



UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de master en physique

Option : Physique de la matière de dimensionnalité réduite.

Intitulé du sujet :

*Etude ab-initio de petits agrégats de
 Os_nFe (avec $n=1,2,\dots,5$)*

Proposé et dirigé par :

Mr ZEMIRLI Mourad

Présenté par :

Mlle KETTIH Djouher

Promotion: 2012/2013

Sommaire

Introduction générale	1
I-1) Introduction	2
I-2) Approche <i>ab initio</i>	2
I-2-1) Equation de Schrödinger.....	2
I-2-2) Approximation de Born Oppenheimer.....	3
I-2-3) Approximation de Hartree.....	4
I-2-4) Approximation de Hartree-Fock.....	5
I-3) La théorie de la fonctionnelle de la densité	6
I-3-1) Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	6
I-3-2) La théorie de Kohn –Sham.....	7
I-4) Les approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation	8
I-4-1) L'approximation de la densité locale (LDA)	8
I-4-2) L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	9
I-5) Méthode des ondes planes	10
I-6) Méthode des pseudopotentiels	10
I-7) Le code PWscf	11
I-8) Conclusion	12
II-1-Introduction	13
II-2) Paramètre de maille	13
II-3) Choix de l'énergie de coupure	14
II-4) Choix de l'arête de la boîte de simulation	14
II.5) Structures géométriques des agrégats de l'osmium Os_n (n=1,...4)	15
II.5.1) Agrégat Os ₂	15
II.5.2) Agrégat Os ₃	16
II.5.3) Agrégat Os ₄	17
II-6) Conclusion	18
III-1) Introduction	19
III.2) Structures géométriques des agrégats Os_nFe (n=1,...5)	19
III.2.1) Agrégat OsFe.....	19
III.2.2) Agrégat Os ₂ Fe.....	20
III.2.3) Agrégat Os ₃ Fe.....	21
III.2.4) Agrégat Os ₄ Fe	24
III.2.5) Agrégat Os ₅ Fe	26
III-3) Conclusion	29
Conclusion générale	30

Abréviation

DFT: Density Functional Theory

LDA: *Local Density Approximation*

GGA: *Generalized Gradient Approximation*

PWscf: Plane –Wave Self-consistent field

Os: Osmium

Fe : Fer

E_{cut} : Energie de coupure

E_{T} : Energie totale

$d_{\text{Os-Os}}$: Distance interatomique du dimère Os_2

$d_{\text{Os-Fe}}$: Distance interatomique entre Os et Fe

FM : Ferromagnétique magnétique

AF : Antiferromagnétique magnétique

I-1) Introduction :

Dans ce chapitre nous introduisons l'équation de base décrivant les propriétés électroniques en matière condensée, l'équation de Schrödinger, puis nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approchée) basée sur la fonction d'onde. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn constituent les fondements de la DFT et sont basée sur le concept de la densité électronique qui remplace en lieu et endroit la fonction d'onde. Nous discutons des limites d'une telle approche, en particulier de la question de la fonctionnelle d'échange-corrélation, dont nous présentons les principales approximations utilisées en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'onde planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.

I-2) Approche *ab initio*:

I-2-1) Equation de Schrödinger :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système et il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger [2] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

Où : E est l'énergie totale du système.

Ψ sa fonction d'onde et \hat{H} son hamiltonien.

Cette équation de base, c'est l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons, et permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925, appelée depuis équation de Schrödinger, et son hamiltonien total s'écrit :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux : $T_n = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{R_A}^2$

T_e est l'énergie cinétique de N électrons de masse m_e : $T_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2$

V_{n-n} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux : $V_{n-n} = \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}$

V_{n-e} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons. $V_{n-e} = - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$

V_{e-e} est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons. $V_{e-e} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$

Mais avec les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (I-1) en tenant compte de tous les termes de l'Hamiltonien se ramène à la résolution d'un problème à N corps. Résolution impossible c'est pourquoi de nombreuses approches ont été faites afin de pouvoir résoudre cette équation. A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.2) dont les premières sont celles de Hartree et Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Ce pendant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous exposons ci-dessous.

I-2-2) Approximation de Born Oppenheimer:

L'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) [3] ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger. 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 V), donc l'équation à résoudre s'écrit alors:

$$H \Psi = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_n e^2}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + V \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{I-3})$$

On cherche à découpler le mouvement des noyaux ou (des cœurs) de celui des électrons mobiles, l'interaction avec les noyaux doit néanmoins être prise en compte au y parvient grâce au principe de «Born Oppenheimer»; les électrons de masse m sont beaucoup plus légers que les cœurs de masse M, cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons, typiquement est très faible ($\frac{m}{M} \approx 10^{-4} - 10^{-5}$), et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, et l'équation (I-2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.4})$$

D'où : T_e , V_{n-e} et V_{e-e} sont définis dans le paragraphe (I-2-1).

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste

à séparer le problème électronique du problème vibrationnel de l'équation de Schrödinger. Les noyaux sont supposés fixes, cela revient mathématiquement à supposer que la fonction d'onde s'exprime sous la forme d'un produit:

$$\Psi(r,R) = \Psi_E(r,R) \cdot \Psi_N(R) \quad (1-5)$$

Les coordonnées nucléaires R apparaissent en tant que paramètres dans Ψ_E .

$\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde nucléaire

$\Psi_E(r,R)$ est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions des noyaux figés.

I-2-3) Approximation de Hartree:

La résolution de l'équation (1.2) est impossible à cause d'un grand nombre de particule mis en jeu. Dans l'approximation de Hartree [4] on considère que les électrons n'interagissent pas entre eux; l'hamiltonien serait la somme d'hamiltonien individuel à un élec

$$H = \sum_i H_i \quad (I-6)$$

En 1928 Hartree fut le premier à proposer l'hypothèse de champ moyen, chaque électron évolue dans un potentiel effectif produit par les noyaux et les autres électrons, Hartree exprime la fonction d'onde totale $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ comme un produit de fonction d'onde monoélectronique ;

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (I-7)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (I-8)$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-9)$$

Le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ c'est la somme de potentiel électronique moyen $V_H(\vec{r})$ et celui qui dû aux noyaux $V_N(\vec{r})$:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r})$$

$$\text{Tel que : } V_H(\vec{r}) = -e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

$$V_N(\vec{r}) = -Z \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|}$$

Avec $\rho(\vec{r})$ la densité électronique de charge qui peut être obtenue à partir du carré de la fonction d'onde ; $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2$.

Les équations de Hartree découlent directement du principe variationnel à condition que la fonction d'onde se mette sous forme d'un produit de fonction d'onde monoélectronique, cependant cette fonction d'onde est incompatible avec le principe de Pauli.

Ainsi, le potentiel subi par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, et la fonction d'onde de Hartree (1.7) ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [5]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. On fait appel à une autre approximation.

I-2-4) Approximation de Hartree-Fock:

Le modèle Hartree-Fock (HF), est basé sur le principe des variations et permet de déterminer les orbitales et les énergies associées d'un atome ou d'une molécule, comme cette méthode considère l'interaction électronique comme un champ moyen, c'est à dire que chaque électron ressent l'effet des autres électrons de façon moyenne (comme si les autres électrons formaient un nuage homogène d'électrons).

La fonction d'onde de Hartree Fock [6] est décrite par une combinaison linéaire monoélectronique qui tient en compte de l'antisymétrie de l'ensemble, en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [7]:

$$\Psi^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

On obtient par cette méthode variationnelle les équations de Hartree Fock :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_i^*(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-10})$$

Cette équation diffère de celle de Hartree par le dernier terme qui est appelé le terme d'échange, ce terme rend les calculs très délicats. L'approximation de Hartree-Fock donne de meilleurs résultats que ceux obtenus avec la méthode de Hartree.

I-3) La théorie de la fonctionnelle de la densité:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) constitue l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [8] et Enrico Fermi [9] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg [10], Walter Kohn et Lu Sham [11] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

I-3-1) Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

En 1964, Hohenberg et Kohn donnent deux théorèmes fondamentaux établissant que $\rho(\vec{r})$ est une variable suffisante pour la description de l'état de base, à travers de ces deux théorèmes [12], la DFT décrit l'état fondamental du système d'électrons en interaction dans un champ extérieur des ions.

Théorème n°1: *Toute propriété physique d'un système d'électrons en interaction, dans son état fondamental, peut s'écrire comme une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et, en particulier, l'énergie totale $E=E[\rho(\vec{r})]$.*

Théorème n°2: *Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui*

minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho_0(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental :

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0$$

Selon ces deux théorèmes, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à chercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$ on appliquant la contrainte de conservation du nombre totale de particules : $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e$

I-3-2) La théorie de Kohn –Sham:

Kohn et Sham [10] ont écrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelées équations Kohn-Sham sont données par:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\rho, \vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-11)$$

Où $V_{eff}(\rho, \vec{r})$ c'est le potentiel effectif qui est déterminé de telle façon que la densité soit celle du système réel d'électron en interaction.

$$V_{eff}(\rho, \vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \left[\frac{d}{d\rho(\vec{r})} \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] \right]_{\rho(\vec{r})} \quad (I-12)$$

Ces deux équations doivent être résolues de façon auto-cohérente. On part d'une fonction $\rho(\vec{r})$ d'essai, on en déduit $V_{eff}(\rho, \vec{r})$ de l'équation (I-12) puis on résout l'équation de Schrödinger (I-11), ce qui donne une nouvelle densité $\rho(\vec{r})$;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-13)$$

On remarque que le deuxième terme du potentiel $V_{eff}(\rho, \vec{r})$ n'est rien d'autre que le potentiel de Hartree; $V_H(\rho, \vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ Donc on peut écrire $V_{eff}(\rho, \vec{r})$ sous la forme suivante: $V_{eff}(\rho, \vec{r}) = V_{ext}(\rho, \vec{r}) + V_H(\rho, \vec{r}) + V_{xc}(\rho, \vec{r})$

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (mono-électroniques), qui sont pas identiques aux orbitales HF; ce sont celle d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. La méthode de Kohn-

Sham est formellement exacte mais la fonctionnelle $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue (la connaître reviendrait à savoir résoudre l'équation de Schrödinger). La recherche de la meilleure approximation possible de $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est un champ de recherche important en DFT.

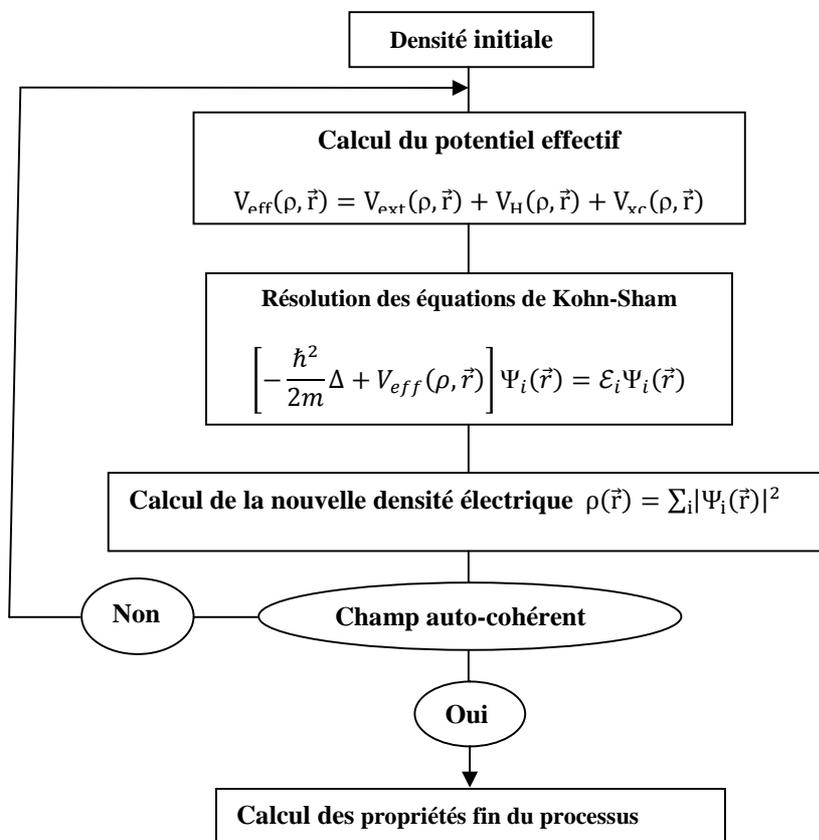


Figure I.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du cycle de calcul électronique

I-4) Les approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation:

I-4-1) L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (*Local Density Approximation*) [13], la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] dr \tag{I-14}$$

Où $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\mathcal{E}_x[\rho(\vec{r})]$ et de corrélation $\mathcal{E}_c[\rho(\vec{r})]$:

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] = \mathcal{E}_x[\rho(\vec{r})] + \mathcal{E}_c[\rho(\vec{r})]$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac ;

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (\text{I-15})$$

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [14] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $\mathcal{E}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont ensuite été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [15] et par Perdew et Zunger [16] pour finalement obtenir une forme analytique de $\mathcal{E}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Les termes d'échange et de corrélation sont calculés sur la base d'une application de l'approximation de la LDA, adaptée pour le cas non-polarisé est utilisée comme premier niveau de calcul. Pour aller au-delà de cet approximation de la densité locale, l'une des nombreuses versions de GGA est mise en œuvre comme second niveau d'approximation du système traité.

I-4-2) L'approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes 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*) [17], 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. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] d^3r \quad (\text{I-16})$$

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 comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée

B88 (Becke88) [18], PW (Perdew-Wang) [19] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88), P (Perdew86) ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [20] sont construites de cette manière.

Nous avons vu que les fonctionnelles LDA et GGA possèdent des limitations. Il n'existe malheureusement pas de solution miracle pour le moment permettant d'améliorer systématiquement le traitement de l'énergie d'échange et corrélation.

I-5) Méthode des ondes planes:

Le théorème de Bloch [21] énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que le potentiel cristallin:

$$\Psi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{I-17})$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique. La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que:

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{I-18})$$

En remplaçant par cette expression dans l'Equation (I-18) on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (\text{I-19})$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ vérifie:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k} + \vec{G}] < E_{\text{cut}} \quad (\text{I-20})$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

I-6) Méthode des pseudopotentiels:

Un pseudopotentiel permet de s'affranchir des électrons de cœur et remplacer le potentiel de Coulomb du noyau entouré de ses électrons de cœur par un potentiel ionique effectif qui agira ensuite sur les électrons de valence des systèmes étudiés (molécules, solides, ions, etc). L'utilisation d'un pseudopotentiel permet non seulement de s'affranchir des électrons de cœur qui ne participent pas à la liaison chimique mais cela permet aussi dans le cas de méthodes basées sur un développement en ondes planes (comme le code

QUANTUM ESPRESSO) de définir des potentiels plus "doux" qui nécessitent beaucoup moins d'ondes planes dans leur développement en série de Fourier. De nombreuses recettes ont été proposées pour obtenir de bons pseudopotentiels efficaces numériquement et aussi précis et transférables que possible. Il existe diverses classes de pseudopotentiels que nous avons énumérées ci-dessous :

- pseudopotentiels empiriques,
- pseudopotentiels à norme conservée,
- pseudopotentiels ultradoux.

Les premiers pseudopotentiels étaient empiriques mais une amélioration importante a été apportée par l'introduction de la condition de conservation de la norme, qui a permis de définir des pseudopotentiels sans paramètres ajustables, et qui a eu pour conséquence directe une meilleure précision et une meilleure transférabilité. Mais un problème numérique de taille persistait du fait de la dureté de ces pseudopotentiels, qui nécessitait un très grand nombre d'ondes planes.

➤ **Pseudopotentiels modernes : les pseudopotentiels *ab-initio***

Aujourd'hui les physiciens utilisent ce qu'on appelle les pseudopotentiels *ab-initio*. Le terme *ab-initio* en calcul physique signifie « à partir des principes premiers », c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience [22].

Les pseudos-potentiels *ab-initio* à conservation de norme, sont des pseudopotentiels que l'on a ajustés en gardant la densité de charge des électrons de cœur. Pour les électrons de valence, à partir d'un certain rayon (rayon de coupure), la pseudo-fonction d'onde doit coïncider avec la vraie fonction d'onde de valence. Un exemple de pseudopotentiel *ab-initio* à conservation de norme est celui de Troulliers Martins [23] [24] [25] (ceux que nous avons utilisés par la suite), Troulliers Martins est parmi qui ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme: les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité [26].

I-7) Le code PWscf:

Quantum ESPRESSO est une suite intégrée de codes informatiques pour les calculs de structure électronique et la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique, est développé par la DEMOCRITOS National Simulation Center of INFN sous la coordination de S. Baroni et P. Giannozzi [27]. Il s'appuie sur la structure électronique des codes PWscf (Plane-Wave Self-consistent Field), PHONON... etc. Il est basé sur la théorie

de la fonctionnelle de densité, des ondes planes et pseudopotentiels (à la fois la norme conservatrice et ultrasoft). Quantum Espresso est une suite logicielle pour *initio* des calculs de structure électronique *ab* et modélisation des matériaux distribués gratuitement sous la General Public License GNU.

ESPRESSO est un acronyme pour Package open-source pour la recherche dans la structure électronique, simulation et d'optimisation.

I-8) Conclusion:

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est permet de simuler les propriétés électroniques de système allant de la molécule au cristal. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul *ab initio* Espresso. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

I-1) Introduction :

Dans ce chapitre nous introduisons l'équation de base décrivant les propriétés électroniques en matière condensée, l'équation de Schrödinger, puis nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approchée) basée sur la fonction d'onde. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn constituent les fondements de la DFT et sont basée sur le concept de la densité électronique qui remplace en lieu et endroit la fonction d'onde. Nous discutons des limites d'une telle approche, en particulier de la question de la fonctionnelle d'échange-corrélation, dont nous présentons les principales approximations utilisées en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'onde planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.

I-2) Approche *ab initio*:

I-2-1) Equation de Schrödinger :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système et il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger [2] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

Où : E est l'énergie totale du système.

Ψ sa fonction d'onde et \hat{H} son hamiltonien.

Cette équation de base, c'est l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons, et permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925, appelée depuis équation de Schrödinger, et son hamiltonien total s'écrit :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux : $T_n = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{R_A}^2$

T_e est l'énergie cinétique de N électrons de masse m_e : $T_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2$

V_{n-n} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux : $V_{n-n} = \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}$

V_{n-e} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons. $V_{n-e} = - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$

V_{e-e} est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons. $V_{e-e} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$

Mais avec les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (I-1) en tenant compte de tous les termes de l'Hamiltonien se ramène à la résolution d'un problème à N corps. Résolution impossible c'est pourquoi de nombreuses approches ont été faites afin de pouvoir résoudre cette équation. A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.2) dont les premières sont celles de Hartree et Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Ce pendant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous exposons ci-dessous.

I-2-2) Approximation de Born Oppenheimer:

L'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) [3] ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger. 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 V), donc l'équation à résoudre s'écrit alors:

$$H \Psi = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_n e^2}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + V \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{I-3})$$

On cherche à découpler le mouvement des noyaux ou (des cœurs) de celui des électrons mobiles, l'interaction avec les noyaux doit néanmoins être prise en compte au y parvient grâce au principe de «Born Oppenheimer»; les électrons de masse m sont beaucoup plus légers que les cœurs de masse M, cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons, typiquement est très faible ($\frac{m}{M} \approx 10^{-4} - 10^{-5}$), et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, et l'équation (I-2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.4})$$

D'où : T_e , V_{n-e} et V_{e-e} sont définis dans le paragraphe (I-2-1).

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste

à séparer le problème électronique du problème vibrationnel de l'équation de Schrödinger. Les noyaux sont supposés fixes, cela revient mathématiquement à supposer que la fonction d'onde s'exprime sous la forme d'un produit:

$$\Psi(r,R) = \Psi_E(r,R) \cdot \Psi_N(R) \quad (1-5)$$

Les coordonnées nucléaires R apparaissent en tant que paramètres dans Ψ_E .

$\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde nucléaire

$\Psi_E(r,R)$ est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions des noyaux figés.

I-2-3) Approximation de Hartree:

La résolution de l'équation (1.2) est impossible à cause d'un grand nombre de particule mis en jeu. Dans l'approximation de Hartree [4] on considère que les électrons n'interagissent pas entre eux; l'hamiltonien serait la somme d'hamiltonien individuel à un élec

$$H = \sum_i H_i \quad (I-6)$$

En 1928 Hartree fut le premier à proposer l'hypothèse de champ moyen, chaque électron évolue dans un potentiel effectif produit par les noyaux et les autres électrons, Hartree exprime la fonction d'onde totale $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ comme un produit de fonction d'onde monoélectronique ;

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (I-7)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (I-8)$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-9)$$

Le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ c'est la somme de potentiel électronique moyen $V_H(\vec{r})$ et celui qui dû aux noyaux $V_N(\vec{r})$:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r})$$

$$\text{Tel que : } V_H(\vec{r}) = -e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

$$V_N(\vec{r}) = -Z \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|}$$

Avec $\rho(\vec{r})$ la densité électronique de charge qui peut être obtenue à partir du carré de la fonction d'onde ; $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2$.

Les équations de Hartree découlent directement du principe variationnel à condition que la fonction d'onde se mette sous forme d'un produit de fonction d'onde monoélectronique, cependant cette fonction d'onde est incompatible avec le principe de Pauli.

Ainsi, le potentiel subi par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, et la fonction d'onde de Hartree (1.7) ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [5]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. On fait appel à une autre approximation.

I-2-4) Approximation de Hartree-Fock:

Le modèle Hartree-Fock (HF), est basé sur le principe des variations et permet de déterminer les orbitales et les énergies associées d'un atome ou d'une molécule, comme cette méthode considère l'interaction électronique comme un champ moyen, c'est à dire que chaque électron ressent l'effet des autres électrons de façon moyenne (comme si les autres électrons formaient un nuage homogène d'électrons).

La fonction d'onde de Hartree Fock [6] est décrite par une combinaison linéaire monoélectronique qui tient en compte de l'antisymétrie de l'ensemble, en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [7]:

$$\Psi^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

On obtient par cette méthode variationnelle les équations de Hartree Fock :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_i^*(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-10})$$

Cette équation diffère de celle de Hartree par le dernier terme qui est appelé le terme d'échange, ce terme rend les calculs très délicats. L'approximation de Hartree-Fock donne de meilleurs résultats que ceux obtenus avec la méthode de Hartree.

I-3) La théorie de la fonctionnelle de la densité:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) constitue l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [8] et Enrico Fermi [9] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg [10], Walter Kohn et Lu Sham [11] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

I-3-1) Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

En 1964, Hohenberg et Kohn donnent deux théorèmes fondamentaux établissant que $\rho(\vec{r})$ est une variable suffisante pour la description de l'état de base, à travers de ces deux théorèmes [12], la DFT décrit l'état fondamental du système d'électrons en interaction dans un champ extérieur des ions.

Théorème n°1: *Toute propriété physique d'un système d'électrons en interaction, dans son état fondamental, peut s'écrire comme une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et, en particulier, l'énergie totale $E=E[\rho(\vec{r})]$.*

Théorème n°2: *Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui*

minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho_0(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental :

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0$$

Selon ces deux théorèmes, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à chercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$ on appliquant la contrainte de conservation du nombre totale de particules : $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e$

I-3-2) La théorie de Kohn –Sham:

Kohn et Sham [10] ont écrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelées équations Kohn-Sham sont données par:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\rho, \vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-11})$$

Où $V_{eff}(\rho, \vec{r})$ c'est le potentiel effectif qui est déterminé de telle façon que la densité soit celle du système réel d'électron en interaction.

$$V_{eff}(\rho, \vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \left[\frac{d}{d\rho(\vec{r})} \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \right]_{\rho(\vec{r})} \quad (\text{I-12})$$

Ces deux équations doivent être résolues de façon auto-cohérente. On part d'une fonction $\rho(\vec{r})$ d'essai, on en déduit $V_{eff}(\rho, \vec{r})$ de l'équation (I-12) puis on résout l'équation de Schrödinger (I-11), ce qui donne une nouvelle densité $\rho(\vec{r})$;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-13})$$

On remarque que le deuxième terme du potentiel $V_{eff}(\rho, \vec{r})$ n'est rien d'autre que le potentiel de Hartree; $V_H(\rho, \vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ Donc on peut écrire $V_{eff}(\rho, \vec{r})$ sous la forme suivante: $V_{eff}(\rho, \vec{r}) = V_{ext}(\rho, \vec{r}) + V_H(\rho, \vec{r}) + V_{xc}(\rho, \vec{r})$

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (mono-électroniques), qui sont pas identiques aux orbitales HF; ce sont celle d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. La méthode de Kohn-

Sham est formellement exacte mais la fonctionnelle $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue (la connaître reviendrait à savoir résoudre l'équation de Schrödinger). La recherche de la meilleure approximation possible de $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est un champ de recherche important en DFT.

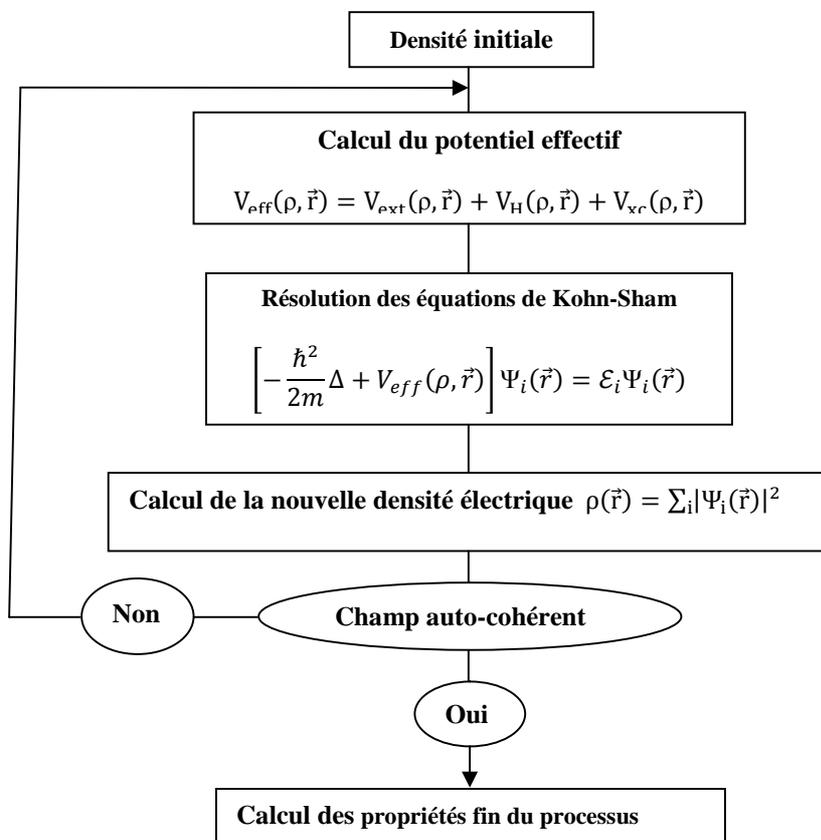


Figure I.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du cycle de calcul électronique

I-4) Les approximations de la fonctionnelle d'échange – corrélation:

I-4-1) L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (*Local Density Approximation*) [13], la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] dr \tag{I-14}$$

Où $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\mathcal{E}_x[\rho(\vec{r})]$ et de corrélation $\mathcal{E}_c[\rho(\vec{r})]$:

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] = \mathcal{E}_x[\rho(\vec{r})] + \mathcal{E}_c[\rho(\vec{r})]$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac ;

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (\text{I-15})$$

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [14] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $\mathcal{E}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont ensuite été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [15] et par Perdew et Zunger [16] pour finalement obtenir une forme analytique de $\mathcal{E}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Les termes d'échange et de corrélation sont calculés sur la base d'une application de l'approximation de la LDA, adaptée pour le cas non-polarisé est utilisée comme premier niveau de calcul. Pour aller au-delà de cet approximation de la densité locale, l'une des nombreuses versions de GGA est mise en œuvre comme second niveau d'approximation du système traité.

I-4-2) L'approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes 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*) [17], 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. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] d^3r \quad (\text{I-16})$$

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 comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée

B88 (Becke88) [18], PW (Perdew-Wang) [19] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88), P (Perdew86) ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [20] sont construites de cette manière.

Nous avons vu que les fonctionnelles LDA et GGA possèdent des limitations. Il n'existe malheureusement pas de solution miracle pour le moment permettant d'améliorer systématiquement le traitement de l'énergie d'échange et corrélation.

I-5) Méthode des ondes planes:

Le théorème de Bloch [21] énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que le potentiel cristallin:

$$\Psi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{I-17})$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique. La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que:

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{I-18})$$

En remplaçant par cette expression dans l'Equation (I-18) on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (\text{I-19})$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ vérifie:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\vec{k} + \vec{G}] < E_{\text{cut}} \quad (\text{I-20})$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

I-6) Méthode des pseudopotentiels:

Un pseudopotentiel permet de s'affranchir des électrons de cœur et remplacer le potentiel de Coulomb du noyau entouré de ses électrons de cœur par un potentiel ionique effectif qui agira ensuite sur les électrons de valence des systèmes étudiés (molécules, solides, ions, etc). L'utilisation d'un pseudopotentiel permet non seulement de s'affranchir des électrons de cœur qui ne participent pas à la liaison chimique mais cela permet aussi dans le cas de méthodes basées sur un développement en ondes planes (comme le code

QUANTUM ESPRESSO) de définir des potentiels plus "doux" qui nécessitent beaucoup moins d'ondes planes dans leur développement en série de Fourier. De nombreuses recettes ont été proposées pour obtenir de bons pseudopotentiels efficaces numériquement et aussi précis et transférables que possible. Il existe diverses classes de pseudopotentiels que nous avons énumérées ci-dessous :

- pseudopotentiels empiriques,
- pseudopotentiels à norme conservée,
- pseudopotentiels ultradoux.

Les premiers pseudopotentiels étaient empiriques mais une amélioration importante a été apportée par l'introduction de la condition de conservation de la norme, qui a permis de définir des pseudopotentiels sans paramètres ajustables, et qui a eu pour conséquence directe une meilleure précision et une meilleure transférabilité. Mais un problème numérique de taille persistait du fait de la dureté de ces pseudopotentiels, qui nécessitait un très grand nombre d'ondes planes.

➤ **Pseudopotentiels modernes : les pseudopotentiels *ab-initio***

Aujourd'hui les physiciens utilisent ce qu'on appelle les pseudopotentiels *ab-initio*. Le terme *ab-initio* en calcul physique signifie « à partir des principes premiers », c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience [22].

Les pseudos-potentiels *ab-initio* à conservation de norme, sont des pseudopotentiels que l'on a ajustés en gardant la densité de charge des électrons de cœur. Pour les électrons de valence, à partir d'un certain rayon (rayon de coupure), la pseudo-fonction d'onde doit coïncider avec la vraie fonction d'onde de valence. Un exemple de pseudopotentiel *ab-initio* à conservation de norme est celui de Troulliers Martins [23] [24] [25] (ceux que nous avons utilisés par la suite), Troulliers Martins est parmi qui ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme: les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité [26].

I-7) Le code PWscf:

Quantum ESPRESSO est une suite intégrée de codes informatiques pour les calculs de structure électronique et la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique, est développé par la DEMOCRITOS National Simulation Center of INFN sous la coordination de S. Baroni et P. Giannozzi [27]. Il s'appuie sur la structure électronique des codes PWscf (Plane-Wave Self-consistent Field), PHONON... etc. Il est basé sur la théorie

de la fonctionnelle de densité, des ondes planes et pseudopotentiels (à la fois la norme conservatrice et ultrasoft). Quantum Espresso est une suite logicielle pour *initio* des calculs de structure électronique *ab* et modélisation des matériaux distribués gratuitement sous la General Public License GNU.

ESPRESSO est un acronyme pour Package open-source pour la recherche dans la structure électronique, simulation et d'optimisation.

I-8) Conclusion:

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est permet de simuler les propriétés électroniques de système allant de la molécule au cristal. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul *ab initio* Espresso. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

II-1-Introduction:

L'osmium est l'élément chimique du tableau périodique de symbole Os et de numéro atomique 76. C'est un métal de transition appartenant aux métaux du groupe du platine, il est l'élément naturel le plus dense. Il est le plus souvent trouvé nativement en alliage avec des autres métaux.

Dans ce chapitre, nous proposons de calculer l'énergie minimale du système (agrégats d'osmium) qui correspond à la position la plus stable, en utilisant le code de calcul *ab initio* Espresso basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons utilisé la fonction d'échange et de corrélation est décrite par deux approximations; l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA), qui correspondent respectivement à deux pseudopotentiels Os.PBE-mt_fhi.UPF et Os.PZ-mt_fhi.UPF.

II-2) Paramètre de maille :

Dans cette partie nous avons étudié l'évolution de l'énergie totale de l'osmium du structure hexagonale compacte en fonction de paramètre de maille, c'est une étude sur le système de l'osmium en volume pour la densité de points $k=(10*10*1)$ a été réalisée avec une énergie coupure de 35Ry comme limite maximale de la base d'onde plane utilisée dans le cadre de l'approximation LDA et GGA. Les résultats sont résumés dans la figure ci-dessous :

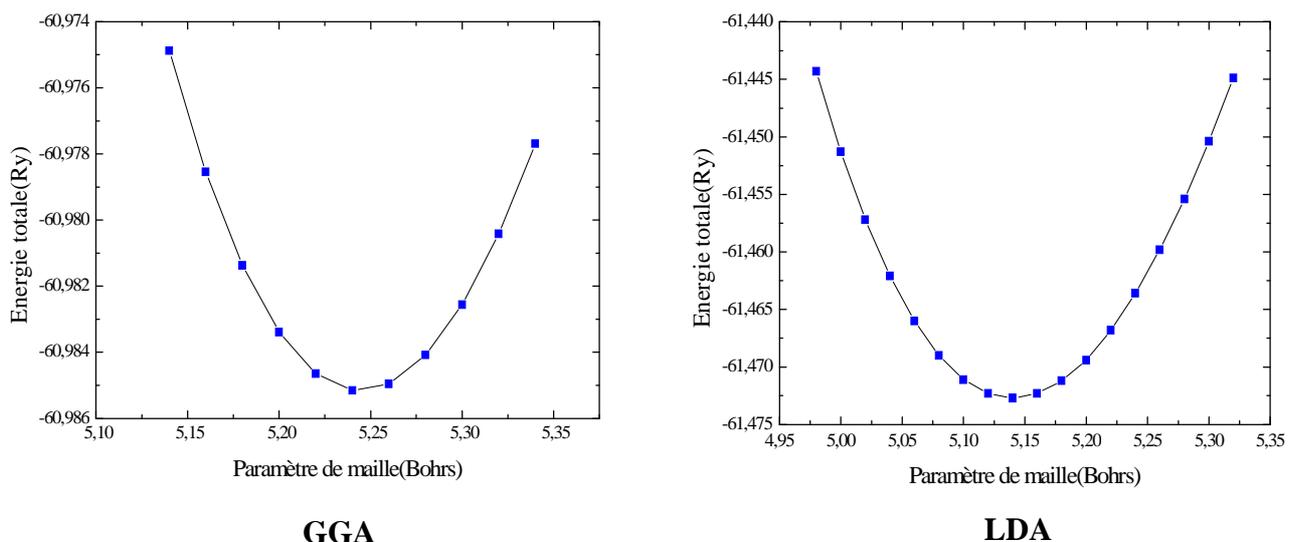


Figure II-1 : l'énergie totale en fonction de paramètre de maille.

Le paramètre de maille expérimental de l'osmium est égal à 2,73Å, dans notre travail; on a trouvé 2,77 Å pour l'approximation de GGA, et 2,72 Å pour l'approximation LDA, qui est en très bon accord avec l'expérience.

A partir de ces résultats on remarque que le paramètre de maille d'Os est petit en LDA par rapport à GGA.

II-3) Choix de l'énergie de coupure:

Dans cette partie nous avons étudié l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} , nous avons fait les calculs sur l'agrégat Os_2 , telle que E_{cut} allant de 25 à 35Ry. Les résultats sont résumés dans la figure ci-dessus :

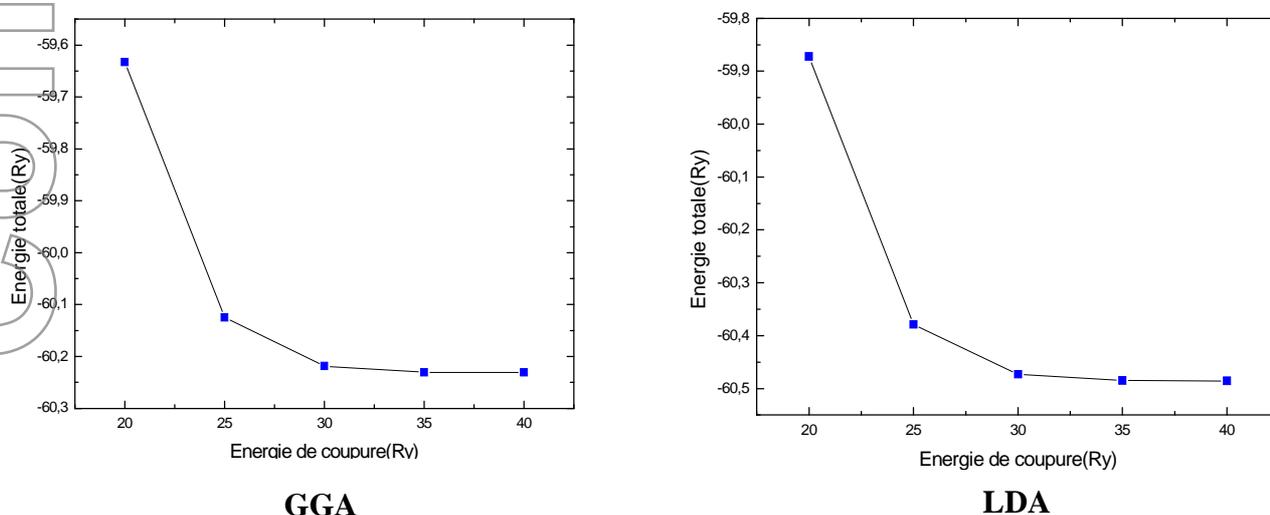


Figure II-2 : l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} .

Le choix de l'énergie de coupure E_{cut} désignée en anglais par le terme «Ecutoff », cette énergie de coupure permet de limiter le nombre d'ondes planes [3]. Nous étudions la convergence énergétique selon l'énergie de coupure, nous avons observé que l'énergie totale s'est stabilisée à partir d'une énergie E_{cut} égal à 30Ry (fig II-2), lorsque les valeurs de E_T diffèrent de 0.0006eV (10^{-2} %).

Donc nous avons choisi de fixer l'énergie de coupure E_{cut} égale à 35Ry.

II-4) Choix de l'arête de la boîte de simulation:

Après avoir fixé l'énergie de coupure à $E_{cut} = 35Ry$, on a fait une série de calculs sur la le dimère Os_2 pour les deux approximations LDA et GGA, pour fixer l'arête de la boîte de simulation en faisant varier sa valeur de 10 à 35 u.a et en relevant à chaque fois la valeur de l'énergie totale. Les résultats sont résumés dans les deux figures ci-dessous :

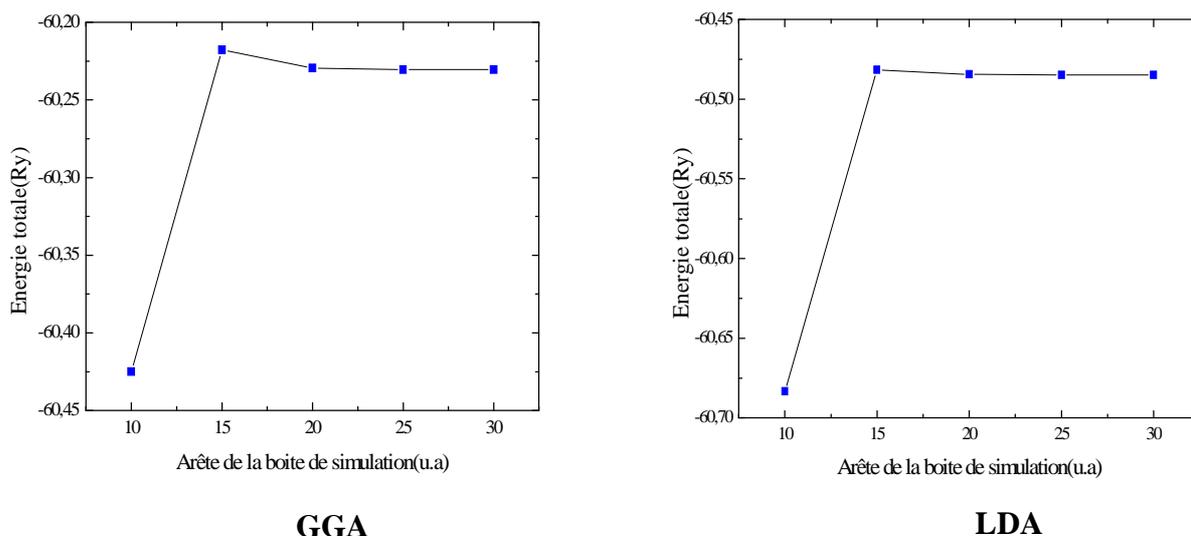


Figure II-3: l'énergie totale en fonction de l'arête de la boîte de simulation.

D'après cette figure, on constate que l'énergie totale du système commence à se stabiliser à partir de paramètre de maille égale à 20u.a, on décide de le fixer à 25u.a c'est la super cellule.

II.5) Structures géométriques des agrégats de l'osmium Os_n (n=1,...4):

Après avoir fixé l'énergie de coupure à 35Ry et l'arête de la boîte de simulation à 25u.a, on a déterminé les structures géométriques et les énergies minimales correspondant à position d'équilibre des agrégats de l'osmium Os_n (n=1,...,4). L'agrégat du Os_1 lui correspond une énergie totale de -408,1836eV pour GGA, et -409,8387eV pour LDA.

II.5.1) Agrégat Os_2 :

A partir d'une configuration initiale pour l'agrégat Os_2 qui est placée à une distance interatomique initiale $d_{Os-Os}(GGA)=1.86 \text{ \AA}$ ou $d_{Os-Os}(LDA)=1.65 \text{ \AA}$, après la relaxation; nous obtenons une structure stable caractérisée par une énergie totale de -819.13eV et une distance de 2,40Å, et chaque atome possède un moment magnétique de $3.93\mu_B$ pour une approximation GGA (figure II-4-1-a).



Figure II-4: Structure géométrique de l'agrégat Os_2 ; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)

Et pour l'approximation LDA, on a trouvé une énergie totale de -822.59eV et une distance de 2,30Å, et chaque atome possède un moment magnétique de $3,52\mu_B$ (figure II-4-1-b).

Notre travail		Pauling [28]	Badger [28]	Guggenheimer [28]
2,4 Å (GGA)	2,3 Å (LDA)	2,13 Å	2,32 Å	2,18 Å

Tableau II-1 : Paramètre structural pour le dimère d'osmium Os_2

Notre travail		Expérience [29]
-2,77eV (GGA)	-2,92eV (LDA)	-4,3eV

Tableau II-2 : Energie de dissociation avec l'expérience pour le dimère d'osmium Os_2

II.5.2) Agrégat Os_3 :

Pour cet agrégat d' Os_3 , on distingue deux formes possibles de structures géométriques qui sont la chaîne linéaire et le triangle, on a trouvé des résultats différents pour les deux structures et les deux approximations qui sont présentés dans le tableau ci-dessous:

Approximation	GGA		LDA	
	Chaîne linéaire	Triangle	Chaîne linéaire	Triangle
Structure géométrique				
ΔE (eV)	0,82	-1230,49	-1234,65	-1235,77
Energie de dissociation /atome (eV)	-1,77	-2,04	-1,77	-2,04

Tableau II-3 : Energie totale et l'énergie de dissociation de l'agrégat Os_3

A partir de ces résultats, on constate que la structure triangulaire est la plus stable dans les deux approximations, correspondant à une énergie minimale de -1230,49 eV, et des moments magnétiques de chaque atome d'Os ($3,68$; $3,89$ et $4,19\mu_B$) pour la GGA. Pour la LDA, on trouve une énergie minimale de -1235,77eV avec le moment magnétique égale à $3,34\mu_B$ pour les atomes de Os.

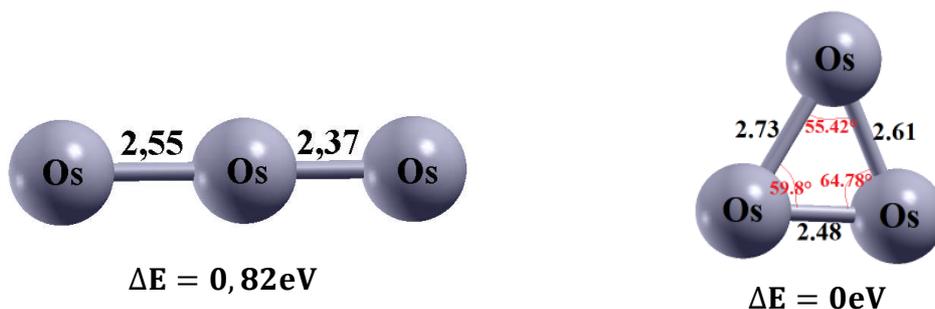


Figure II-5: Structures géométriques de l'agrégat Os₃ dans l'approximation GGA, les distances interatomiques étant donnée en Angstrom (Å)

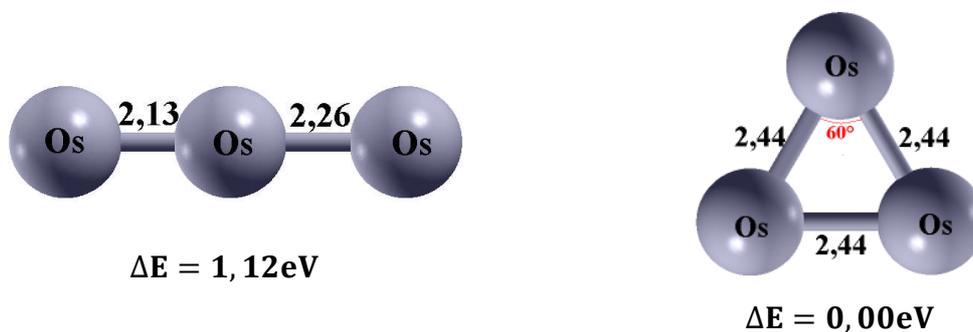


Figure II-6: Structures géométriques de l'agrégat Os₃ dans l'approximation LDA, les distances interatomiques étant donnée en Angstrom (Å)

II.5.3) Agrégat Os₄ :

Dans cet agrégat, on a ajouté un atome d'Os sur l'agrégat d'Os₃, donc nous avons deux structures géométriques possibles; la forme plane et le tétraèdre, les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

Approximation	GGA		LDA	
	Plane	Tétraédrique	Plane	Tétraédrique
Energie totale (eV)	-1640,1994	-1642,20	-1650,22	-1650,08
Energie de dissociation/atome (eV)	-1,87	-2,31	-2,72	-2,72

Tableau II-4 : L'énergie totale et l'énergie de dissociation de l'agrégat Os₄

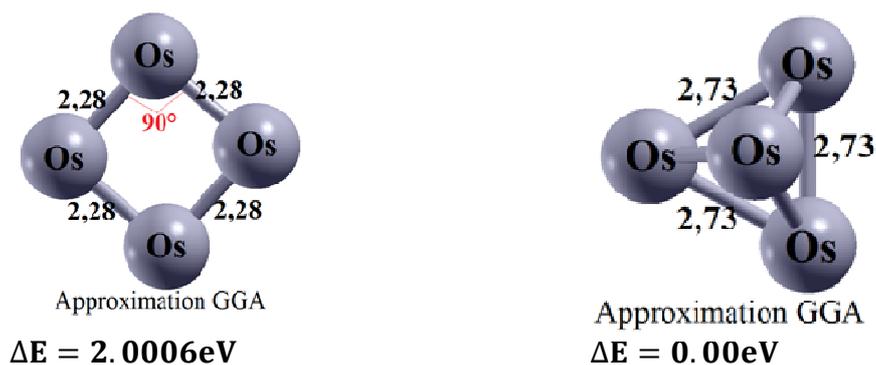


Figure II-7: Structures géométriques de l'agrégat Os_4 dans l'approximation GGA, les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)



Figure II-8: Structures géométriques de l'agrégat Os_4 dans l'approximation LDA, les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)

D'après ces figures, on constate que la structure tétraédrique est la plus stable qui correspond à une énergie de dissociation de $-9,25\text{ eV}$, et les atomes d'osmium possèdent des moments magnétiques presque égaux (4.16 à $4.20\mu_B$), tout sa dans l'approximation GGA, comme on a trouvé dans l'approximation LDA que la structure plane est la plus stable correspondant une énergie minimale de $-1650,22\text{ eV}$ et une énergie de dissociation de $-10,88\text{eV}$, et chaque atome d'osmium possède un moment magnétique; qui sont ($1.36, 1.29, 1.42$ et $1.22\mu_B$).

II-6) Conclusion:

L'énergie de dissociation et les distances interatomiques calculées pour les différents agrégats Os_n ($n=1,\dots,4$), sont en accord avec les valeurs expérimentales. Les énergies de liaisons obtenues (ΔE) suggèrent qu'il y'a chimisorption pour l'agrégat Os_3 dans les deux approximations GGA et LDA (car $\Delta E \gtrsim 0,5\text{eV}$), pour l'agrégat Os_4 , il y'a chimisorption dans la GGA, et physisorption dans la LDA (car $\Delta E \lesssim 0,5\text{eV}$).

III-1) Introduction:

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'adsorption atomique de fer sur l'agrégat de l'osmium Os_n (n=1,2,...,5), dans nos calculs, nous avons utilisé le même code du calcul et avec les mêmes approximations ; LDA et GGA. Nous avons fait ces calculs pour les deux cas ; ferromagnétique et antiferromagnétique, et en plaçant dans une boîte cubique de simulation de 25u.a et même énergie de coupure 35Ry.

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. C'est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages.

- a) **Ferromagnétisme** : c'est la propriété qu'ont certains corps de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, et très souvent de garder par la suite une aimantation importante même en champ nul : ils sont devenus des aimants. Le ferromagnétisme correspond à un état ordonné où tous les moments magnétique de spin s'orientent parallèlement les uns aux autres, un exemple typique de matériaux ferromagnétiques à l'ambiante c'est le fer.
- b) **Antiferromagnétisme**: les corps antiferromagnétique sont ceux pour lesquels les forces d'interactions des moments magnétiques tendent à les rendre antiparallèles entre eux. On conçoit alors qu'il se forme une distribution en deux sous réseaux de telle sorte que les voisins les plus proches d'un spin soient en sens inverse.

III.2) Structures géométriques des agrégats Os_nFe (n=1,...,5):

Après avoir fixé l'énergie de coupure à 35Ry et l'arête de la boîte de simulation à 25u.a, on a déterminé les structures géométriques et les énergies minimales correspondant à position d'équilibre des agrégats de l'osmium Os_nFe(n=1,...,5). L'agrégat du Fe₁ lui correspond une énergie totale de -519,4384eV pour GGA, et -520,7263eV pour LDA.

III.2.1) Agrégat OsFe:

A partir d'une configuration initiale pour l'agrégat OsFe qui est placés à une distance interatomique initiale $d_{\text{Os-Fe}}(\text{GGA})=1,75 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Os-Fe}}(\text{LDA})=2,35 \text{ \AA}$ pour le cas ferromagnétique, et $d_{\text{Os-Fe}}(\text{GGA})=2,39 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Os-Fe}}(\text{LDA})=2,27 \text{ \AA}$ pour le cas antiferromagnétique, après la relaxation; nous obtenons des structures stables, et les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

Etat magnétique	Ferromagnétique		Antiferromagnétique	
	GGA	LDA	GGA	LDA
Energie totale (eV)	-930,3447	-932,7954	-930,1897	-932,0121
Energie de dissociation/atome (eV)	-1,36	-1,08	-1,28	-0,82
Moment magnétique d'Os	3,71 μ_B	3,55 μ_B	2,88 μ_B	2,70 μ_B
Moment magnétique de Fe	4,46 μ_B	4,58 μ_B	-4,72 μ_B	-4,94 μ_B

Tableau III-1: l'énergie totale, l'énergie de dissociation et les moments magnétiques de l'agrégat OsFe



Figure III-1: Structure géométrique de l'agrégat OsFe dans l'approximation GGA; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)



Figure III-2: Structure géométrique de l'agrégat OsFe dans l'approximation LDA; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)

III.2.2) Agrégat Os₂Fe:

On a ajouté un atome d'Os sur l'agrégat d'OsFe, donc nous avons différentes possibilités des structures géométriques, d'après leurs énergies ; la structure triangulaire c'est la plus stable qui correspond à une énergie la plus négative. Les calculs seront fait sur les deux cas ; le ferromagnétique et l'antiferromagnétique, on a calculé les énergies de dissociations et les moments magnétiques de chaque atome qu'on a les regroupé dans le tableau suivant :

Etat magnétique	Ferromagnétique		Antiferromagnétique	
	GGA	LDA	GGA	LDA
Type d'approximation	GGA	LDA	GGA	LDA
Energie totale en eV	-1341,64	-1346,3633	-1340,7356	-1345,5772
Energie de dissociation/atome (eV)	-1,9	-2,04	-1,63	-1,77
Moment magnétique d'Os1	3,65 μ_B	3,32 μ_B	2,76 μ_B	2,63 μ_B
Moment magnétique d'Os2	3,51 μ_B	3,32 μ_B	2,42 μ_B	2,22 μ_B
Moment magnétique de Fe	4,68 μ_B	4,76 μ_B	-5,3 μ_B	-5,31 μ_B

Tableau III-2: l'énergie totale, l'énergie de dissociation et les moments magnétiques de l'agrégat Os₂Fe



Figure III-3: Structure géométrique de l'agrégat Os₂ Fe pour le cas ferromagnétique; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)



Figure III-4: Structure géométrique de l'agrégat Os₂ Fe pour le cas antiferromagnétique; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)

III.2.3) Agrégat Os₃Fe:

Parmi les structures géométriques possibles pour cet agrégat, on a le site bridge c'est-à-dire un atome de fer situé entre deux atomes de la face supérieure, le site hollow ; c'est au centre des agrégats d'Os et le site top est le positionnement au dessus de l'atome de l'osmium de la couche supérieur, il présente généralement une forte répulsion et donc

défavorable à une adsorption. Nous avons étudié pour ces différents sites, l'énergie totale, l'énergie de dissociation et le moment magnétique de chaque atome dans le cas ferromagnétique et antiferromagnétique, continuellement avec deux approximations GGA, LDA, ces résultats sont présentés dans les deux tableaux suivants :

Etat magnétique	FM			AF		
Site	Bridge	Hollow	Top	Bridge	Hollow	Top
ΔE (eV)	0,21	0	1,1	12,88	0	13,44
Energie de dissociation/atome (eV)	-2,32	-2,31	-2,03	-2,31	-5,47	-2,12

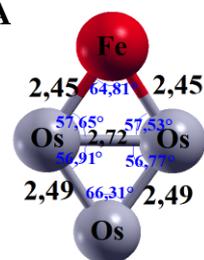
Tableau III-3: l'énergie totale et l'énergie de dissociation de l'agrégat Os₃Fe dans l'approximation GGA

Etat magnétique	FM			AF		
Site	Bridge	Hollow	Top	Bridge	Hollow	Top
ΔE (eV)	0,22	0	2,08	0	0,33	0,96
Energie de dissociation/atome (eV)	-2,48	-2,54	-2,01	-2,45	-2,36	-2,21

Tableau III-4: l'énergie totale et l'énergie de dissociation de l'agrégat Os₃Fe dans l'approximation LDA

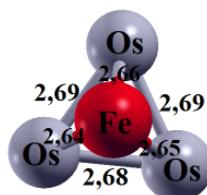
D'après les résultats du tableau, nous observons les énergies les plus basses, qui indiquent les structures géométriques plus stables, donc le site hollow c'est le plus stable pour le cas ferromagnétique et dans l'approximation GGA (les atomes d'Os possèdent des moments magnétiques de 3,92 ; 3,93 et 3,95 μ_B , et le Fe de 4,72 μ_B), et dans la LDA (pour Os les moments sont 3,92 ; 3,93 et 3,95 μ_B , le fer possède 4,72 μ_B), mais dans le cas antiferromagnétique, c'est le site bridge en LDA, le site hollow en GGA qui est le plus stable, dans ce cas les moments sont de 3,28 ; 3,39 et 0,18 μ_B , le moment de Fe c'est - 5,17 μ_B .

GGA



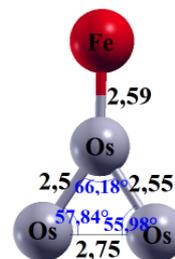
Bridge

$\Delta E = 0,21\text{eV}$



Hollow

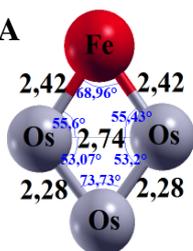
$\Delta E = 0\text{eV}$



Top

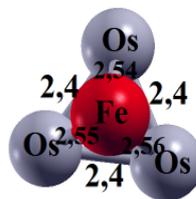
$\Delta E = 1,1\text{eV}$

LDA



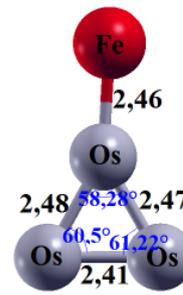
Bridge

$\Delta E = 0,22\text{eV}$



Hollow

$\Delta E = 0\text{eV}$

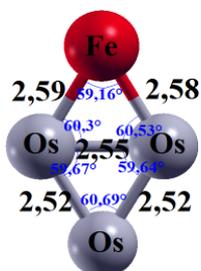


Top

$\Delta E = 2,08\text{eV}$

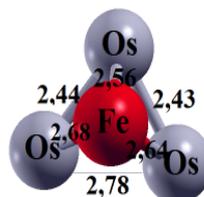
Figure III-5: Structure géométrique de l'agrégat Os₃ Fe pour le cas ferromagnétique; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)

GGA



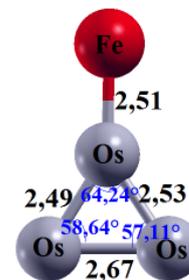
Bridge

$\Delta E = 12,88\text{eV}$



Hollow

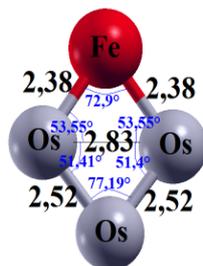
$\Delta E = 0\text{eV}$



Top

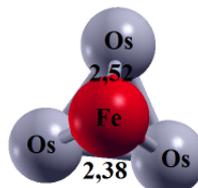
$\Delta E = 13,44\text{eV}$

LDA



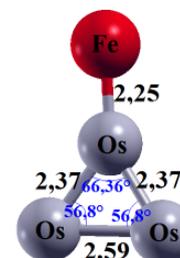
Bridge

$\Delta E = 0\text{eV}$



Hollow

$\Delta E = 0,33\text{eV}$



Top

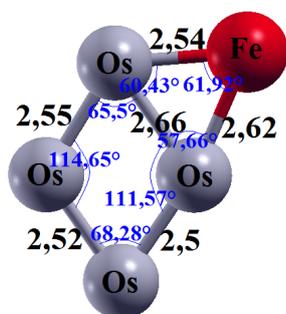
$\Delta E = 0,96\text{eV}$

Figure III-6: Structure géométrique de l'agrégat Os₃ Fe pour le cas antiferromagnétique; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)

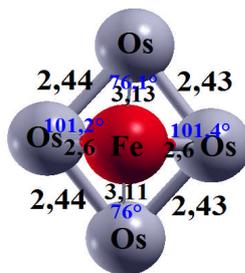
III.2.4) Agrégat Os₄Fe:

Avec même pour cette agrégat, on distingue trois sites possible ; le site bridge, hollow et le site top, qui est présentés sur les figures suivantes :

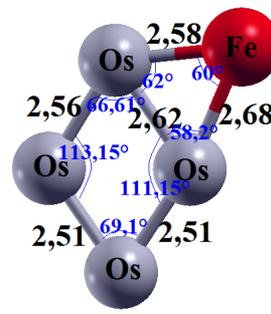
GGA



Bridge
 $\Delta E = 0,5\text{eV}$

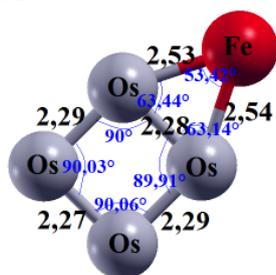


Hollow
 $\Delta E = 0\text{eV}$

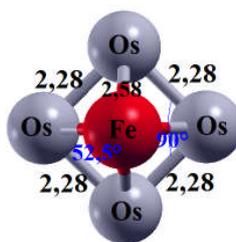


Top
 $\Delta E = 0,0027\text{eV}$

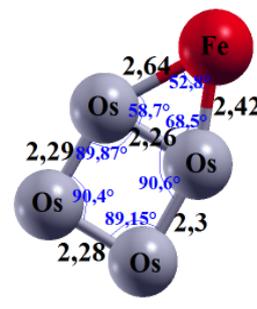
LDA



Bridge
 $\Delta E = 1,69\text{eV}$



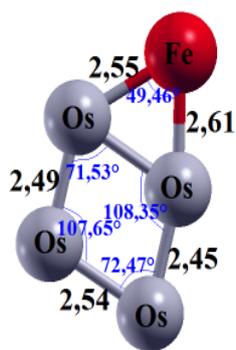
Hollow
 $\Delta E = 0\text{eV}$



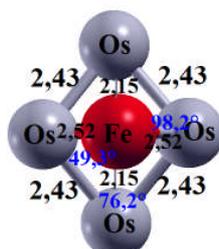
Top
 $\Delta E = 1,32\text{eV}$

Figure III-7: Structure géométrique de l'agrégat Os₄Fe pour le cas ferromagnétique; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)

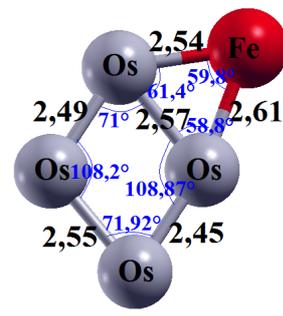
GGA



Bridge
 $\Delta E = 0\text{eV}$

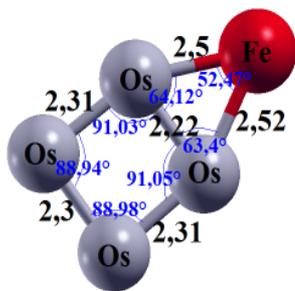


Hollow
 $\Delta E = 0,088\text{eV}$

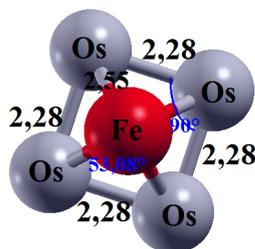


Top
 $\Delta E = 0,49\text{eV}$

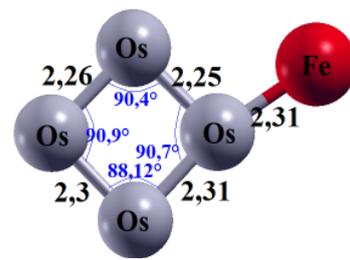
LDA



Bridge
 $\Delta E = 1,26\text{eV}$



Hollow
 $\Delta E = 0\text{eV}$



Top
 $\Delta E = 1,57\text{eV}$

Figure III-8: Structure géométrique de l'agrégat Os₄Fe pour le cas antiferromagnétique; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)

Nous avons étudiés les énergies totales et de dissociations pour chaque structure géométrique, le tableau suivant nous montre les résultats que nous avons obtenus:

Site	Bridge		Hollow		Top	
	FM	AF	FM	AF	FM	AF
Etat magnétique	FM	AF	FM	AF	FM	AF
ΔE (eV)	0,5	0	0	0,088	0,49	0,0027
Energie de dissociation/atome (eV)	-2,43	-2,23	-2,53	-2,2	-2,42	-2,23

Tableau III-5: L'énergie totale et l'énergie de dissociation d'Os₄Fe dans l'approximation GGA

Site	Bridge		Hollow		Top	
	FM	AF	FM	AF	FM	AF
Etat magnétique	FM	AF	FM	AF	FM	AF
ΔE (eV)	1,69	1,26	0	0	1,32	1,57
Energie de dissociation/atome (eV)	-2,73	-2,8	-3,07	-3,05	-2,8	-2,72

Tableau III-6: l'énergie totale et l'énergie de dissociation d'Os₄Fe dans l'approximation LDA

Après l'adsorption nous avons trouvé que le site hollow est le plus stable (figure III-12) dans le cas ferromagnétique avec des moments magnétiques d'Os de 2,33 à 2,46 μ_B et de 4,67 μ_B pour le Fe dans l'approximation GGA, dans l'approximation LDA est de 1,04 et 1,05 μ_B . Mais dans le cas antiferromagnétique, le site bridge est le plus stable dans l'approximation GGA, et dans l'approximation LDA c'est le site hollow avec des moments de 0,96 ; 0,98 et 0,99 μ_B pour Os, le Fe possède un moment magnétique de -4,94 μ_B . On remarque aussi, que l'atome Fe sur le site top se dirige toujours vers le site bridge sauf dans le cas antiferromagnétique et pour l'approximation LDA (figure III-16).

III.2.5) Agrégat Os₅Fe:

Toujours avec les mêmes conditions qui sont déjà fixées sur les agrégats précédents, on a calculés l'énergie totale de l'agrégat Os₅Fe, pour les différentes structures géométriques. Un atome de fer est adsorbé sur l'agrégat d'Os₅, donc ils peuvent former la structure octaédrique telque le Fe peut être placé sur le sommet de la base d'Os₅, et peut aussi placer en haut ou en bas de la base de celui-ci, nous pouvons voir ces structures à partir des figures ci-dessous :

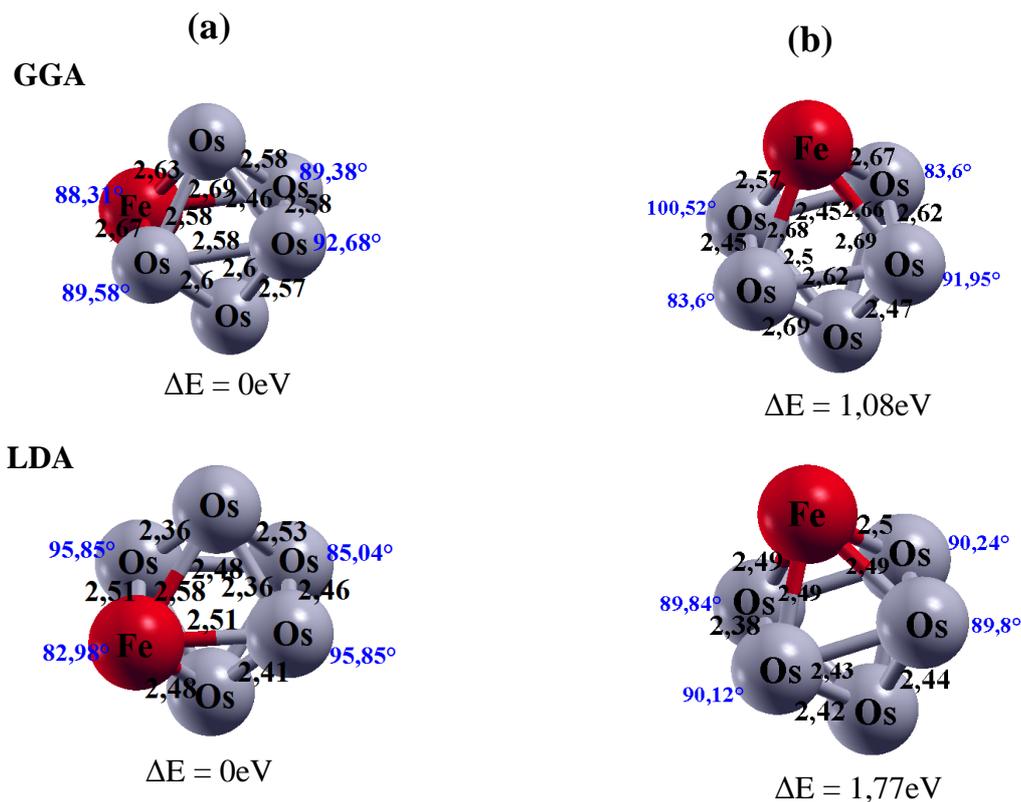


Figure III-9: Structure géométrique de l'agrégat Os₅Fe pour le cas ferromagnétique; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)

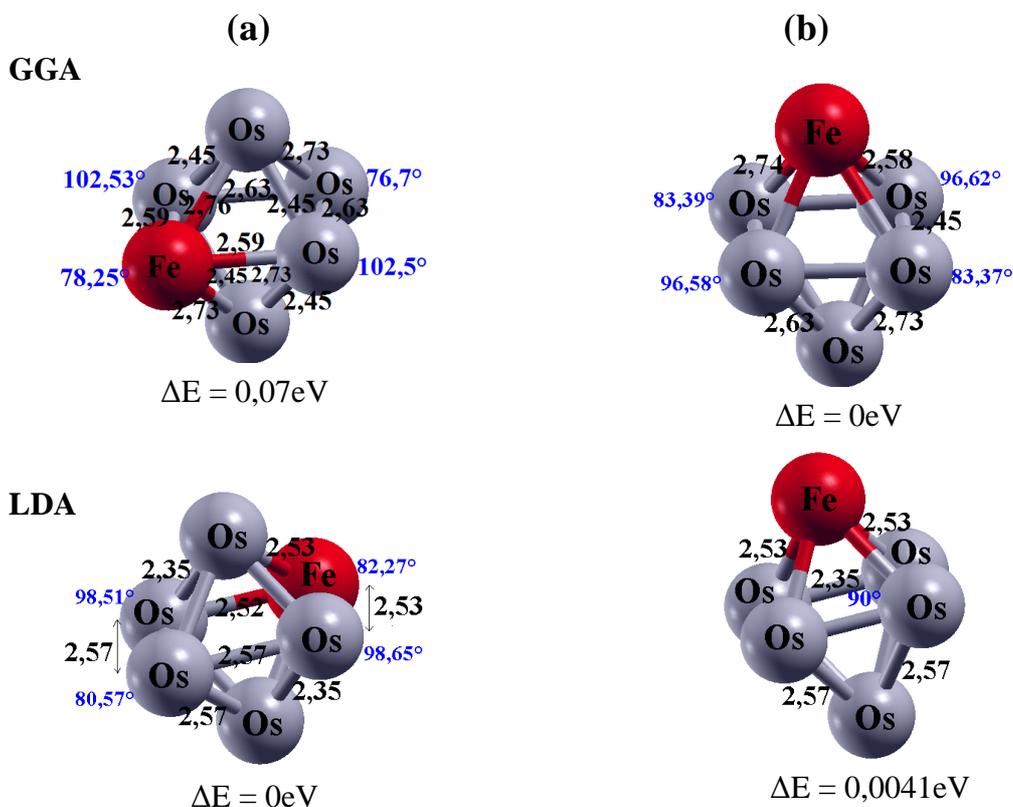


Figure III-10: Structure géométrique de l'agrégat Os₅Fe pour le cas antiferromagnétique; les distances interatomiques étant données en Angstrom (Å)

Après avoir fixé l'énergie de coupure à 35Ry et l'arête de la boîte de simulation à 25u.a, et à partir d'une configuration initiale qui est placée à des distances interatomiques initiales pour une structure octaédrique, nous avons calculé après la relaxation, l'énergie totale et l'énergie de dissociation pour les différentes positions de Fe par rapport à Os₅. Les deux tableaux suivants nous montrent ces résultats :

Approximation	GGA		LDA	
Etat magnétique	FM	AF	FM	AF
Energie totale (eV)	-2577,0477	-2577,46	-2590,2111	-2590,58
Energie de dissociation/atome (eV)	-2,79	-2,86	-3,38	-3,44

Tableau III-7: l'énergie totale et l'énergie de dissociation de l'agrégat Os₅Fe pour le cas (a)

Approximation	GGA		LDA	
Etat magnétique	FM	AF	FM	AF
Energie totale (eV)	-2576,7022	-2590,0806	-2577,4652	-2590,5797
Energie de dissociation/atome (eV)	-2,72	-2,86	-3,35	-3,44

Tableau III-8 : l'énergie totale et l'énergie de dissociation de l'agrégat Os₅Fe pour le cas (b)

Dans les tableaux, on note que la structure octaédrique où l'atome de Fe est placé sur le sommet de la base de l'agrégat Os₅Fe est la plus stable avec l'énergie la plus basse, les atomes de l'osmium possèdent des moments magnétiques de 1,87 ; 2,61 ; 2,8 ; 2,81 et -2,99 μ_B et le fer possède un moment de 4,23 μ_B pour le cas ferromagnétique dans la GGA, c'est pareil dans la LDA avec des moments d'Os : 1,89 ; 0,88 ; 0,83 ; 0,92 et 0,29 μ_B , 4,24 μ_B pour le fer. Alors que dans le cas antiferromagnétique c'est la structure où le Fe a situé en haut de l'agrégat Os₅Fe la plus stable avec les moments de 2,27 ; 2,02 ; 2 ; 2,28 et 3,61 μ_B pour l'Os, -4,77 μ_B pour Fe.

III-3) Conclusion:

A partir des calculs que nous avons obtenu dans ce chapitre, on constate en générale que le site hollow qui est le plus stable pour les agrégats Os_3Fe et Os_4Fe , on peut aussi tirer les cas où il y'a les phénomènes d'adsorption (la physisorption et chimisorption) qui peuvent classer en deux domaines suivants les énergies de liaison mise en jeu :

- $\Delta E \lesssim 0,5\text{eV}$ est le domaine de la physisorption.
- $\Delta E \gtrsim 0,5\text{eV}$ est le domaine de la chimisorption.

Ce mémoire présente le développement de méthodes de simulations numériques basées sur la méthode *ab initio* des structures géométriques et les énergies totales des agrégats d' Os_n ($n=1,2,\dots,4$) et des agrégats binaires Os_nFe ($n=1,2,\dots,5$). Nous avons appliqué la théorie de la fonctionnelle de la densité pour cet étude en utilisant le code Quantum Espresso et les pseudopotentiels de type « *ab initio* » ou de type « first principles » dans les approximations GGA et LDA.

Au cours de ce mémoire, nous avons présenté dans le premier chapitre, les éléments de la théorie quantique sur lesquels sont fondées les méthodes de calculs *ab initio* en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, la méthode des pseudopotentiels et les approximations LDA et GGA. Avec ces méthodes, on a accès à un ensemble de grandeurs qui aide à élucider la structure électronique de système physique comme l'énergie totale et de dissociation, les moments magnétiques et les distances interatomiques qui sont introduites de notre travail.

Le deuxième chapitre nous montre les principaux résultats obtenus relatifs à l'étude structurale comme les paramètres de maille, l'énergie de coupure et l'arête de la boîte de simulation, qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Après avoir fixé ces paramètres, le calcul effectué sur le dimère d'osmium « Os_2 » montre que la distance interatomique obtenue $d = 2,4\text{Å}$ pour l'approximation GGA et $d = 2,3\text{Å}$ pour l'approximation LDA est en accord avec la valeur expérimentale qui vaut $2,44\text{Å}$. Nous avons fait aussi les calculs sur les agrégats d' Os_n pour déterminer les structures géométriques plus stables à partir de leur énergie totale, c'est comme pour le petit agrégat Os_3 a une configuration du triangle qui est stable, et pour Os_4 c'est la structure tétraédrique dans l'approximation GGA, mais dans l'approximation LDA c'est la structure plane qui est stable. La distance interatomique ne diffère pas trop à celle de l'expérimentale.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié les agrégats Os_nFe ($n=1,2,\dots,5$) dans deux approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation pour les cas ferromagnétique et antiferromagnétique et pour différents sites d'adsorption (bridge, hollow et top) qui nous avons défini dans ce chapitre. Les résultats nous montre que la structure triangulaire qui est stable pour l'agrégat Os_2Fe pour le cas ferromagnétique et antiferromagnétique, ce qui concerne les agrégats Os_3Fe , Os_4Fe globalement la position hollow qui est stable. Au de là nous avons étudié l'agrégat Os_5Fe pour différentes position de Fe dans cet agrégat, c'est pareil par apport aux agrégats précédents, nous avons déduit la structure la plus stable à partir de l'énergie la plus basse.

Références Bibliographiques

- [1] B.M.SMIRNOV. *Clusters and small particles in gases and plasma*. Springer, (1999).
- [2] P.HABIBI, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie-Curie(2012).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* 84, 457(1927).
- [4] J.E. Enderby, A.C. Barnes, *Rep. Prog. Phys.* 53, 85(1990).
- [5] V. Fock, *Z. Physik*, 61, 126-148 (1930).
- [6] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [7] H.PERRON, Thèse de doctorat, Université de Paris11 ORSAY(2007).
- [8] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **26**, 376(1930).
- [9] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [10] HOHENBERG P, KOHN. *Rev.* 136, B864(1964).
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [12] C.FRAYRET, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2004).
- [13] A.JAAFAR, Thèse de doctorat, Université Strasbourg, 34(2006).
- [14] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 566-569(1980).
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200-1211.
- [16] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048-5079.
- [17] R.G. Parr, W. Yang. *Density functional theory of atoms and molecules*. The International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, New York (USA), 1989.
- [18] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098-3100.
- [19] J.P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev.*, B 33, 8800 (1988).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- [21] F. Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555-600.
- [22] B BAURENS, Rapport sur le stage de Master1, Université Claude Bernard Lyon1 (2010).
- [23] N.Troullier and J.L.Martins, *Phys Rev B* 43, 1993-2006 (1991)
- Livres :
- [24] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, *A Primer in Density-Functional Theory*, Lecture notes in Physics, Vol. 620, Springer, Berlin, 2003, chapitres 1 et 6.
- [25] K.Burke and friends, *The ABC of DFT*, <http://dft.uci.edu/materials/bookABCDFT/gamma/g1.pdf>.

[26] F.MESSAR, Memoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen(2010).

[27] J.Phys.:Condens.Matter 21, 395502 (2009), <http://arxiv.org/abs/0906.2569>.

[28] J.L. Jules, J.R. Lambardi, J. Phys. Chem. A 107 1268 (2003).

[29] M.D. Morse, Chem. Rev. 86 1049 (1986).