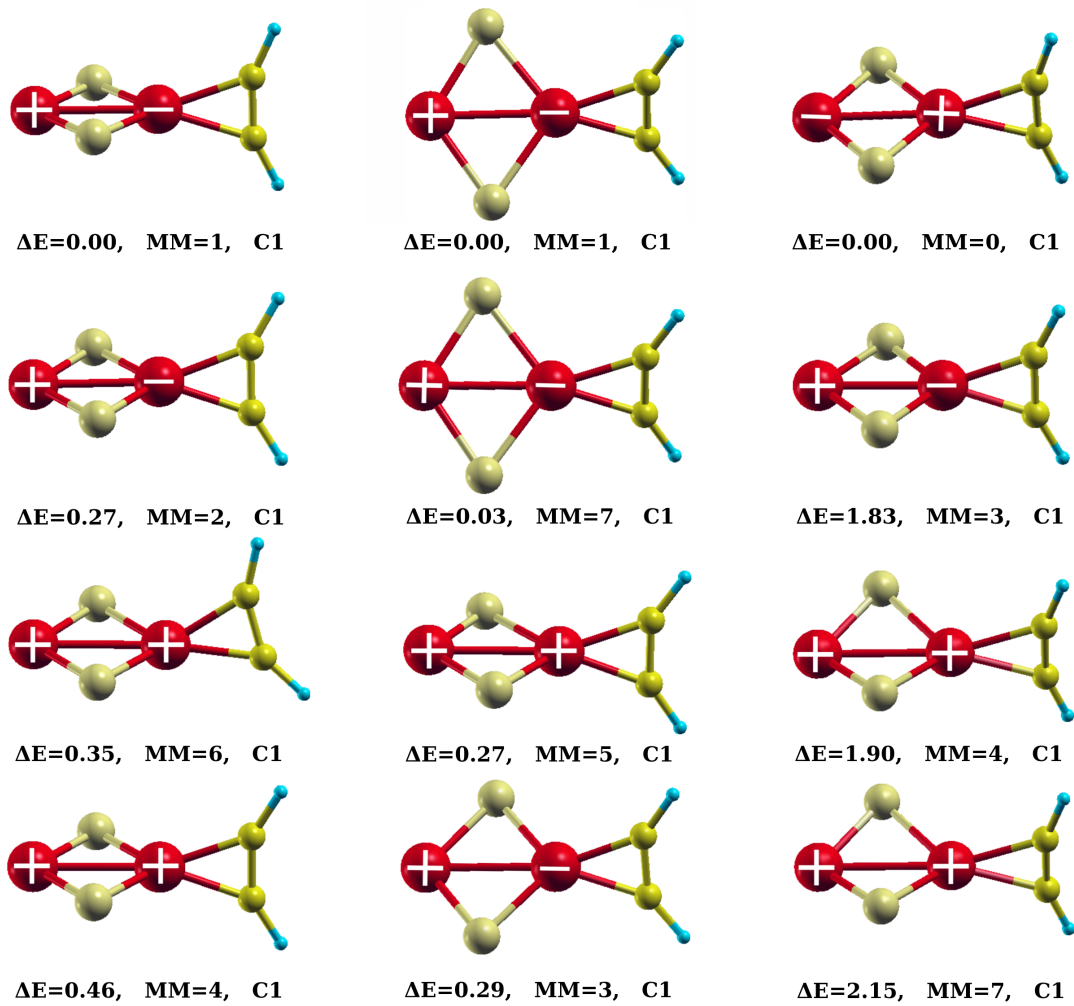


FIGURE 2.2 – Structures géométriques optimisées des quatre premiers isomères des agrégats  $Fe_2S_2 - C_2H_2$ , à l'état neutre (première colonne), état anionique (deuxième colonne) et l'état cationique (troisième colonne), caractérisées par leur différence d'énergie relative  $\Delta E$ , leur groupe ponctuel de symétrie et leur moment magnétique totale  $MM$  (en unité  $\mu_B$ ).

### Agrégat neutre $Fe_2S_2 - C_2H_2$

La structure fondamentale de cet agrégat est caractérisée par un moment total nul résultant d'une polarisation de spin anti-ferrimagnétique entre les deux atomes de fer. L'atome lié aux deux carbones, dû à sa proximité avec des atomes non magnétiques (C), porte un moment plus petit ( $-2.54 \mu_B$ ) que celui de l'autre atome ( $2.71 \mu_B$ ). La somme des moments des atomes restants est de  $-0.17 \mu_B$ . L'effet de la molécule acétylène sur l'agrégat libre  $Fe_2S_2$  (Fig. 2.2) se manifeste également par le changement

de la polarisation de spin Fe-Fe qui passe du ferromagnétique à l'anti-ferrimagnétique. On constate aussi une modification des distances interatomiques qui passe de 2.21 à 2.44 Å, soit un allongement de 10.4% pour la liaison Fe-Fe et d'un rétrécissement des deux distances Fe-S passant de 2.21 à 2.10 et 2.16 Å.

### **Agrégat anionique $Fe_2S_2 - C_2H_2$**

La structure anionique de plus basse énergie porte, quant à elle, un moment magnétique de  $1\mu_B$  résultant d'une polarisation de spin Fe-Fe de type anti-ferrimagnétique ( $-2.28$  et  $2.88\mu_B$ ). L'arrangement magnétique des atomes de fer est passé du ferromagnétique à l'état libre à anti-ferrimagnétique pour le même agrégat en interaction avec  $C_2H_2$ . Par contre la substructure  $Fe_2S_2$  n'est pas toute à fait plane comme pour l'agrégat libre  $Fe_2S_2$  [21]. Les longueurs de liaisons ont évidemment subi des relaxations. La distance Fe-Fe ( 2.21 Å) de l'agrégat libre passe à 2.46 Å alors que les deux distances équivalentes Fe-S de 2.23 Å, subissent un rétrécissement pour l'une 2.12 Å et pour l'autre 2.21 Å.

### **Agrégat cationique $Fe_2S_2 - C_2H_2$**

Dans ce cas la substructure  $Fe_2S_2$  ne subit que des relaxations de distances par rapport à la structure libre  $Fe_2S_2^+$ . Son moment total est de  $1\mu_B$  résultant d'un arrangement de spins anti-ferrimagnétique. L'atome Fe, lié à la molécule  $C_2H_2$ , porte un moment plus grand ( $2.48 \mu_B$ ) que celui du deuxième atome de fer ( $-3.04\mu_B$ ). La longueur de liaison Fe-Fe est restée approximativement la même (2.44 Å).

#### **2.4.2 Agrégats $Fe_3S_4^{-/0/+} - C_2H_2$ :**

Les résultats de l'optimisation des structures des agrégats  $Fe_3S_4 - C_2H_2$  dans les états neutre, anionique et cationique sont reportés sur la figure 2.3 où nous nous sommes limités aux quatre premiers isomères. Chaque structure est caractérisée par son énergie relative (0 eV pour la plus stable), son groupe ponctuel de symétrie et son moment magnétique total  $MM$ . De plus, la polarisation de spin des atomes de fer qui déterminent en grande partie le moment total  $MM$  est indiquée par les signes + (spins majoritaires) et - (spins minoritaires). La polarisation de spin induite par le fer sur les atomes  $C$  et  $H$  est relativement faible. Elle sera spécifiée dans le texte quand c'est nécessaire. D'autre part, nous n'allons pas discuter toutes les structures géométriques obtenues, mais nous concentrer plutôt sur les structures de plus basse énergie. Comme

pour les agrégats  $Fe_2S_2^{-0/+} - C_2H_2$ , le résultat fondamental de cette étude est la non-dissociation de la molécule  $C_2H_2$  lors de l'interaction avec l'agrégat hôte  $Fe_3S_4$ , et ce pour les trois états de charges (neutre, anion et cation). L'agrégat  $Fe_3S_4$  garde sa structure fondamentale de l'état libre (Fig 2.1), moyennant évidemment, des relaxations des distances interatomiques. En revanche, la molécule acétylène perd sa linéarité par la formation d'un angle C-C-H. Dans l'état le plus stable, la molécule  $C_2H_2$  est liée à un seul atome de fer par deux liaisons Fe=C, de type  $sp^3$ . Quant à la polarisation de spin, elle est identique pour les structures les plus stables neutre et anionique.

### **Agrégat neutre $Fe_3S_4 - C_2H_2$**

Dans l'état neutre de moment total  $4\mu_B$ , l'atome de fer, lié aux deux atomes de carbone, a son moment magnétique ( $-2.32 \mu_B$ ) opposé à ceux des deux autres atomes de fer qui portent, par symétrie, le même moment ( $2.76 \mu_B$ ). C'est à dire que la configuration de spin entre les atomes de fer est de type anti-ferrimagnétique, au même titre que dans l'agrégat libre  $Fe_3S_4$ .

### **Agrégat anionique $Fe_3S_4 - C_2H_2$**

Dans l'état anionique, le moment total est de  $5 \mu_B$ , augmenté de  $1 \mu_B$  par rapport à celui du neutre. C'est à dire que l'électron extra de l'anion est de spin majoritaire. La configuration de spin est qualitativement la même que celle du neutre. L'atome de fer, lié aux deux atomes de carbone, est polarisé négativement ( $-2.44 \mu_B$ ) par rapport aux deux autres atomes de fer qui portent par symétrie le même moment ( $3.04 \mu_B$ ), donnant lieu à un arrangement magnétique Fe-Fe de type anti-ferrimagnétique. Dans ce cas l'interaction avec la molécule  $C_2H_2$  change la polarisation de spins de l'agrégat libre  $Fe_3S_4$  qui est ferrimagnétique (tous les spins sont dirigés dans le même sens).

### **Agrégat cationique $Fe_3S_4 - C_2H_2$**

Pour le cation, l'extraction d'un électron conduit à une polarisation de spin ferrimagnétique. Mais son moment total résultant de  $7 \mu_B$  est augmenté de  $4 \mu_B$  par rapport à celui du neutre. L'atome de fer lié aux carbones porte un moment de  $0.76 \mu_B$  alors que les deux autres ont un moment beaucoup plus grand  $2.53 \mu_B$ . En général, les moments de l'anion et du cation sont augmentés ou diminués de  $1 \mu_B$  comparativement au neutre. Dans certains cas comme ici, la structure électronique a relativement changé à cause de la polarisation de haut spin qui fait que trois électrons de spin minoritaire

dans l'état neutre ont été transféré vers les spins majoritaires. IL faut noter aussi que la configuration anti-ferrimagnétique obtenue pour le neutre et l'anion, existe ici mais en 2ème position (2ème structure isomérique).

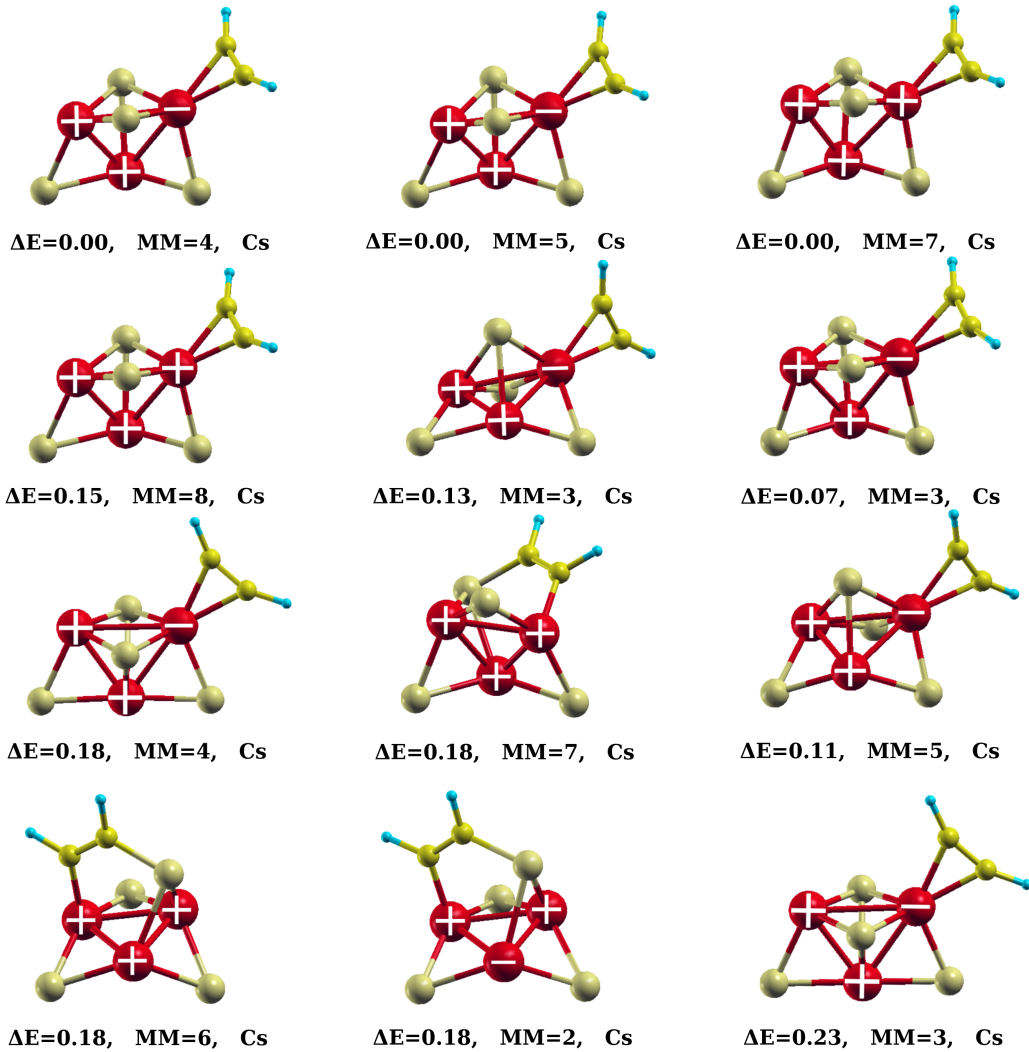


FIGURE 2.3 – Les Structures géométriques optimisées des quatre premiers isomères des agrégats  $Fe_3S_4 - C_2H_2$ , à l'état neutre (première colonne), anionique (deuxième colonne) et cationique (troisième colonne), caractérisées par leur différence d'énergie relative  $\Delta E$ , leur groupe ponctuel de symétrie et leur moment magnétique totale  $MM$  (en unité  $\mu_B$ ).

### 2.4.3 Agrégat $Fe_4S_4^{-/0/+} - C_2H_2$ :

Les résultats de l'optimisation des structures géométriques des agrégats  $Fe_4S_4^{-/0/+} - C_2H_2$  à l'état neutre, anionique, et cationique sont illustrés sur la figure 2.4. Contrairement aux autres agrégats présentés précédemment, ici nous nous sommes limités à la présentation des structures fondamentales (neutre, anion et cation). Les trois structures sont caractérisés par leur groupe ponctuel de symétrie et leur moment magnétique total  $MM$  qui provient majoritairement des atomes de fer. La polarisation de spin est indiquée par les signes (+) pour les spins majoritaires et (-) pour les spins minoritaires. Les moments induits sur les atomes S, C et H sont généralement faibles ; il seront mentionner si c'est nécessaire. La comparaison entre les structures géométriques des agrégats libres  $Fe_4S_4^{0/+/-}$  et celles en interaction avec  $C_2H_2$  nous a permis d'obtenir quelques résultats intéressants. Comme pour les agrégats précédents, la molécule  $C_2H_2$  n'est pas dissociée. Ce résultat est en accord avec les mesures expérimentales de *Nakajima et al* [18]. La structure géométrique de l'agrégat hôte  $Fe_4S_4$  est globalement préservée mais avec des distorsions et des élongations et/ou rétrécissement des distances interatomiques. La molécule  $C_2H_2$  perd sa linéarité en formant un angle C-C-H différent de zéro. On constate également des modifications dans les arrangements magnétiques ainsi que dans les distances interatomiques (non portées sur la figure).

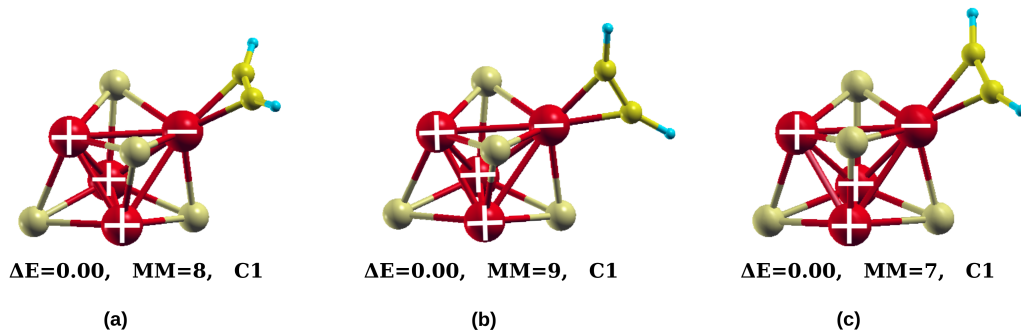


FIGURE 2.4 – Les structure les plus stables à l'état fondamentale de l'agrégat  $Fe_4S_4 - C_2H_2$  (a) état neutre, (b) état anionique, (c) état cationique, avec leur groupes ponctuels de symétrie et leur moment magnétique total  $MM$  (en unité  $\mu_B$ ).

#### Agrégat neutre $Fe_4S_4 - C_4H_2$

La structure de plus basse énergie de l'agrégat neutre  $Fe_3S_4 - C_2H_2$  est caractérisée par un moment totale de  $8\mu_B$ . La polarisation de spin entre les atomes de fer est de

type anti-ferrimagnétique qui est de même pour l'agrégat libre  $Fe_4S_4$  avec un moment magnétique de  $-2.46\mu_B$  pour l'atome de fer liée au carbone et  $3.04\mu_B$  pour les 3 atomes équivalents de fer (les moments induits sur les atomes S, C, H est sont faibles).

### Agrégat anionique $Fe_4S_4 - C_4H_2$

La structure anionique la plus stable porte un moment magnétique total de  $9\mu_B$ , diminué de  $1\mu_B$  par rapport à celui du neutre mais avec la même configuration de spin. L'atome de fer liée au  $C_2H_2$  est polarisée négativement ( $-1.98\mu_B$ ) opposé au trois autres atomes ( $2 \times 3.09\mu_B$  et  $3\mu_B$ ).

### Agrégat cationique $Fe_4S_4 - C_4H_2$

Dans l'état cationique le plus stable, le moment magnétique total a diminué de  $1\mu_B$  par rapport à l'état neutre ( $7\mu_B$ ), l'arrangement magnétique reste inchangé. Le moment magnétique de l'atome de fer liée au carbone est  $-2.4\mu_B$ , pour les trois autres il est  $2 \times 2.77\mu_B$  et  $2.93\mu_B$ .

## 2.5 Conclusion

L'interaction des agrégats  $Fe_2S_2^{0/-/+}$ ,  $Fe_3S_4^{0/-/+}$  et  $Fe_4S_4^{0/-/+}$  avec la molécule acétylène  $C_2H_2$  conduit aux résultats suivants :

- Les agrégats hôtes  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$  préservent leurs structures géométriques de l'état libre moyennant des distorsions et et/ou des modifications des longueurs de liaisons. Pour certains agrégats la polarisation de spins est également préservée , mais celle-ci est généralement modifiée avec des moments totaux différents.
- La molécule  $C_2H_2$  est liée à un seul atome de fer par deux liaisons  $Fe=C$ , de type  $sp^3$ , elle n'est pas dissociée mais perd sa linéarité par rapport à l'état libre en formant un angle C-C-H de l'ordre de 150 degrés. Ce résultat est conforme aux mesures de réactivité de ces agrégats avec la dite molécule[18].

# Propriétés électroniques et chimiques des agrégats $\text{Fe}_n\text{S}_m\text{-C}_2\text{H}_2$

## 3.1 Introduction

Après avoir déterminé les structures géométriques les plus stables des agrégats étudiés, nous allons discuter, dans ce chapitre, l'évolution de quelques unes de leurs propriétés électroniques et chimiques. Nous nous sommes intéressés particulièrement à deux grandeurs fondamentales : l'énergie de détachement vertical (VDE) et l'affinité électronique adiabatique (AEA). Pour les agrégats  $\text{Fe}_n\text{S}_m$ . Cela nous permettra de voir comment changent ces quantités par l'adjonction de la molécule acétylène. Nous avons également calculé le potentiel d'ionisation adiabatique  $AIP$  de ces agrégats et leur dureté chimique ( $\eta$ ) qui est une grandeur directement reliée à  $IP$  et  $AE$ . Malheureusement, il n'existe pas de mesures expérimentales disponibles pour l'instant. Et comme ces quatre grandeurs sont corrélées, nous avons préféré les présenter sur une seule figure (Fig. 3.1) comportant quatre graphes représentant ces grandeurs (VDE, AEA, AIP et  $\eta$ ). Pour comparaison, nous avons inclus les valeurs mesurées de la VDE (avec ses incertitudes) et AEA de *Nakajima et al* [18].

Le calcul de l'énergie de liaison a été volontairement omis pour manque de données expérimentales. Certes, c'est une grandeur importante qui nous renseigne sur la stabilité des agrégats. Mais néanmoins, nous verrons que le calcul des grandeurs de l'affinité électronique et de l'énergie de détachement verticale pour lesquelles des données expérimentales existent, nous permettra de valider les résultats obtenus. Nous rappelons seulement que l'énergie de liaison par atome représente l'énergie qu'il faudrait pour dissocier une structure en des atomes individuels.

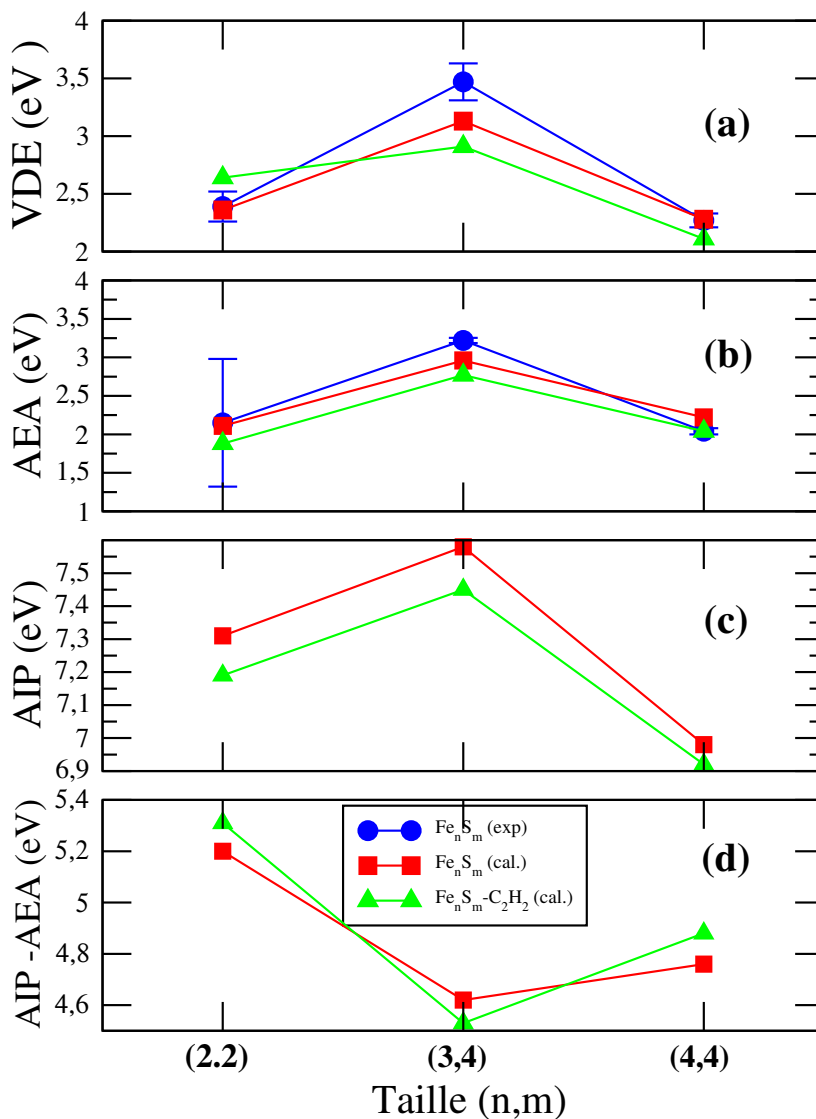


FIGURE 3.1 – Évolution des propriétés électroniques et chimiques des agrégats libres  $Fe_mS_n$  et  $Fe_mS_n - C_2H_2$  en fonction de la taille  $(n,m)$ , à l'état fondamentale. (a) : Énergie de détachement verticale  $VDE$ , (b) : Affinité électronique adiabatique  $AEA$ , (c) : Potentiel d'ionisation adiabatique  $AIP$ , (d) : Dureté chimique.

## 3.2 Énergie de détachement vertical (VDE)

La VDE est définie comme étant la différence entre les énergies totales des états neutre et anionique, les deux géométries étant optimisées à l'état anionique. C'est en quelque sorte l'énergie d'ionisation de l'anion. :

$$VDE = E_{(Geom.Optim.Anion)}^{(0)} - E_{(Geom.Optim.Anion)}^{(-)} \quad (3.1)$$

D'après sa définition, la VDE est légèrement plus grande en valeur absolue que l'affinité électronique adiabatique (AEA). La différence entre ces deux valeurs s'explique simplement par le fait que, dans le calcul de AEA, la structure géométrique à l'état neutre et celle à l'état anionique sont relaxées séparément. Cependant, le calcul de 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.

Comme on peut le voir sur la figure 3.1(a), les résultats du calcul de la VDE des agrégats  $Fe_nS_m$  concordent relativement bien avec ceux de l'expérience. A l'exception de la valeur calculée pour  $Fe_3S_4$  (3.13 eV) qui diffère de 0.2 eV de la valeur mesurée ( $3.47 \pm 0.14$  eV : borne inférieure), les valeurs calculées se situent dans la plage des valeurs expérimentales. Ces différences peuvent être mises à l'actif à quelques imperfections dans les mesures expérimentales comme cela avait été mentionné par les auteurs [18].

L'effet de l'adjonction de la molécule acétylène sur la VDE reste limité dans le sens où les valeurs calculées avec  $C_2H_2$  sont proches de celles des agrégats Fe-S seuls. Elles sont légèrement plus faibles pour  $Fe_3S_4-C_2H_2$  et  $Fe_4S_4-C_2H_2$  et inversement pour  $Fe_2S_2-C_2H_2$ . Cela peut s'expliquer par le fait que les structures géométriques des agrégats hôtes Fe-S, calculées sous l'interaction avec  $C_2H_2$  sont préservées. Les distorsions et relaxations observées sur ces substructures Fe-S ne sont d'ailleurs pas trop significatives.

## 3.3 Affinité électronique adiabatique (AEA)

L'affinité électronique adiabatique se calcule en faisant la différence entre l'énergie électronique de l'agrégat anionique optimisé et celle du neutre optimisé. Cette quantité donne une mesure de stabilité des agrégats lors du processus de réactivité :

$$AEA = E_{(Geom.Optim.Neutre)}^{(0)} - E_{(Geom.Optim.Anion)}^{(-)} \quad (3.2)$$

La figure 3.1(b) donne l'évolution de cette grandeur (AEA) en fonction de la taille  $(n, m)$  pour les deux types d'agrégats  $Fe_nS_m$  et  $Fe_nS_m - C_2H_2$ . Nous portons également les valeurs mesurées par *Nakajima et al* [18] pour les agrégats libres  $Fe_nS_m$  ainsi que celles calculées pour ces mêmes agrégats. Comme on peut le voir, On a un bon accord entre les valeurs calculées et mesurées pour les agrégats  $Fe_nS_m$ . Comme pour l'énergie de détachement verticale, les résultats de AEA obtenus donnent plus de crédit aux calculs de cette même affinité pour les agrégats  $Fe_nS_m - C_2H_2$ . Ici aussi, l'effet de l'acétylène n'est pas grandement significatif.

### 3.4 Potentiel d'ionisation adiabatique (PIA)

Adiabatic Ionization Potential, en anglais (AIP) donne la mesure de l'ionisation des agrégats, c'est à dire l'énergie nécessaire pour arracher un électron de l'agrégat. Elle est calculée en faisant la différence entre l'énergie électronique d'une structure à l'état cationique et celle à l'état neutre, chacune étant optimisée dans sa géométrie :

$$AIP = E_{(Geom.Optim.Cation)}^{(+)} - E_{(Geom.Optim.Neutre)}^{(0)} \quad (3.3)$$

Cette grandeur est portée sur la figure 3.1(c) pour les agrégats Fe-S et  $Fe_nS_m - C_2H_2$ . Il n'existe malheureusement pas de mesures expérimentales disponibles pour comparer. Comme on peut le voir sur la figure, l'effet de  $C_2H_2$  est relativement significatif notamment pour  $Fe_2S_2$  et  $Fe_3S_4$ . Des calculs préliminaires de la population de Mulliken (distribution électronique des électrons) montre que l'électron arraché provient essentiellement de la molécule  $C_2H_2$ . C'est à dire que la préservation de la substructure Fe-S n'est pas déterminante dans ce cas comme dans la VDE et AEA.

### 3.5 Durété chimique $\eta$

La dureté chimique, mesure la résistance (ou l'opposition) à la redistribution de charges. Elle est définie comme étant la différence entre l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation :

$$\eta = \frac{1}{2}(AIP - AEA) \quad (3.4)$$

Comme son nom l'indique la dureté chimique nous renseigne sur la stabilité chimique de l'agrégat. Ce calcul montre (Fig. 3.1)(d), d'une part, que les agrégats  $Fe_3S_4$  et  $Fe_3S_4 - C_2H_2$  sont plus réactifs que les deux autres ( $\eta$  est plus faible). D'autre part,

la molécule  $C_2H_2$  augmente légèrement la réactivité de  $Fe_3S_4$  et diminue celles  $Fe_2S_2$  et  $Fe_4S_4$ .

## 3.6 Conclusion

Les résultats de calculs de VDE et AEA pour les agrégats Fe-S sont un bon accord avec les valeurs mesurées. Cela donne plus de crédit aux structures géométriques déterminées pour les agrégats (Fe-S)- $C_2H_2$ . Pour ces derniers les résultats montrent que l'effet de l'adjonction de l'acétylène sur les propriétés électroniques des agrégats Fe-S reste limité. Cela s'explique en grande partie par la préservation de la structure géométrique des agrégats hôtes Fe-S.

# Conclusion générale

Les agrégats fer-soufre découverts dans les systèmes biologiques ont reçu beaucoup d'attention et ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques, dans le but de développer quelques applications d'un intérêt technologique et industriel important. La connaissance approfondie à l'échelle nanométrique de leur propriétés s'impose.

Nous avons effectués des calculs *ab initio* de propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats  $Fe_nS_m - C_2H_2$  dans leurs états neutres, anioniques et cationiques. L'objectif principal de cette étude a porté sur l'effet de l'adjonction de la molécule acétylène  $C_2H_2$  sur les propriétés connues des agrégats fer-soufre. Pour cela nous avons utilisé le code de calcul VASP. C'est un code *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans sa version pseudopotentielle où les fonctions d'onde sont développées sur une base d'onde planes. Plusieurs études sur les agrégats hôtes  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  et  $Fe_4S_4$  existent, ils s'accordent tous sur leurs structures géométriques de base à l'exception de quelques faibles distorsions, d'où nous avons repris quelques résultats comme référence dans nos calculs. Nous avons consacré la plus grande partie de notre travail à l'étude des géométries des quatre premiers isomères des agrégats  $Fe_nS_m - C_2H_2$  pour les différents états de charges. L'analyse structurale montre d'une part que les agrégats hôtes préservent leurs structures géométriques de l'état libre moyennant des distorsions et/ou des modifications des longueurs de liaisons. D'autre part la molécule  $C_2H_2$  n'est pas dissociée mais perd sa linéarité de l'état libre en formant un angle C-C-H de l'ordre de 150 degrés, ce qui est conforme aux mesures de la réactivité chimique publiées par ailleurs. D'un point de vue électronique l'effet de la molécule  $C_2H_2$  reste limité. Les valeurs de l'énergie de détachement verticale et l'affinité électronique calculées sont proches de celle des agrégats Fe-S seuls. Cela s'explique par la préservation de la structure géométrique des agrégats hôtes. Par contre l'effet

de la molécule  $C_2H_2$  est relativement significatif dans le calcul du potentiel d'ionisation adiabatique, il donne lieu à une diminution comparées à celles des agrégats libres Fe-S. Dans ce cas la préservation de la structure géométrique ne peut pas être déterminante. Enfin, la stabilité chimiques est vérifiée par un calcul de la dureté. Nous avons constaté que les agrégats  $Fe_3S_4$  et  $Fe_3S_4 - C_2H_2$  sont plus réactifs que les deux autres. Par ailleurs la molécule  $C_2H_2$  augmente légèrement la réactivité de  $Fe_3S_4$  et diminue celles  $Fe_2S_2$  et  $Fe_4S_4$ .

# Bibliographie

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [2] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii.some results and discussion,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, pp. 111–132, 1928.
- [3] V. Minkine, B. Simkine, and R. Miniaev, “Théorie de la Structure Moléculaire,” *Éditeur Mir*, 1982.
- [4] J. C. Slater, “A simplification of the Hartree-Fock method,” *Physical Review*, vol. 81, no. 3, p. 385, 1951.
- [5] L. H. Thomas, “The Calculation of Atomic Fields in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society,” *Cambridge University Press*, vol. 23, p. 542–548, 1927.
- [6] “Méthode statistique pour déterminer certaines propriétés de l’atome et leur application à la théorie du système périodique des éléments,” *Journal of Physics*, vol. 48, pp. 73–79.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev*, p. 140, 1965.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [9] S. Tazibt, A. Chikhaoui, S. Bouarab, and A. Vega., “Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Iron  $Fe_n S_{20\pm}$  ( $n=1-6$ ) Clusters,” *J. Phys. Chem*, vol. 121, pp. 3768–3780, 2017.
- [10] F. Amitouche, F. Saad, S. Tazibt, S. Bouarab, and A. Vega., “Structural and Electronic Rearrangements in  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  and  $Fe_4S_4$  Atomic Clusters under Attack of NO, CO,  $O_2$ ,” *J. Phys. Chem*, 2019.

- [11] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys*, vol. 47, pp. 558–561, 1993.
- [12] P. E. Blöchl, "Projector Augmented-Wave Method," *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.
- [13] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method.," *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys*, vol. 59, pp. 1758–1775, 1999.
- [14] H. Beinert, "Iron-Sulfur Proteins : Ancient Structures, Still Full of Surprises," *J. Biol. Inorg. Chem*, vol. 5, pp. 2–15, 2000.
- [15] H. Beinert, R. H. Holm, and E. Münck, "E. Iron-Sulfur Clusters : Nature's Modular, Multipurpose Structures.," *Science*, vol. 277, pp. 653–659, 1997.
- [16] E. Bill, "Iron-sulfur clusters-new features in enzymes and synthetic models.," *Hyperfine Interact.*, vol. 205, pp. 139–147, 2012.
- [17] N. Zhang, T. Hayase, H. Kawamata, K. Nakao, A. Nakajima, and K. Kaya, "Photoelectron Spectroscopy of Iron-Sulfur Cluster Anions," *J. Chem. Phys*, vol. 104, pp. 3413–3419, 1996.
- [18] A. Nakajima, T. Hayase, F. Hayakawa, and K. Kaya, "Study on iron- sulfur cluster in gas phase : electronic structure and reactivity," *Chem. Phys. Lett*, vol. 280, pp. 381–389, 1997.
- [19] O. Hübner and J. Sauer, "The Electronic States of  $Fe_2S_2^{-/0/+2+}$ ," *J. Chem. Phys*, vol. 116, pp. 617–628, 2002.
- [20] O. Hübner and J. Sauer, "Structure and Thermochemistry of  $Fe_2S_2^{-/0/+}$  Gas Phase Clusters and their Fragments.," *J. Phys. Chem*, vol. 4, pp. 5234–5243, 2002.
- [21] S. Tazibt, S. Bouarab, A. Ziane, J. C. Parlebas, and C. Demangeat, "Electronic, Magnetic and Structural Properties of Neutral, Cationic and Anionic  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_3S_4$  and  $Fe_4S_4$  Clusters," *J. Phys. B : At., Mol. Opt. Phys*, vol. 43, p. 165101, 2010.
- [22] L. P. Ding, X. Y. Kuang, P. Shao, and M.-M. Zhong, "Probing the Structural, Electronic and Magnetic Properties of Multicenter  $Fe_2S_2^{0/-}$ ,  $Fe_3S_4^{0/-}$  and  $Fe_4S_4^{0/-}$  Clusters," *J. Mol. Model*, vol. 19, pp. 1527–1536, 2013.
- [23] J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. DePamphilis, J. A. Ibers, and R. H. Holm, "Synthetic analogs of the active sites of iron-sulfur proteins. XI. Synthesis and properties of complexes containing the iron sulfide ( $Fe_2S_2$ ) core and the structures of bis[o-xylyl- $\alpha$ , $\alpha'$ -dithiolato- $\mu$ -sulfido-ferrate(III)] and

- bis[p-tolythiolato- $\mu$ -sulfido-ferrate(iii)] dianions.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, pp. 1032–1045, 1975.
- [24] C. Kerbs, J. N. Agar, A. D. Smith, J. Frazzon, D. R. Dean, B. H. Huynh, and M. K. Johnson, “Isca, an Alternate Scaffold for Fe-S Cluster Biosynthesis†,” *Biochemistry*, vol. 40, pp. 14069–14080, 2001.
- [25] M. K. Johnson, C. R. Staples, E. C. Duin, M. E. Lafferty, and R. E. Duderstadt, “Novel Roles for Fe-S Clusters in Stabilizing or Generating Radical Intermediates.,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 70, pp. 939–946, 1998.
- [26] F. A. Rotsaert, J. D. Pikus, B. G. Markley, and J. Sanders-Loehr, “N-Isotope effects on the Raman spectra of Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ferredoxin and Rieske ferredoxin : evidence for structural rigidity of metal sites.,” *J. Biol. Inorg Chem*, vol. 8, pp. 318–326, 2003.