



UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

Rapport de Stage

MASTER DE PHYSIQUE

Présenté par

MERABET Malika

sur le sujet intitulé :

**«Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des
agrégats libres Mn_nS ($n=1-5$) »**

Travail soutenu le 11 juillet 2016 devant le jury suivant :

MEGCHICHE El Hocine	Président
CHIKHAOUI Abdelaziz	Rapporteur
TAZIBT Slimane	Examineur

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats libres Mn_nS ($n=1-5$)

L'objectif principal de ce travail est d'accéder aux propriétés structurales, électroniques (énergie de liaison, différence d'énergie d'ordre 2, énergie de fragmentation, affinité électronique, potentiel d'ionisation) et magnétiques de petits agrégats libres Mn_nS ($n=1-5$). Ces propriétés sont déterminées à partir de calculs ab initio effectués avec le code VASP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et qui utilise la méthode des pseudo potentiels (PAW) et une base d'ondes planes. Les interactions d'échange et de corrélation entre les électrons sont traitées dans le cadre l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les résultats obtenus montrent, que l'adsorption d'un seul atome de soufre donne lieu à des modifications notables de la structure géométrique de Mn_n hôte, avec des relaxations de distances Mn-Mn importantes à l'instar de Mn_2 , Mn_3 et à un degré moindre Mn_5 . L'adsorption de l'atome S augment l'énergie de liaison et par conséquent stabilise les agrégats

Structural, electronic and magnetic properties of ferr standing Mn_nS ($n=1-5$) clusters.

The impact of sulphur doping on the structural and electronic properties of small manganese clusters with up to five atoms is investigated within the density functional theory in the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Neutral and charged states are considered in order to analyze the behavior of the vertical ionization potential and adiabatic electron affinity for Mn dimer. We find good agreement with experimental data for the above electronic indicators in the case of pure Mn clusters, and show that s doping enhances their absolute stability. Moreover, S gives rise to an odd-even behavior of the magnetic moment increases linearly with the size.

We show that doping with an S impurity is a way to increase the stability of small Mn nanoparticules, without substantially modifying their geometrical structures except for $n=2$ and $n=3$

Dédicaces et Remerciements

Je dédie ce modeste travail à mes grande et petite familles plus particulièrement mon mari ; je le dédie également à mes camarades du Master et à mes amis(es).

Je remercie mon directeur de stage Mr CHIKHAOUI Abdelaziz, chercheur au sein de Laboratoire de Physique et de Chimie Quantique, pour son encadrement.

Je remercie mon co-directeur de stage Mr BOUARAB Said, chercheur au sein de Laboratoire de Physique et de Chimie Quantique, pour sa collaboration.

Je remercie Melle HAMMAR Katia, doctorante, pour son aide précieuse.

Je remercie le directeur du laboratoire LPCQ Monsieur BOUZAR Hamid pour m'avoir accueilli au sein de son labo.

Je remercie tous les enseignants intervenant en Master pour la qualité de la formation qui nous a été assurée.

Enfin je remercie les membres du jury qui nous font l'honneur d'examiner ce mémoire.

Sommaire

Liste des figures	2
Liste des tableaux	3
Introduction	4
Chapitre 1.....	5
Approche théorique.....	5
1.1 Introduction :.....	5
1.2 Équation de Schrödinger:.....	5
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :	5
1.4 Modèle de Thomas-Fermi.....	6
1.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:	7
1.5.1 Premier Théorème:.....	7
1.5.2 Second Théorème:	7
1.6 Ansatz de Kohn et Sham:.....	8
1.7 Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation:.....	9
1.7.1 LDA ou approximation de la densité locale.....	9
1.7.2 GGA ou approximation du gradient généralisé:.....	10
1.8 Code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package):.....	10
1.8.1 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham :.....	11
Chapitre 2.....	12
Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats Mn_n (n=1-5) :.....	12
2.1 Génération des pseudo-potentiels du manganèse et du Soufre:	12
2.2 Tests de transférabilité des pseudo-potentiels aux dimères Mn_2 et S_2	13
2.2.1 Propriétés structurales des dimères Mn_2 et S_2 :	13
2.2.2 Propriétés électroniques et magnétiques des dimères Mn_2 et S_2	14
2.3 Propriétés structurales des agrégats Mn_n (n=3-5)	14
2.3.1 Isomères de Mn_3 :	15
2.3.2 Isomère de Mn_4 :	16
2.3.3 Isomère de Mn_5 :	17
2.3.4 Conclusion sur l'étude structurale :	17
Chapitre 3.....	18
Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats mixtes Mn_nS	18
(n = 1 – 5).....	18
3.1 Etude structurale.....	18
3.1. Résultats et discussions	19
3.1.1 Isomères de Mn_2S :	20
3.1.2 Isomère de Mn_3S :	20
3.1.3 Isomère de Mn_4S :	21
3.1.4 Isomère de Mn_5S	21
Conclusion sur l'étude structurale :	21
3.2 Propriétés électroniques et magnétiques	23
3.2.1 Energie de liaison.....	23
4.2.3 Energie de fragmentation	24
4.2.7 Propriétés magnétiques.....	25
Conclusion générale :	26
Bibliographie :	27

Liste des figures

Fig 1.1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

Fig. 2.1 – Structures géométriques des agrégats Mn_n , $n=1-5$, avec la symétrie du groupe ponctuel, et leurs énergies de liaison.

Fig2.2 : Quatre premiers isomères de Mn_3

Fig2.3 : Quatre premiers isomères de Mn_4

Fig2.4 : Quatre premiers isomères de Mn_5

Fig. 3.1 – Structures géométriques des agrégats Mn_nS , $n=1-5$, avec la symétrie du groupe ponctuel, et leurs énergies de liaison.

Fig. 3.2 : Les quatre premières isomères Mn_2S

Fig. 3.3 : Les quatre premières isomères Mn_3S

Fig. 3.4 : Les quatre premières isomères Mn_4S

Fig. 3.5 : Les quatre premières isomères Mn_5S

Fig3.6 : distance moyenne Mn-Mn en fonction de la taille n .

Fig. 3.7 : l'énergie de liaison en fonction de la taille n ($n=1-5$).

Fig. 3.8 : Energies de fragmentation en fonction de la taille n ($n=1-5$).

Fig. 3.9 : moment magnétique en fonction de la taille n ($n=1-5$).

Liste des tableaux

Tab.2.1 :Affinité électronique (AE) et potentiel d'ionisation des atomes Mn et S.

Tab. 2.2 :Distance inter atomique (r_e), énergie de liaison (E_l), moment magnétique total (M), potentiel d'ionisation (I.P), affinité électronique (E.A), symétrie des groupes ponctuels (Sgp) des dimères Mn_2 , S_2 et MnS .

Tab 3.1 : structures les plus stables des agrégats Mn_nS (n=2-5)

Introduction

Les sulfures de métaux de transition appartiennent à la catégorie des matériaux inorganiques. Ils sont largement utilisés en catalyse et dans divers domaines de l'industrie, notamment pétrolière, pour la désulfuration. Cette dernière consiste à séparer le soufre du pétrole brut. A l'échelle microscopique, ces matériaux ont des applications prometteuses en électronique et en opto-électroniques ^[1]

Le présent travail se fixe pour objectif principal la détermination des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de petits agrégats libres Mn_nS ($n = 1 - 5$) à partir de calculs ab initio utilisant le code de calculs VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Ce dernier est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. La résolution de l'équation de Kohn et Sham ^[2] utilise la méthode des pseudo-potentiels PAW (Projected Augmented Wave) et une base d'ondes planes. Les interactions d'échange et de corrélation entre les électrons sont traitées dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). La fonctionnelle énergie d'échange et corrélation est celle développée dans ce cadre par les auteurs Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ^[3]. L'optimisation des structures géométriques utilise la méthode du gradient conjugué (CG).

Ce mémoire est structuré de la manière suivante:

Dans le premier chapitre nous donnons un bref aperçu sur les concepts fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que la mise en œuvre du code VASP. Le deuxième chapitre est quant à lui consacré à la détermination des propriétés structurales des agrégats de manganèse purs et enfin dans le chapitre trois, nous entamons l'étude proprement dite sur les agrégats Mn_nS .

Chapitre1

Approche théorique.

1.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du XXI^e siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

1.2 Équation de Schrödinger:

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs particules (noyaux et électrons) est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 ^[4]. appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi$$

Où H est le hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes du hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau. Pour un système à plus d'un électron, l'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue analytiquement.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger ^[5]. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante (que l'on notera E_{II}). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives des noyaux (protons, neutrons) et des électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi$$

Dans le soucis d'alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T , celui du potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et enfin celui du potentiel d'interaction électron-électron et noyau-noyau par U . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater : c'est le cas de la méthode de Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

1.4 Modèle de Thomas-Fermi

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Llewellyn Thomas (1903-1992) ^[6] et Enrico Fermi (1901-1954) en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque h^3 de volume. Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique d^3r il est possible de remplir une sphère de l'espace des impulsions jusqu'à l'impulsion (ou quantité de mouvement) de Fermi.

$$(4/3)\pi p_f^3(r)$$

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

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r)$$

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

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

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

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r + \int V_{ext}(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange des électrons, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930 ^[7]

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications. La plus grande source d'erreur provient de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl Von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique ^[8] :

$$T_W[n] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} dr$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques ^[9] mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire ^[10].

1.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie **exacte** d'un système à plusieurs corps. La formulation applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe repose sur deux théorèmes essentiels qui furent démontrés et énoncés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 ^[11].

1.5.1 Premier Théorème:

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(r) & \Leftarrow & n_0(r) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\{r\}) & \rightarrow & \Psi_0(\{r\}) \end{array}$$

1.5.2 Second Théorème:

Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette

fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(r)$ de l'état fondamental.

1.6 Ansatz de Kohn et Sham :

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn (1923-2016) et Lu Sham (1938) ont proposé en 1965 un ansatz qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe ^[12]. Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite comme:

$$E_{HK}[n] = F[n] + \int V(r)n(r)dr$$

par l'expression suivante:

$$E_S[n] = T_S[n] + V_S$$

où $T_S[n]$ est l'énergie cinétique des électrons **sans interaction** et $V_S[n]$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $n_S(r)$ est strictement égale à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe $V_S[n]$ est défini comme :

$$V_S = V + U + (T - T_S)$$

C'est-à-dire si celui-ci inclut la correction à l'énergie cinétique à la suite de l'ansatz de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono électronique et écrire les équations de Kohn-Sham mono électroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}),$$

La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\phi_i(\vec{r})$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$n(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2.$$

Le potentiel effectif mono-électronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_s = V + \int \frac{n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{XC}[n_s(\vec{r})]$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation qui contient, outre les termes d'échange et corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonctionnelle d'échange et de corrélation constitue donc l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants. Ces dernières dépendent elles-mêmes du potentiel calculé à partir de la densité, etc.... Cette approche conduit donc à un processus auto-cohérent (self-consistent field) *qui* converge vers la densité électronique de l'état fondamental du système.

1.7 Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation:

Comme décrit plus haut la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Fondamentalement, deux types d'approximations sont utilisés: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

1.7.1 LDA ou approximation de la densité locale :

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

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

où $\varepsilon_{xc}[n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction $\varepsilon_{xc}[n]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[n]$ et de corrélation $\varepsilon_c[n]$:

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n]$$

La contribution provenant de l'échange électronique, dans l'approximation de la densité locale (LDA), est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac ^[13] :

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut initialement proposée par John C.

Slater (1900-1976) ^[14] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \cdot \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n_{\alpha}(\vec{r})^{4/3} n_{\beta}(\vec{r})^{4/3} d^3r$$

où α et β expriment les spins *up* et *down*.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quatique établi par Ceperley ^[15] et par Ceperley et Alder ^[16] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Hedin-Lundqvist, Perdew-Zunger ^[17] ou Volko-Wilkes-Nusair ^[18].

1.7.2 GGA ou approximation du gradient généralisé:

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons homogènes : elle supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\alpha}, n_{\beta}] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n_{\alpha}, n_{\beta}, \nabla n_{\alpha}, \nabla n_{\beta}] d^3r$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules : on peut citer à ce titre les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) ^[19], PW (Perdew-Wang) ^[20] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) ^[21]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles en se basant les principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) ^[22], P (Perdew86) ^[23] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) ^[3] sont construites de cette manière.

1.8 Code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package):

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) est un logiciel de simulation des propriétés structurales et électroniques de la matière condensée. Il repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de conditions 3D-périodiques. Les fonctions

d'onde sont développées sur une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudo-potentiels PAW (Projected Augmented Waves).

Le code VASP a été utilisé dans notre travail pour effectuer les calculs de structure électronique dans le cadre de la DFT. Il offre une bonne stabilité, précision et efficacité pour les simulations numériques ab initio. Pour ces raisons, c'est devenu un code largement utilisé par la communauté scientifique. Nous avons utilisé la GGA comme approximation du terme d'échange et corrélation. Cette approximation utilise la fonctionnelle développée par Perdew-Burke-Ernzerhof [3]

1.8.1 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham :

L'ansatz de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques connues sous le nom d'**équations de Kohn-Sham** :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. Pour pouvoir résoudre numériquement ces équations, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi trois types d'approximations qui peuvent être globalement distinguées en DFT [24]. L'une, purement conceptuelle, concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres ϵ_i obtenues après résolution (Contrairement à l'équation de Schrödinger, les valeurs propres des équations de Kohn et Sham ne représentent pas à proprement parler l'énergie). Il ne s'agit donc pas exactement d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation, d'ordre "technique", concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudo potentiels).

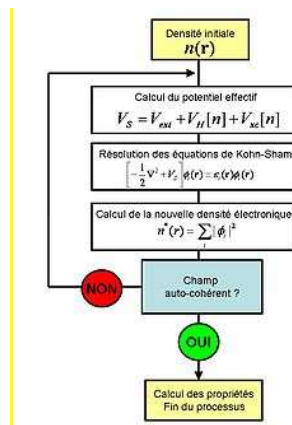


Figure 2.1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

Chapitre 2

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats Mn_n (n=1-5) :

Avant d'entamer les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats Mn_nS , dont les résultats sont présentés au chapitre 3, nous nous sommes d'abord intéressés à la détermination des propriétés structurales des agrégats de manganèse pur. Cela nous a permis de tester la validité de la méthode utilisée sur ces agrégats qui ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux théoriques [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31] et expérimentaux [32, 33, 34]. Puis, en partant des différents isomères optimisés pour chaque agrégat de taille n, nous avons considéré les différents sites possibles d'adsorption de l'atome de soufre pour déduire ceux de chaque agrégat Mn_nS , n=1-5.

Il faut noter que les calculs sont effectués en prenant en compte la polarisation de spin dans le cas colinéaire.

Nous rappelons que l'énergie d'échange et corrélation que nous utilisons est celle développée par Perdew, Burke et Ernzerof [3] (PBE).

2.1 Génération des pseudo-potentiels du manganèse et du Soufre:

Les pseudo potentiels, déjà générés, sont tirés de la bibliothèque de VASP. Comme premier test des deux pseudo potentiels, nous avons rassemblé dans le tableau (2.1) les résultats des calculs de l'affinité électronique (AE) et du potentiel d'ionisation (IP) des atomes Mn et S, de configurations électroniques fondamentales $[Ar] 3d^5 4s^2$ et $[Ne] 3p^4 3s^2$ respectivement.

Atome	Affinité électronique (AE) (eV)		Potentiel d'ionisation (IP) (eV)	
	Cal	Exp	Cal	exp
Mn	0.75	/	7.22	7.43 [b]
S	2.22	2.07 [a]	10.30	10.36 [b]

[a] réf 35

[b]réf 36

Tab.2.1 :Affinité électronique (AE) et potentiel d'ionisation des atomes Mn et S.

Nous avons reporté, dans le tableau (2.1) les valeurs obtenues dans ce travail concernant affinités électroniques et des potentiels d'ionisation des atomes Mn et S. Nous avons ajouté, pour comparaison, les données expérimentales. Pour le Mn il n'existe pas de données expérimentales pour l'affinité électronique mais pour le S les valeurs calculée et expérimentale sont en assez bon accord. Par contre les potentiels d'ionisation calculés pour les deux atomes sont en bon accord avec les données expérimentales correspondantes.

2.2 Tests de transférabilité des pseudo-potentiels aux dimères Mn_2 et S_2 :

Dans cette partie nous effectuons des calculs sur les dimères Mn_2 et S_2 afin de tester la transférabilité des pseudo potentiels à ces systèmes et nous précisons quelques paramètres du code VASP que nous utiliserons dans la suite des calculs lors de la détermination des géométries les plus stables aussi bien pour les agrégats Mn_n que pour ceux mixtes Mn_nS . Ces paramètres sont fixés à partir des tests de calculs sur des propriétés connues des dimères Mn_2 et S_2 .

Les agrégats sont relaxés dans une super-cellule cubique et périodique de côté 15 Å, assez large pour qu'il n'y-ait aucune interaction entre l'agrégat et son image. Les calculs sont effectués au seul point gamma de la zone de Brillouin. L'intégration numérique se fait dans l'espace réel avec une énergie de coupure de 19,83 Ry. L'énergie totale est convergée avec une tolérance de 10^{-5} eV. L'agrégat est ensuite relaxé en utilisant la méthode du gradient conjugué, avec une tolérance de 10^{-3} eV/Å sur les forces interatomiques.

2.2.1 Propriétés structurales des dimères Mn_2 et S_2 :

- **Dimère Mn_2 :**

La structure de symétrie $C_{\infty v}$ de couplage magnétique FM, de moment total $10\mu_B$ a été trouvée plus stable de 1.04 eV que la configuration $D_{\infty h}$ de couplage magnétique AF. Les distances inter atomiques de ces deux isomères sont respectivement 2.57 et 2.59 Å. La distance calculée (2.57 Å) correspondant à l'état fondamental est du même ordre de grandeur que les valeurs calculées par d'autres auteurs [25, 26, 27,] (2.60, 2.53 Å) mais largement différente de la valeur expérimentale (3.17 Å).

La valeur calculée de l'énergie de liaison (1.53 eV) est en assez bon accord avec la valeur mesure expérimentale (1.67 eV).

- **Dimère S_2 :**

La structure de symétrie $C_{\infty v}$ de distance inter atomique égale à 1.90 Å est plus stable de 2.62eV que la configuration de symétrie $D_{\infty v}$ de distance inter atomique égale à 1.91 Å.

2.2.2 Propriétés électroniques et magnétiques des dimères Mn_2 et S_2 :

Dans Le tableau (2.2) nous donne les résultats de calcul des distances inter atomiques r_e , des énergies de liaison E_l , des moments magnétiques μ des potentiels d'ionisation (I.P), des affinités électroniques (EA) ainsi que les symétries des groupes ponctuels S_{gp} des dimères Mn_2 , S_2 et MnS . Pour comparaison, les résultats expérimentaux de ces propriétés, quand ils existent, sont indiqués entre parenthèses.

Le Mn_2 est plus controversée parmi les tailles nous avons étudiées. Des expériences basées sur la spectroscopie Raman [37] et ESR [38] indique un état fondamental de couplage AF avec une longueur 3.17Å. Ce résultat est déférent de résultat trouver qui indiqué en haut. De même pour le S_2 , expérimentalement on observe un état AF de symétrie $D_{\infty h}$ [35] mais les calculs nous conduit a un état de couplage FM de symétrie $C_{\infty v}$.

Dimère	r_e (Å)		E_l (eV/at)		$M(\mu_B)$		IP (eV)		EA (eV)		S_{gp}	
	Cal	exp	cal	exp	cal	Exp	cal	Exp	cal	Exp	cal	exp
Mn_2	2.57	3.17 ^[e]	0.52	0.44 ^[e]	10	/	7.14	/	0.85	/	$C_{\infty v}$	$D_{\infty h}$ ^[e]
S_2	1.90	/	2.62	/	2	/	4.92	/	1.53	1.67 ^[a]	$C_{\infty v}$	$D_{\infty h}$ ^[a]
MnS	2.03	/	2.14	/	5	/	8.34	/	1.53	/	$C_{\infty v}$	/

[a] réf 35

[b] réf 36

[c] réf 39,40

TAB. 2.2 : Distance inter atomique (r_e), énergie de liaison (E_l), moment magnétique total (M), potentiel d'ionisation (I.P), affinité électronique (E.A), groupes ponctuels de symétrie (S_{gp}), S_2 et MnS .

2.3 Propriétés structurales des agrégats Mn_n (n=3-5)

Les structures stables des isomères Mn_n sont obtenues en prenant comme solution de départ des géométries tirées de la littérature ou bien construites intuitivement. Nous rappelons qu'il existe un grand nombre de travaux théoriques [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31] et expérimentaux [32, 33] concernant les agrégats purs de manganèse mais dont les résultats en général sont controversés. Ces configurations géométriques de départ de symétries choisies sont d'abord relaxées sans contraintes du spin total. Les structures obtenues, sont ensuite injectées comme nouvelles solutions de départ et relaxées avec différents états de spin choisis.

Les structures géométriques des différents isomères, calculées pour chaque taille sont regroupées sur la figure (2.1) avec leurs symétries et leurs énergies relatives. Ces structures seront représentées dans les paragraphes suivants avec plus de détails en regroupant sur des figures séparées (fig 2.2, fig2.3, fig2.4) les quatre premiers isomères pour chaque agrégat en y ajoutant les distances inter atomiques, les énergies de liaison eV/atome, les groupes de symétrie et les moments magnétiques totaux. Les atomes de moments magnétiques positifs sont représentés en couleur verte et ceux de moments négatifs sont représentés en couleur rouge.

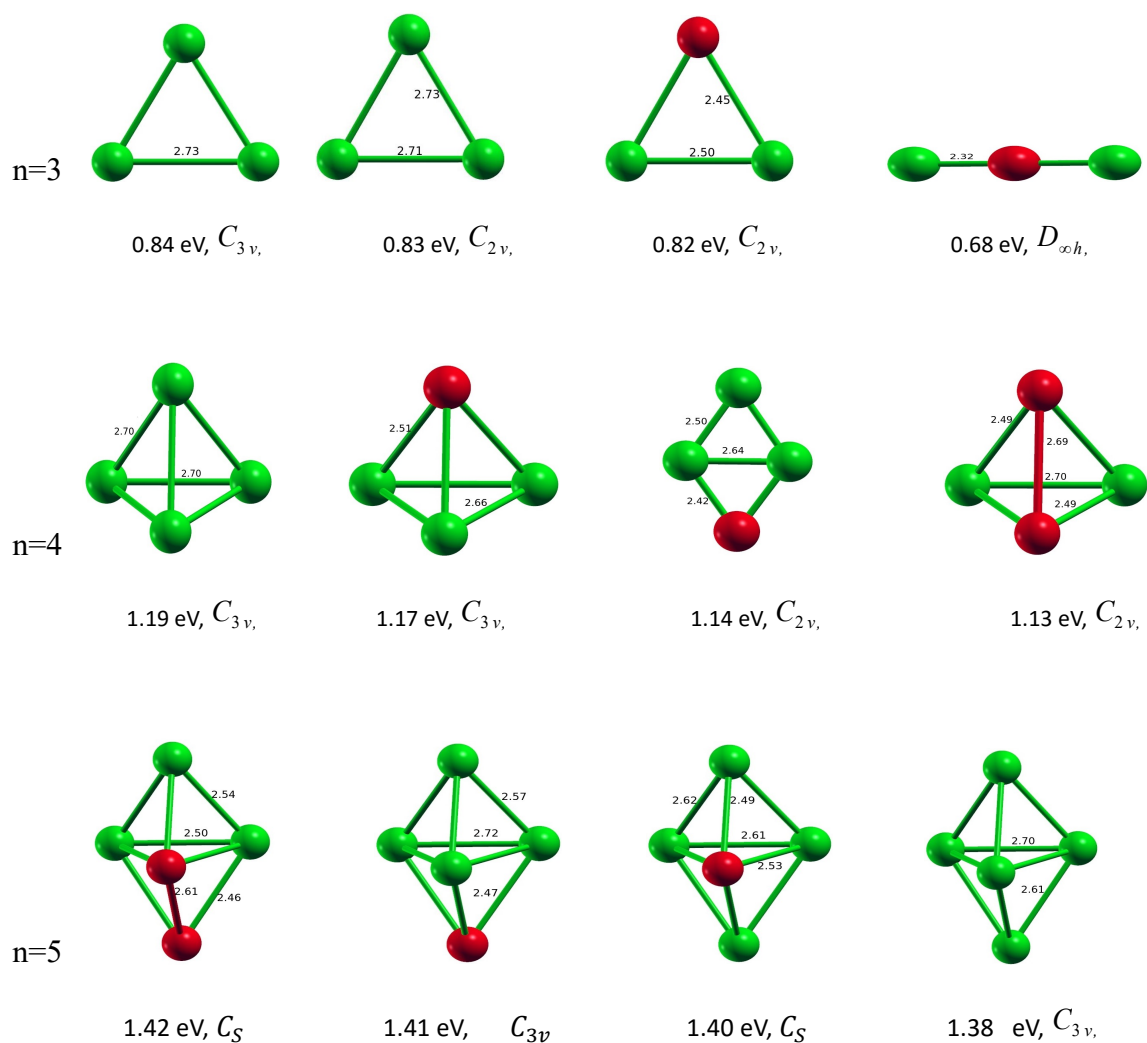


Fig. 2.1 – Structures géométriques des agrégats Mn_n , $n=1.5$, avec la symétrie du groupe ponctuel, et leurs énergies de liaison .

2.3.1 Isomère de Mn_3 :

Les deux premiers isomères de configurations géométriques triangulaires de symétries C_{3v} et C_{2v} respectivement et de couplage FM, sont quasiment dégénérées ($\Delta E=0.01$ eV). Leurs énergies de liaison sont de 2.51 eV et 2.50 eV respectivement. Leurs distances inter atomiques sont de 2.73 Å et 2.73, 2.71 Å respectivement et leurs moments magnétiques sont de $15 \mu_B$.

Le troisième isomère de couplage AF, de configuration géométrique triangulaire de symétrie C_{2v} a une énergie de liaison de 2.47 eV. Le quatrième isomère est l'arrangement linéaire de symétrie $D_{\infty h}$, de couplage AF et d'énergie de liaison de 2.06 eV.

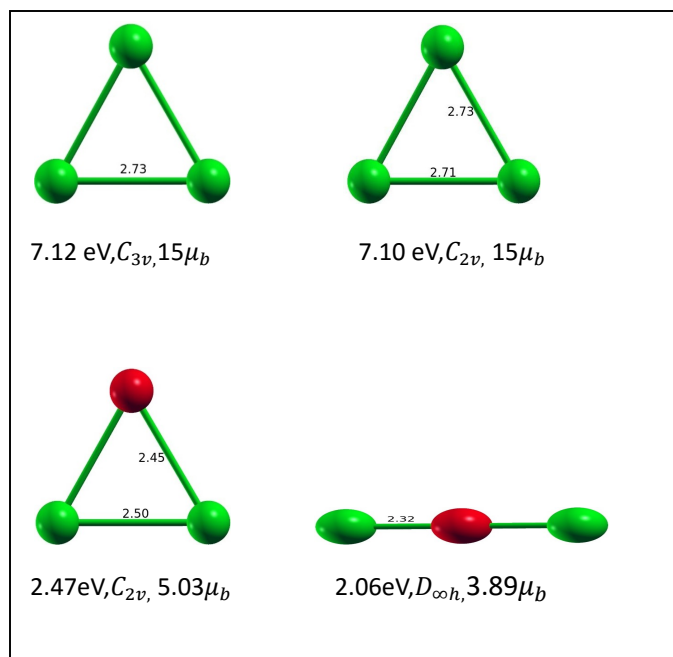


Fig2.2 : Quatre premiers isomères de Mn_3 .

2.3.2 Isomère de Mn_4 :

Pour cet agrégat, les deux premiers isomères ont des structures géométriques pyramidales de même symétrie C_{3v} mais de couplage FM et AF respectivement. Leurs énergies de liaison respectives sont de 4.77 eV et 4.68 eV.

Le troisième isomère d'énergie de liaison 4.55 eV a une structure géométrique plane (losange) de symétrie C_{2v} et un couplage AF. Le quatrième isomère d'énergie de liaison 4.54 eV a une structure géométrique pyramidale de symétrie C_{2v} et un couplage AF.

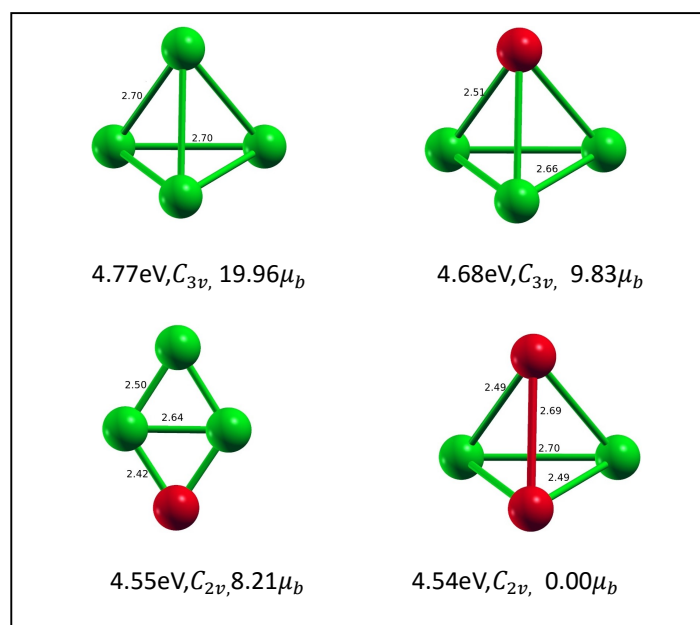


Fig2.3 : Quatre premiers isomères de Mn_4 .

2.3.3 Isomère de Mn_5 :

Pour cet agrégat, les configurations géométriques des quatre isomères sont des bipyramides à bases trigonales de symétries respectives C_S , C_{3v} , C_S , C_{3v} et de couplage AF pour les trois premiers isomères et FM pour le quatrième. Leurs énergies de liaison sont de 7.12, 7.07, 7.03 et 6.94 eV respectivement.

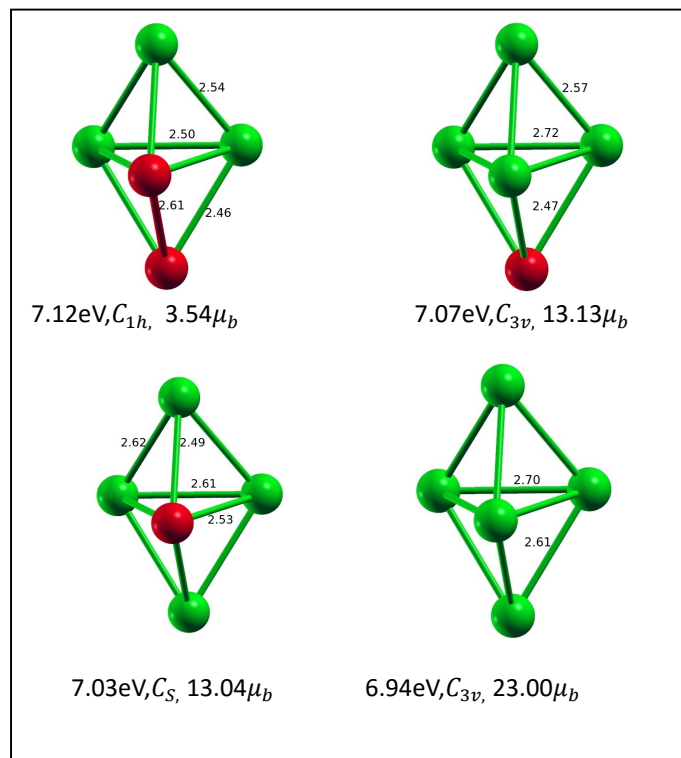


Fig2.4 : les quatre premières isomères de Mn_5

Chapitre 3

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats mixtes Mn_nS

($n = 1 - 5$)

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la structure électronique et magnétique des agrégats de manganèse dopés par un seul atome de soufre. On commencera par leur étude structurale dans laquelle nous allons déterminer puis caractériser les différents isomères par leurs énergies, leurs géométries, leurs moments de spin. Nous discuterons également de l'évolution des distances moyennes Mn-Mn en fonction de leurs tailles n . Puis, nous passerons à l'analyse détaillée de l'effet de l'adsorption d'un atome de soufre sur quelques propriétés électroniques et magnétiques des agrégats les plus stables. C'est à dire que nous analyserons nos résultats par comparaison aux agrégats de manganèse pur pour lesquels il existe un certain nombre de données expérimentales. Nous discuterons notamment leur énergie de liaison, leurs énergies de fragmentation selon deux canaux de dissociations impliquant soit un atome de manganèse soit l'atome de soufre en fonction de la taille de ces agrégats, en plus de l'évolution des moments magnétiques en fonction de la taille.

3.1 Etude structurale

Les géométries des agrégats, $n=1-5$ sont obtenues à partir des différents isomères calculées pour les agrégats de manganèse pur, en considérant les différents sites possibles d'adsorption de l'atome de soufre. Ces géométries sont ensuite relaxées, avec la même procédure que celle utilisée pour les agrégats hôtes de manganèse. Les structures géométriques obtenues avec leurs symétries et leurs énergies de liaison sont représentées sur la (figure.3.1) Pour comparaison, nous avons également ajouté en première colonne, les géométries les plus stables calculées pour les agrégats de Mn pur. Pour une meilleure description de ces structures nous les représenterons sur des figures à part avec plus de détails en y ajoutant les longueurs de liaison et les moments magnétiques totaux. De plus, nous nous sommes limités à la description de 4 premiers isomères les plus stables uniquement sur la dizaine de structure considérée pour chaque taille n . Les atomes de manganèse du moment magnétique positif sont représentés en couleur verte et ceux de moments négatifs sont représentés en couleur rouge. Les atomes de soufre du moment positif sont représentés en couleur jaune et ceux de moments négatifs sont représentés en couleur violet.

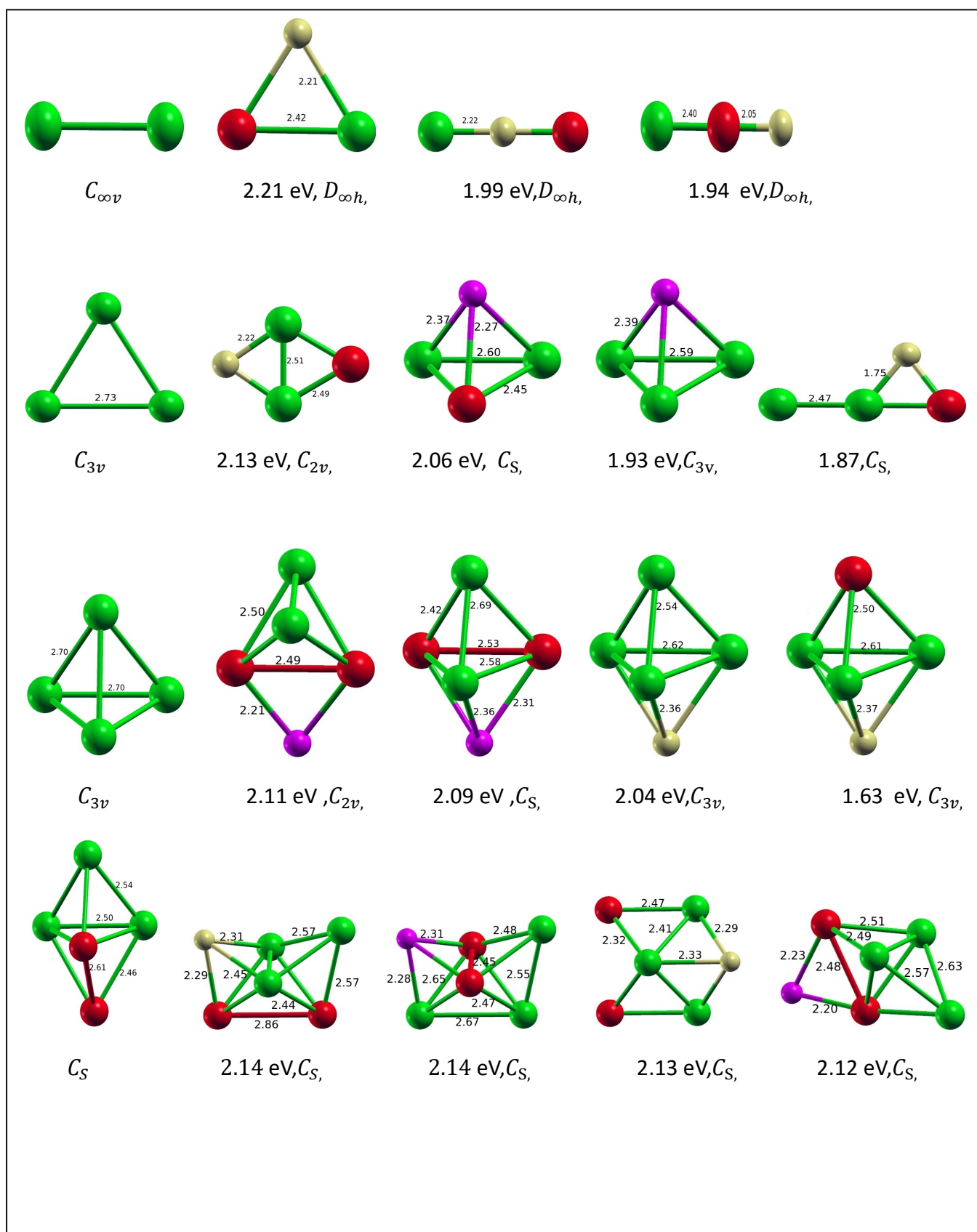


Fig. 3.1 – Structures géométriques des agrégats Mn_nS , $n=1.5$, avec la symétrie du groupe ponctuel, et leurs énergies de liaison (eV/atome).

3.1. Résultats et discussions

3.1.1 Isomères de Mn_2S :

Sa configuration géométrique la plus stable est le triangle isocèle de symétrie $D_{\infty h}$ et de couplage AF. L'énergie de liaison est de 2.21 eV. Les deuxième et troisième isomères sont les configurations linéaires de mêmes symétries $D_{\infty h}$ et de couplage AF. Leurs énergies respectives sont de 1.99 et 1.94 eV.

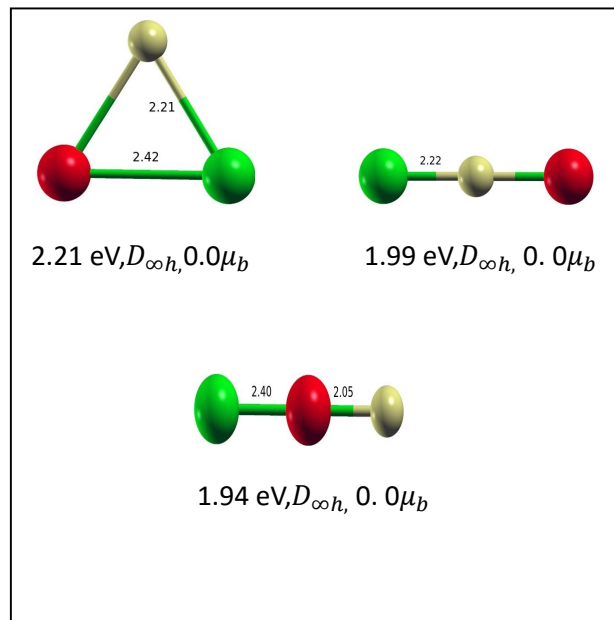


Fig. 3.2 : Les quatre premières isomères Mn_2S

3.1.2 Isomère de Mn_3S :

Cet agrégat est plus stable dans la structure plane losange de symétrie C_{2v} et de couplage AF. L'énergie de liaison est de 2.13 eV. Cette configuration a été obtenue à partir du troisième isomère de l'agrégat hôte où le soufre est adsorbé en position bridge pour conserver la symétrie. Les configurations géométriques des deuxième et troisième isomères sont des bipyramides à bases triangulaires de symétries C_S et C_{3v} et de couplage AF et FM respectivement. Leurs énergies de liaison sont de 2.06 et 1.93 eV. La configuration géométrique du quatrième isomère est composée d'une configuration linéaire de l'agrégat hôte, de couplage AF, où le soufre est adsorbé en site bridge. Son énergie de liaison est de 1.87 eV.

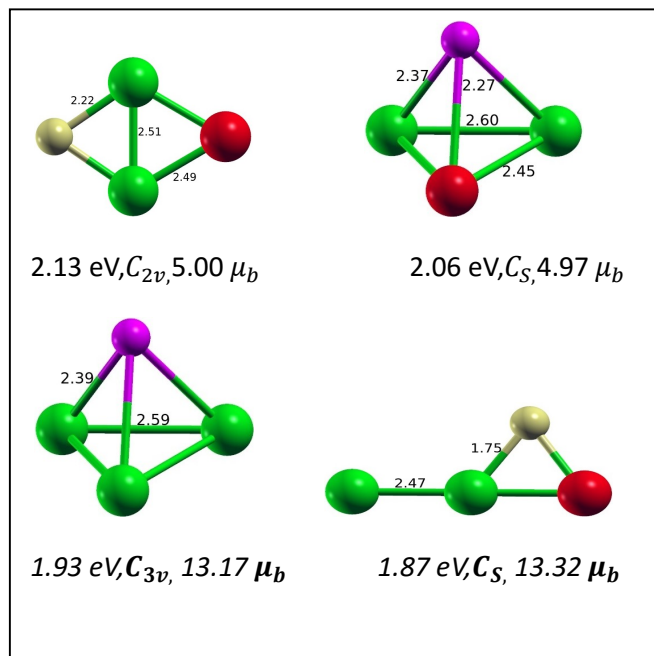


Fig. 3.3 : Les quatre premières isomères Mn_3S

3.1.3 Isomère de Mn_4S :

Cet agrégat a été trouvé le plus stable dans la configuration géométrique pyramidale pontée de symétrie C_{2v} et de couplage AF. Son énergie de liaison est de 2.11 eV. Cette configuration a été obtenue à partir du quatrième isomère de l'agrégat hôte où le soufre est adsorbé en position bridge pour conserver la symétrie.

Les configurations géométriques des deuxième, troisième et quatrième isomères sont des bipyramides à bases triangulaires de symétries C_s pour le deuxième et C_{3v} pour les deux derniers. Ces structures sont obtenues à partir, des configurations géométriques pyramidales de couplage magnétique AF ou F, des isomères de l'agrégat hôte où le soufre est adsorbé sur les sites creux des faces des pyramides. Les énergies de liaison sont de 2.09 , 2.04 et 1.63 eV /atom respectivement.

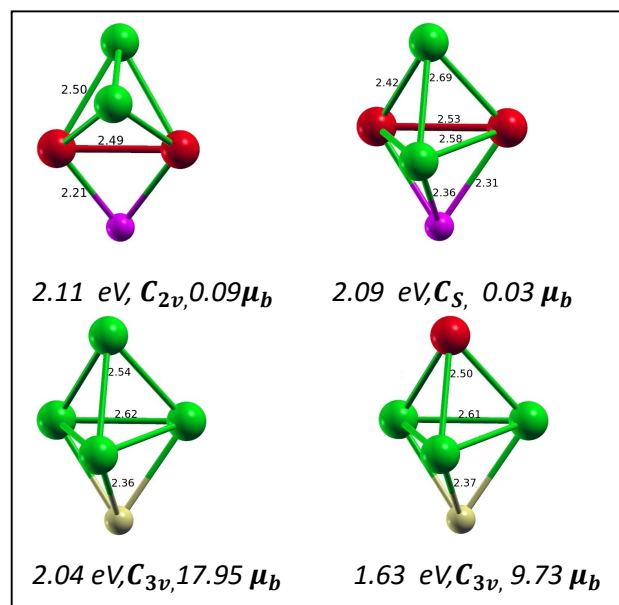


Fig. 3.3 Les quatre premières isomères Mn_4S .

3.1.4 Isomère de Mn_5S

La bipyramide à base triangulaire, chapeautée, de symétrie C_s est la plus stable pour cet agrégat. Elle a été obtenue à partir de la structure bipyramide à base triangulaire de même symétrie, de couplage AF, du premier isomère de l'agrégat hôte. Le soufre est adsorbé dans le plan de symétrie sur le site creux de l'une des deux faces qui permettent de conserver la symétrie de l'agrégat hôte. L'énergie de liaison est de 2.14 eV/atome

Le deuxième et le quatrième isomère ont des structures bipyramidales à bases triangulaires, de couplage magnétique AF. Pour le deuxième isomère, le soufre est adsorbé sur le site creux de l'une des deux faces de la bipyramide de l'agrégat hôte qui permettent de conserver la symétrie. Quant au quatrième isomère, le soufre est adsorbé en position pontée sur une arête de la bipyramide de l'agrégat hôte. Leurs énergies de liaison respectives sont de 2.14 et 2.12 eV/atome

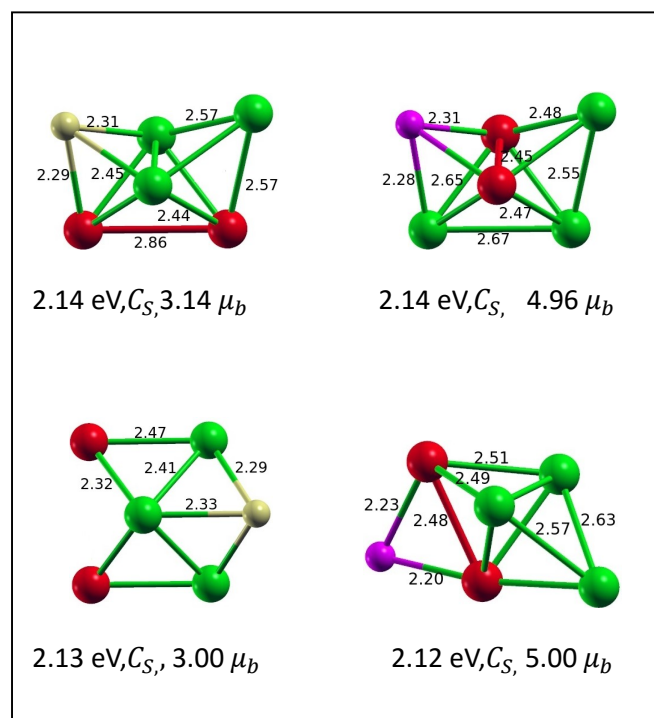


Fig. 3.4 : les quatre premières isomères Mn_5S

Le troisième isomère de symétrie C_s a une énergie de liaison 12.78 eV, est obtenu à partir de la pyramide tétragonale, de symétrie C_s et de couplage AF, de l'agrégat hôte. L'atome de soufre est adsorbé sur le site creux de l'une des deux faces qui conservent la symétrie.

agrégats hôtes Mn_2 et Mn_3 et à un degré moindre Mn_4 , mais la symétrie et la structure des agrégats hôtes sont préservées comme on peut le voir sur le tableau (3.1). Cette adsorption tend à augmenter la distance moyenne Mn-Mn dans les agrégats dopés. On remarque également (Fig. 3.6) une croissance rapide des distances moyenne Mn-Mn jusqu'à $n=3$ dans les agrégats suivie d'une diminution linéaire entre 3 et 4 Å pour les tailles plus grandes. La situation est quelque peu modifiée dans les agrégats dopés où la distance moyenne entre les atomes de Mn augmente entre $n=2$ et $n=3$ pour se stabiliser autour de 3 Å pour les autres agrégats suivie d'une augmentation relativement lente.

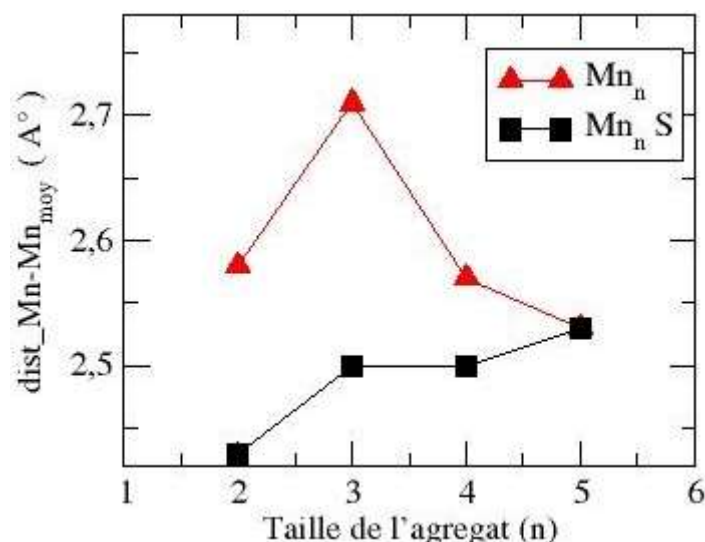


Fig3.6 : distance moyenne Mn-Mn en fonction de la taille n.

Structures géométriques hôtes				
Isomère	2 ^{ème} ($D_{\infty h}$)	3 ^{ème} (C_{2v})	4 ^{ème} (C_{2v})	1 ^{er} (C_s)
Structures géométriques $Mn_n S$				
	$D_{\infty h}$	C_{2v}	C_{2v}	C_s

Tab 3.1 : structures les plus stables des agrégats $Mn_n S$ ($n=2-5$)

Les agrégats de $Mn_n S$ est plus stable dans le couplage AF ou le S adsorbé en position bridge dans le cas des agrégats Mn_2, Mn_3, Mn_4 et entre 3 atomes de Mn dans le cas de Mn_5 . notant que les distances interatomiques des agrégats de couplage

AF est inférieur à celle de couplage F ou le S est attiré par le nuage électronique de manier a conservé le moment totale et la symétrie des agrégats Mn_n

3.2 Propriétés électroniques et magnétiques :

Dans cette partie, nous allons discuter l'évolution de quelques propriétés électroniques et magnétiques des agrégats en fonction de leur taille n ainsi que de l'effet de l'adsorption de l'atome de soufre sur celles-ci.

3.2.1 Energie de liaison :

L'énergie de liaison est une propriété physique importante qui nous renseigne sur l'évolution de la stabilité des agrégats en fonction de leur taille n . Celle ci par définie par

$$E_l(n) = \frac{[-E(n) + nE(Mn) + E(S)]}{(n + 1)}$$

Ou $E(n), E(Mn), E(S)$ respectivement est l'énergie de système, l'énergie de l'atome de manganèse isolé, l'énergie de l'atome de soufre isolé en (eV/atom) n est nombre d'atome,

Elle est donnée sur la figure 3.7 pour les deux types d'agrégats et en fonction du nombre d'atomes de manganèse. Cette figure montre un accroissement monotone de E_l avec la taille n pour les agrégats Mn_n . Par contre l'énergie de liaison des agrégats dopés avec S varie très peu avec n . Elle est cependant plus grande de celle des agrégats purs de manganèse indiquant que l'adsorption de soufre augmente plutôt la stabilité des agrégats dopés. Enfin, il faut noter que les résultats obtenue on accord avec les résultats des autres effectués par d'autre auteure [25 26, 27]

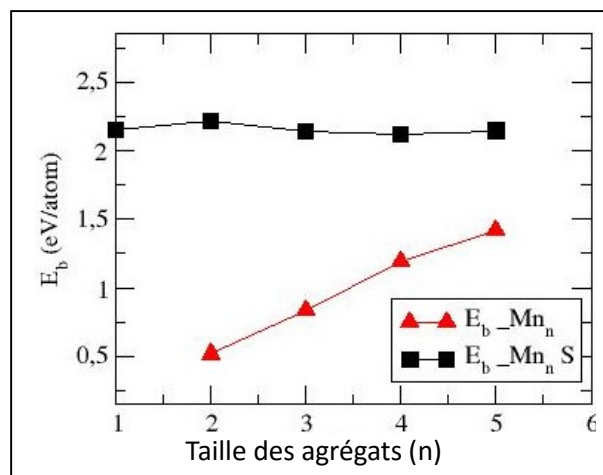


Fig. 3.7 : l'énergie de liaison en fonction de la taille n ($n=1-5$).

4.2.3 Energie de fragmentation :

La stabilité relative d'un agrégat doit également se refléter dans les énergies de fragmentation en considérant différents canaux de dissociation de l'agrégat impliquant un ou plusieurs atomes. Ici, nous avons considéré deux canaux de fragmentation impliquant pour l'un, un atome de Mn et pour l'autre, l'atome S dans la formation des agrégats dopés. Ces énergies représentées sur la figure 3.8 sont données par les relations suivantes :

$$\Delta_S[Mn_nS] = E[Mn_n] + E[S] - E[Mn_nS],$$

$$\Delta_{Mn}[Mn_nS] = E[Mn_{n-1}S] + E[Mn] - E[Mn_nS]$$

On peut voir (Fig. 3.8) que Δ_S est nettement supérieur pour toutes les tailles n considérées. Par conséquent, extraire un atome S d'un agrégat Mn_nS requiert plus d'énergie que d'extraire l'atome Mn le moins lié. Autrement dit, il est plus facile de dissocier un atome Mn qu'un atome S d'un agrégat Mn_nS ; ou encore, la liaison Mn-S est en général plus forte que la liaison Mn-Mn.

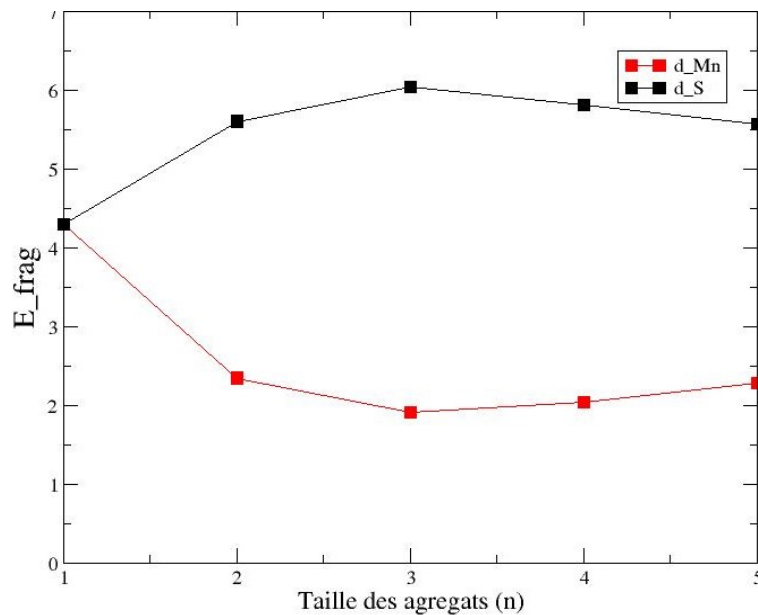


Fig. 3.8 : Energies de fragmentation en fonction de la taille n ($n=1-5$).

4.2.7 Propriétés magnétiques

Nous discutons maintenant le comportement magnétique des agrégats mixtes en comparaison avec celui des agrégats purs de manganèse. Le moment magnétique total en fonction de la taille n est illustré sur la figure 3.9. On observe des oscillations de M assez prononcées des agrégats de sulfure manganèse avec des minima pour certaines tailles particulières 2,4 et des maxima pour certain 1, 3, 5. Ces oscillations est expliqué par un effet purement électronique ou les géométries ne jouent aucun rôle. En fait, le phénomène est lié aux effets du réarrangement électronique.

Dans les agrégats de Mn_n on observe un maximal pour $n=4$ ($\bar{M}=20\mu_B$) et deux minimales pour $n=1, n=5$ ce résultat sont conforme aux résultats trouvés par d'autres auteurs [26,27]. En fin le dépôt de S diminue le moment magnétique

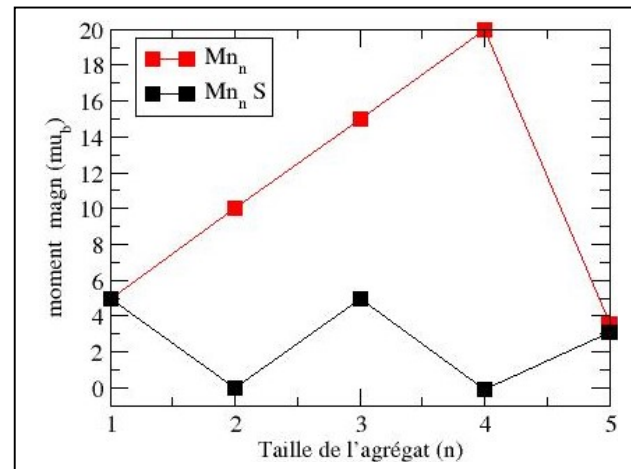


Fig. 3.9 : moment magnétique en fonction de la taille n ($n=1-5$).

Conclusion générale :

Nous avons effectuées des calculs *ab initio* de propriétés structurales, électroniques et magnétiques des petits agrégats Mn_nS , $n=1-5$, à l'état libre. L'objectif principal de ce travail a porté sur l'effet de l'adsorption d'un atome de soufre sur les propriétés connues des agrégats de manganèse pur. Pour cela nous avons utilisé le code vasp (Vienna ab initio Simulation Package).

En premier lieu, nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables pour les agrégats de manganèse pur Mn_n , $n=1-5$, par comparaison à celles qui ont été publiées par ailleurs. Ensuite, nous nous sommes attelés au calcul des géométries possibles des agrégats de manganèse dopés par un seul atome de soufre Mn_nS , $n=1-5$. Celles-ci sont obtenues à partir des isomères calculés pour les agrégats de manganèse pur en considérant les différents sites possibles d'adsorption de l'atome de soufre. L'analyse structurale de ces agrégats montre que l'adsorption de soufre induit a des relaxation notable des distance interatomique qui donne lieu à une augmentation des énergies de liaison donc à renforcer leur stabilité. Le soufre de moment presque nul s'adsorbe de tell sort à conserver la géométrie, il attiré les charges verre lui qui induit une diminution de moment.

La désulfurisation qui expliqué par la dissociation de soufre de la molécule saura difficile dans le cas de l'agrégat de sulfure de manganèse car c'est facile de dissocié un atome de manganèse que un atome de soufre

Bibliographie :

- [1] M.Armand, J.M Trascon, Nature 451(2008)652.
- [2] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. 140, A1113 (1965).
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, «*Generalized Gradient Approximation Made Simple*», Phys. Rev. Lett., vol77,n°18, **1996**, p3865-3868 (DOI10.1103/PhysRevLett.77.3865)
- [4] E. Schrödinger, «*An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*», Phys. Rev.,Vol28, n°6,**1926**, p.1049-1070 (DOI 10.1103/PhysRev.28.1049)
- [5] M. Born et R. Oppenheimer, «*Zur Quantentheorie der Molekeln* », *Annealen der Physik*, Vol.389,n°20, **1927**, p457-484 (DOI 10.1002/andp.19273892002)
- [6] L.H. Thomas, «*The calculation of atomic field*», *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, Vol.23,**1927**,p542-548
- [7] P.A.M. Dirac, «*Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom*», *Proc.CambridgePhil. Roy. Soc.*,Vol, 26, **1930**, p.376-385
- [8] (de) C.F. von Weizsacker, «*Zur Theorie der Kernmassen*», *Z. Phys.Vol*, 96, **1935**, p431
- [9]R.P. Feynman, N. Metropolis et E. Teller, «*Equations of state of elements based on the Thomas-Fermi theory*», *Phys. Rev. vol*, 75,n°10, **1949**, 1561-1573 (DOI10.1103/PhysRev.75.1561)
- [10] E. Teller, «*On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory*», *Rev. Mod. Phys.*,vol, 34,**1962**, p.627-630 (DOI 10.1103/RevModPhys.34.627)
- [11] P. Hohenberg et W. Kohn, «*Inhomogenous Electron Gas*», *Phys. Rev.*,vol, 136,n°3B,**1964**,B864-B871 (DOI 10.1103/PhysRev.136.B864)
- [12]W. Kohn, et L.J. Sham, «*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*», *Phys. Rev.*,vol, 140,n°4A, **1965**, A1133-A1138 (DOI 10.1103/PhysRev.140.A1133)
- [13] Richard L. Martin, *op. cit.*, p 120
- [14] J. C. Slater, «*Simplification of the Hartree-Fock Method*», *Phys. Rev.*,vol 81,n°3, **1951**, p.385-390 (DOI 10.1103/PhysRev.81.385)
- [15] D. Ceperley, «*Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions*», *Phys. Rev. B*, vol18,n°7, **1978**, p3126-3138 (DOI 10.1103/PhysRevB.18.3126)
- [16] D.M. Ceperley et B.J. Alder, «*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*»,*Phys. Rev. Lett.*, vol45,n°7, **1980**, p566-569 (DOI 10.1103/PhysRevLett.45.566)

- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, « *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems* », *Phys. Rev. B*, vol23,n°10, **1981**, p5048-5079 (DOI 10.1103/PhysRevB.23.5048)
- [18] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, « *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis* », *Can. J. Phys.*, vol58,n°8,**1980**,p.1200-1211
- [19] A. D. Becke, « *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior* », *Phys. Rev. A*, vol38,n°6, **1988**, p3098 (DOI10.1103/PhysRevA.38.3098)
- [20] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, « *Generalized gradient approximation for the exchange correlation hole of a many-electron system* », *Phys. Rev. B*, vol54,n°23, **1996**, p16533-16539(DOI 10.1103/PhysRevB.54.16533)
- [21] C. Adamo et V. Barone, « *Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models* », *J.Chem. Phys.*, vol108, **1998**, p664 (DOI 10.1063/1.475428)
- [22] A.D. Becke, « *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior* », *Phys. Rev. A*, vol38, **1988**, p.3098-3100 (DOI10.1103/PhysRevA.38.3098)
- [23] J.P. Perdew et Y. Wang, « *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation* », *Phys. Rev. B*, vol33,n°12, **1986**, p8800-8802(DOI 10.1103/PhysRevB.33.8800)
- [24] Klaus Capelle, « *A bird's-eye view of density-functional theory.[archive]* », *Braz. J. Phys.*, vol, 36,n°4A, **2006**, p.1318-1343 (ISSN 0103-9733)
- [25] Mukul Kabir and Abhijit Mookerjee, *Phys. Rev B* **73**, 224439 (2006)
- [26] R. C. Longo, E. G. Noya, and al, *Phys. Rev. B* **72**, 174409(2005).
- [27] M. B. Knickelbein, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5255 (2001).
- [28] M. B. Knickelbein, *Chem. Phys. Lett.* 353, 221 (2002).
- [29] J. P. Bucher, D. C. Douglass, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 66, 3052 (1991).
- [30] Bobadova-Parvanova et al. *J. Chem Phys.* **122**, 014310 (2005)
- [31] Mark B. Knickelbein *PHYSICAL REVIEW B* **70**, 014424 (2004).
- [32] K. D. Bier, T. L. Haslett, A. D. Krikwood, and M. Moskovits, *J.Chem. Phys.* **89**, 6 (1988).
- [33] R. J. Van Zee, C. A. Baumann, and W. Weltner, *J. Chem. Phys.***74**, 6977 (1981)
- [34]A. Terasaki, S. Minemoto and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **117**, 7520 (2002).

- [35] Jonathan C. Rienstra-Kiracofe and al, Chem. Rev, Vol.102, No. 1(2002)
- [36] S. Rothe et al., Nature Commun.4,**1835**(2013)
- [37] K. D. Bier, T. L. Haslett, A. D. Krikwood, and M. Moskovits, J. Chem. Phys. **89**, 6 (1988).
- [38] R. J. Van Zee, C. A. Baumann, and W. Weltner, J. Chem. Phys. **74**, 6977 (1981).
- [39] M. D. Morse, Chem. Rev. (Washington, D.C). **86**, 1049 (1986).
- [40] A. Kant, S.-S. Lin, and B. Strauss, J. Chem. Phys. **49**, (1983)