MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présentée par :
CHIKHAOUI abdelaziz

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats binaires Ni-N

Devant le jury d'examen composé de :

BENAKKI Mouloud	Professeur	U.M.M.T.O	Président
BOUARAB Said	Professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur
BELABBAS Imad	Maître de Conférences A	U. Béjaia	Examinateur
BRADAI Djamel	Professeur	U.S.T.H.B	Examinateur
DEMANGEAT Claude	Directeur de Recherche	U. Strasbourg	Examinateur
ZEMIRLI Mourad	Professeur	U.M.M.T.O	Examinateur

.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ), Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Je remercie le Professeur Said BOUARAB de m'avoir accueilli au sein de son équipe et d'avoir dirigé ce travail de thèse.

La collaboration avec le Professeur Andrés VEGA de l'université de Valladolid (Espagne) a été des plus fructueuse, qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je remercie le Professeur Abdelhamid ZIANE de m'avoir encouragé à m'inscrire en thèse de doctorat.

Je remercie le Professeur Mouloud BENAKKI et le Dr. Slimane TAZIBT pour leur aide et leur colloboration durant ce travail.

Je remercie également le Professeur Djamel BRADAI de l'U.S.T.H.B, le Dr. Imad BELABBAS de l'université de Béjaia, le Directeur de recherche Claude DEMANGEAT de l'université de Strasbourg (France) ainsi que le Professeur Mourad ZEMIRLI de l'U.M.M.T.O, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Enfin, je n'oublie pas de remercier tous ceux qui ont directement ou indirectement participé à l'accomplissement de ce travail.

Table des matières

Liste des figures ii
Liste des tableaux v

Introduction **vii**

1 Généralités sur les agrégats métalliques **1**
1.1 Historique et généralités 2
1.2 Bref aperçu des techniques expérimentales 2
1.3 Structure électronique des agrégats 5
1.3.1 Technique de déflexion Stern-Gerlach 6
1.3.2 Questions fondamentales 8

2 Modéle moléculaire **10**
2.1 Position du problème : 10
2.1.1 Représentation adiabatique 12
2.1.2 Représentation diabatique 12
2.2 Résolution du problème moléculaire dans la représentation adiabatique . . 13
2.2.1 Méthode des liaisons de valence 13
2.2.2 Méthode des orbitales moléculaires 13
2.3 Bases de la théorie de la fonctionnelle densité 13
2.3.1 Matrice densité réduite mono électronique et orbitales naturelles . 15
2.3.2 Densité bi-électronique et énergie potentielle d'échange et corrélation 16
2.3.3 Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et orbitales de Kohn-Sham 17
2.3.4 Les différents niveaux d'approximations de l'énergie d'échange et de corrélation 19
2.4 Résolution de l'équation mono-électronique de Kohn-Sham 21
2.4.1 Génération d'un pseudo-potentiel 21
2.4.2 Génération de la base d'orbitales atomiques 25
2.4.3 Eléments de matrice Hamiltonienne 28

3 Propriétés structurales des agrégats $\mathbf{Ni_n}, \mathbf{n = 2 - 11}$. **32**
3.1 Génération des pseudo-potentiels de Ni et N 32
3.2 Choix des fonctions de base 34
3.3 Paramètres de simulation et tests de transférabilité des pseudo-potentiels atomiques aux dimères Ni_2 et N_2 37
3.4 Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats $\mathbf{Ni_n(n = 3 - 11)}$ 40
3.4.1 Etude structurale 40

4 Etude des agrégats mixtes $\mathbf{Ni_nN}$ ($\mathbf{n = 1 - 10}$) 51
4.1 Etude structurale 51
4.1.1 Résultats et discussions 53
4.1.2 Conclusion sur l'étude structurale 60
4.2 Propriétés électroniques et magnétiques 61
4.2.1 Energie de liaison 61
4.2.2 Différence d'énergie d'ordre 2 ($\Delta_2 E(n)$) 62
4.2.3 Energie de fragmentation 63
4.2.4 Potentiel d'ionisation adiabatique 64
4.2.5 Affinité électronique adiabatique (AEA) 66
4.2.6 Dureté des agrégats 66
4.2.7 Propriétés magnétiques 67
4.2.8 Gap HOMO-LUMO des agrégats 69

Liste des figures

1.1 Spectre d'abondance d'agrégats de sodium Na_n obtenu par W.D. Knight *et al.* [10] à Berkeley en 1984 et mettant en évidence l'existence de la structure en couches électroniques. Les nombres indiqués pour lesquels les agrégats sont présents en surabondance correspondent aux agrégats dits "magiques" dont toutes les couches électroniques sont pleines. 3
1.2 Représentation schématique d'un spectromètre à temps de vol 4
1.3 Potentiel de confinement moyen de l'agrégat "magique" Na_{40} calculé par des méthodes auto-cohérentes dans l'approximation du jellium, avec le remplissage des différents niveaux électroniques [17, 30]. 6
1.4 Représentation schématique montrant la déflexion d'un agrégat magnétique par un aimant de type Stern-Gerlach. 7
1.5 Moments magnétiques (μ_B) par atome des agrégats de nickel en fonction de leur taille (nombre d'atomes). Les barres verticales indiquent les incertitudes de mesure ($\pm$ 0.05 μ_B) [31] 8

3.1 Densités de charges de coeur et de valence (a) et extension spatiale des orbitales atomiques de valence (b), tout électrons de l'atome de nickel. 34
3.2 Densités de charges de coeur et de valence (a) et extension spatiale des orbitales atomiques de valence (b), tout électrons de l'atome d'azote. 34
3.3 Corrections partielles des densités de charges de coeurs des atomes de nickel (a) et d'azote (b). Les lignes verticales en pointillés délimitent les rayons (r_c=0.5 u.a.) utilisés pour générer ces corrections. 35
3.4 Pseudo-densités de charges de coeur et de valence (a) et extension spatiale des pseudo-orbitales atomiques (b) de l'atome de nickel. 35
3.5 Pseudo-densités de charges de coeur et de valence (a) et extension spatiale des pseudo-orbitales atomiques (b) de l'atome d'azote. 36
3.6 Pseudo-potentiels s, p et d des atomes de nickel (a) et d'azote (b) 36
3.7 Variation de l'énergie totale (eV) des dimères N_2, Ni_2 et NiN en fonction de leurs distances interatomiques (Å). 39
3.8 Paramètres géométriques en Å et énergies relatives ΔE pour les adsorptions en positions (O), (B) et (T) d'une molécule N_2 sur un dimère Ni_2. Les résultats entre parenthèses sont ceux des calculs *ab initio* de la référence [101] 40
3.9 Structures géométriques des agrégats Ni_n, n=1-11, avec la symétrie du groupe ponctuel, et leurs énergies relatives. 41
3.10 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_3. 42

3.11 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupes ponctuels de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_4. 42
3.12 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_5. 43
3.13 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_6. 43
3.14 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques quatres premiers des isomères Ni_7. 44
3.15 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b) et groupe ponctuel de symétrie des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_8. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}. . . 45
3.16 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b) et groupe ponctuel de symétrie des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_9. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}. . . 46
3.17 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b) et groupe ponctuel de symétrie des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_{10}. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}. . . 47
3.18 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b) et groupe ponctuel de symétrie des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_{11}. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}. . . 48

4.1 Structures géométriques fondamentale et les symétries des groupes ponctuels correspondant aux agrégats de nickel Ni_n (1ère colonne). Les structures de la deuxième colonne correspondent aux états de bases des agrégats Ni_nN, n=2-10 avec leurs symétries et le reste sont leurs isomères. Les atomes de nickel sont représentés par des sphères grises et celui de l'azote par des sphères plus petites, de couleur noires. 52
4.2 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des trois premiers isomères Ni_2N. 53
4.3 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des trois premiers isomères Ni_3N. 54
4.4 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Ni_4N. 54
4.5 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Ni_5N. 55
4.6 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Ni_6N. 56

4.7 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie des quatre premiers isomères Ni_7N. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}. 57
4.8 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie des quatre premiers isomères Ni_8N. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}. 58
4.9 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie des quatre premiers isomères Ni_9N. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}. 59
4.10 Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie des quatre premiers isomères $Ni_{10}N$. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}. 60
4.11 Variations des moyennes Ni-Ni dans les agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de leurs tailles n=1-10. 61
4.12 Variation de l'énergie de liaison par atome des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10. 62
4.13 Différence d'énergie d'ordre 2 (ΔE_2) des agrégats Ni_nN et Ni_n, en fonction de la taille n=1-10. 63
4.14 Energies de fragmentation Δ_{Ni} et Δ_N dans l'agrégat Ni_nN en fonction de la taille n=1-10. 64
4.15 Potentiels d'ionisation des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10 . 65
4.16 Affinités électroniques des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10 . 67
4.17 Dureté des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10 67
4.18 Moment magnétique total des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10 68
4.19 Moment magnétique par atome de nickel des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10 69
4.20 Densité d'états totale des atomes de nickel (en noir) et d'azote (en rouge) de l'agrégat Ni_8N (a), comparée à celle des atomes de nickel de l'agrégat Ni_8 pur (b) 70
4.21 Valeurs propres des agrégats Ni_8N et Ni_8. Les chiffres portés sur les axes x correspondent aux nombres d'électrons calculés pour chaque polarisation de spin ($\uparrow$) et ($\downarrow$) 70
4.22 Gap HOMO-LUMO pour les électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10. 71

Liste des tableaux

3.1 Niveaux énergétiques, état de spin et occupation (occ.) électronique des orbitales atomiques du nickel (à gauche) et de l'azote (à droite). 33

3.2 Energies d'excitation ps et ae calculées pour différentes configurations électroniques de Ni et N relativement à leurs états fondamentaux notés 0 de configurations [Ar]$3d^8 4s^2$ et $1s^2 2s^1 2p^4$ respectivement. 37

3.3 Paramètres des fonctions de base radiales triple-ζ des éléments Ni et N. . 37

3.4 Distance interatomique (r_e), énergie de liaison (E_l), moment magnétique total (M_s), potentiel d'ionisation adiabatique (IP), affinité électronique (EA) ainsi que la symétrie des groupes ponctuels (S_{gp}) des dimères N_2, Ni_2 et NiN. Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) disponibles sont également indiquées. 38

3.5 Groupes ponctuels de symétries des agrégats Ni_n, n=1-10 obtenus à partir de différents calculs [77, 83, 85, 86, 88, 90–94, 112] ou suggérées par l'expérience [2]. Les notations AI, EMT, nG, TB-MD, FS, SC, EAM, PAW, EXP indiquent respectivement le type de calcul effectué : *ab initio*, théorie du champ effectif, dynamique moléculaire avec un potentiel de Gupta, dynamique moléculaire en liaisons fortes, dynamique moléculaire avec un potentiel Finnis-Sinclair, dynamique moléculaire avec un potentiel Sutton-Chen, méthode de l'atome intégré ou enterré, ondes planes augmentées et expériences. 50

4.1 Analyse des populations de Mulliken de l'agrégat neutre Ni_3N. Les flèches (↑) et (↓) indiquent la direction de la polarisation du spin. L'indice pol se réfère aux orbitales de polarisation. 65

4.2 Analyse des populations de Mulliken de l'agrégat ionisé Ni_3N^+. Les flèches (↑) et (↓) indiquent la direction de la polarisation du spin. L'indice pol se réfère aux orbitales de polarisation. 66

Introduction

Les agrégats sont des nanoparticules composées de deux à quelques milliers d'atomes. Ils constituent aujourd'hui un sujet d'étude très populaire qui suscite l'enthousiasme et beaucoup d'espoir quant à l'exploitation de leurs propriétés dans un futur plus ou moins proche. Ces assemblages d'atomes ont, en effet, des propriétés qui ne sont ni celles de l'état solide ni celles de l'atome. C'est également une thématique d'intérêt pour des groupes de recherche d'horizons divers (biologie, physique du solide, atomique, moléculaire, nucléaire ...) qui ont contribué par l'apport de leurs techniques et/ou de leurs visions propres. A cause des nombreuses similitudes qui existent entre les agrégats et les noyaux atomiques en physique nucléaire, l'apport de cette dernière a été particulièrement enrichissant tant d'un point de vue expérimentale que théorique. Des modèles développés en physique nucléaire ont d'ailleurs été appliqués avec succès aux agrégats (structure en couches, résonances géantes, fission). C'est dire toute l'étendue des domaines qui restent à explorer grâce à la physique des nanoparticules. A cause de ces étroites connexions, les propriétés de ces systèmes élémentaires permettent bien souvent d'expliquer le comportement global de l'édifice macroscopique qu'elles composent.

Le calcul des propriétés des agrégats repose sur la détermination préalable des structures géométriques fondamentales. Or, la recherche systématique de la géométrie la plus stable par des calculs *ab-initio* pose des difficultés pour les agrégats de taille supérieure à dix atomes à cause de l'existence de plusieurs états électroniques très bas en énergie et de plusieurs isomères. De plus, il faudrait normalement balayer toute l'hypersurface de potentiel de l'état fondamental, ce qui n'est pas simple. D'un point de vue expérimentale, la situation est encore plus complexe pour la détermination directe des géométries d'agrégats produits en phase gazeuse ou libres. Les agrégats dont la taille est comprise entre trois et cent atomes sont trop gros pour les techniques de spectroscopie et trop petits pour les méthodes macroscopiques telle que la microscopie électronique ou la diffraction. Pour les métaux simples les techniques de spectroscopie permettent de déduire des informations sur les géométries, alors que pour les métaux de transition la situation est plus complexe à cause de leurs orbitales d caractérisées par une forte densité d'états. La technique la plus usitée, mais ne permettant que des mesures indirectes, repose sur des réactions chimiques de réactivité à un atome ou à une molécule sonde [1]. Elle a d'ailleurs été utilisée avec plus ou moins de succès pour la détermination des structures géométriques des agrégats de nickel en réaction à l'adsorption d'une molécule d'azote [2–5].

Certaines nanoparticules magnétiques suscitent un intérêt grandissant tant du point de vue de la recherche fondamentale que de la technologie avec leurs applications, déjà en cours, dans le domaine médical (traitement de cancer par hyperthermie magnétique) ou dans l'enregistrement magnétique à haute densité. Les agrégats métalliques, notamment ceux basés sur les métaux de transition, sont à juste titre très intéressants pour leurs

propriétés magnétiques. Mais, dans ce cas, le problème se complique avec l'existence de plusieurs états de spin qu'il faudrait considérer. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à cette catégorie de nanoparticules qui met en contact un métal de transition, le nickel, et un atome d'azote (élément non métallique). Cela revient à calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats Ni_nN, en fonction de la taille n =1-10. Il faut noter que les nitrures à l'état solide se cristallisent dans diverses structures et avec différentes stoechiométries, qui leurs confèrent des propriétés mécaniques électroniques, optiques et magnétiques fort intéressantes. Ces matériaux sont connus pour être réfractaires et résistants à la chaleur. Ils sont également caractérisés par leur très grande dureté [6]. D'autre part, le nickel est un métal de transition dont les propriétés physico-chimiques sont très bien connues en général. La question principale posée dans ce travail est de savoir comment changent certaines de ces propriétés lorsqu'on passe à des agrégats composés d'un petit nombre d'atomes de nickel dopés par un seul atome d'azote.

Ces calculs ont été effectués avec le code SIESTA (de l'anglais "Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms"). Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et permet une optimisation des structures par dynamique moléculaire. Il utilise des bases de fonctions localisées de type LCAO (de l'anglais "Linear Combination of Atomic Orbitals") et des pseudo-potentiels non locaux. Les problèmes d'échange et de corrélation entre les électrons sont traités dans l'approximation du gradient généralisé.

Nous commencerons ce travail par des généralités sur les agrégats métalliques (chapitre 1). Le chapitre deux comprend un développement succinct de la théorie de la fonctionnelle de la densité et certaines particularités inhérentes au code de calcul SIESTA utilisé. Le chapitre trois traite des agrégats de nickel purs alors que le chapitre quatre est consacré à l'étude proprement dite sur les agrégats Ni_nN.

Résumé

Ce travail porte sur des calculs *ab initio* de propriétés structurales, électroniques (énergie de liaison, potentiel d'ionisation, affinité électronique) et magnétiques des petits agrégats de nickel dopés par un seul atome d'azote : Ni_nN (n=1-10). Les calculs ont été effectués avec le code SIESTA qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les interactions d'échange et de corrélation entre les électrons sont traités dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé. Nous montrons que, contrairement à l'adsorption d'une molécule diatomique d'azote (résultats obtenus par d'autres auteurs), l'adsorption d'un seul atome peut donner lieu à des modifications notables de la structure Ni_n hôte, avec des relaxations de distances qui peuvent être importantes, à l'instar des agrégats Ni_4N, Ni_5N et Ni_6N. L'adsorption de l'azote donne lieu à une augmentation des énergies de liaison des agrégats Ni_nN (sauf pour Ni_6N), et donc à renforcer leur stabilité. L'adsorption de N tend également à réduire le moment magnétique des agrégats Ni_nN avec $n >$3 malgré l'augmentation des distances Ni-Ni. Nous avons montré aussi que que contrairement aux gaps HUMO-LUMO des électrons de spin minoritaire qui ont tendance à ne pas varier avec n (exception pour n=3), celui des électrons de spin majoritaire diminuent avec la taille n. Ceci peut avoir des applications en spintronique où ces agrégats pourraient jouer le rôle de jonction sélective en spin entre deux électrodes.

Mots clés : agrégats libres Ni-N, propriétés structurales, électroniques et magnétiques, pseudo-potentiels GGA, SIESTA, DFT.

Abstract

We present a first-principles study of the equilibrium geometries, electronic structure, and related properties (binding energies, ionization potentials, electron affinities, magnetic moments) of free standing Ni_n (n=1-10) clusters doped with one impurity of N. Calculations have been performed in the framework of the density functional theory, as implemented in the SIESTA code within the generalized gradient approximation to exchange and correlation. We show that, in contrast to the molecular adsorption of N_2, the adsorption of a single N atom can dramatically change the structure of the host Ni_n cluster, examples of which are Ni_4N, Ni_5N and Ni_6N, and that noticeable structure relaxations take place otherwise. Doping with a nitrogen impurity increases the binding energy as well as the ionization potential (except for Ni_6N), which proves that N-doping works in favor of stabilizing the Ni clusters. We also find that the magnetic moments decrease in most cases upon N-doping despite the fact that the average Ni-Ni distance increases. The HUMO-LUMO gap for one spin channel strongly changes as function of size upon N-doping, in contrast with the HUMO-LUMO gap for the other spin channel. This might have important implication in electronic transport properties through these molecular contacts anchored to source and drain electrodes.

Key words : Ni-N freestanding clusters, structural electronic and magnetic properties, pseudo-potentials, GGA, SIESTA, DFT.

Chapitre 1

Généralités sur les agrégats métalliques

La physique des agrégats a été longtemps considérée comme un domaine réservé aux simulations. Mais l'émergence de nouvelles techniques expérimentales de synthèse d'agrégats, a abouti à une production de nanoparticules de toutes sortes et de tailles contrôlées. Avec le développement conjoint des techniques d'analyses et de caractérisations, on s'est rendu compte que des agrégats nanométriques étaient, parfois, naturellement produits et utilisés sans qu'on le sache. Cela a déjà donné lieu à des applications très prometteuses dans divers domaines de la vie courante comme la médecine, par exemple. L'avantage d'utiliser des nanoparticules de taille inférieure à celle des cellules humaines est évident. En effet, des particules de taille inférieure à 100 nm peuvent être injectées dans des cellules (malignes par exemple), de taille environ 1000 fois supérieure, et peuvent ainsi être activées très localement au plus près de celles-ci, sans endommager les cellules saines.

Ainsi un traitement expérimental des cancers par hyperthermie magnétique a vu le jour en 2003 à l'hôpital de la Charité à Berlin où des injections de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques de sept nanomètres de diamètre ont été faites, sur des patients atteints de cette maladie, avec des résultats très prometteurs. Cela consiste, dans un premier temps, à injecter les agrégats directement dans les tumeurs, en les faisant pénétrer uniquement dans les cellules atteintes. Les patients sont ensuite soumis à un champ magnétique oscillant qui fait vibrer les nanoparticules. Ces vibrations détruisent les cellules cibles en élevant leur température au-delà de 43°C, sans toucher aux cellules saines. C'est le principe d'hyperthermie qui consiste à chauffer les tissus par retournement des nanoparticules 100000 fois par seconde, principe développé par Maier-Hauff et Jordan [7–12].

Des applications liées aux agrégats ont déjà vu le jour dans l'industrie, comme dans le domaine des pneumatiques, par exemple. La société Michelin, en intégrant des nanoparticules en silice de 40 nm de diamètre aux caoutchoucs des pneus [13] a permis d'augmenter leur résistance sans perte d'adhérence. En réduisant les frottements sur la route, ces pneus permettent, selon Michelin, d'économiser jusqu'à un tiers de litre de carburant aux cent kilomètres.

D'autres applications plus étonnantes comme celle concernant le problème des salissures qui adhèrent aux surfaces vitrées dont on veut faciliter le nettoyage avec des produits garants d'une plus grande efficacité et d'une protection longue durée contre la saleté [14, 15]

Dans ce qui suit, nous allons faire un petit historique concernant l'évolution dans la

compréhension des propriétés des agrégats, ainsi qu'un rappel sur les techniques expérimentales de production et de synthèse.

1.1 Historique et généralités

Actuellement, la production d'agrégats libres ne pose plus de problème majeur. Il est aujourd'hui possible d'étudier finement les propriétés physiques et chimiques de ces systèmes particuliers. Par contre, les premières travaux expérimentaux et théoriques sur ces systèmes dans les années 1960-1970 se limitaient à l'étude d'agrégats de quelques atomes dans le cadre du modèle moléculaire. On considérait les agrégats indépendant les uns des autres sans tenir compte de l'évolution des propriétés physiques et chimiques avec leur taille (nombre d'atomes) [16, 17]. Cette vision des choses a changé avec les travaux de l'équipe de Walter Knight sur les spectres d'abondance d'agrégats de sodium Na_n ($n \lesssim 100$) [Fig. 1.1] où l'on observe une structure en dents de scie avec des pics de surabondance à des tailles bien précises [18]. Ce qui démontre bien l'organisation des électrons de valence en couches[1] électronique dans un agrégat métallique. Ce résultat expérimental précurseur a été confirmé théoriquement, presque simultanément et indépendamment par Walter Ekardt [19] en prédisant la structure en couches dans les agrégats de sodium dans le cadre du modèle du jellium (voir paragraphe 1.1.3). Il faut noter que le sodium constitue l'un des meilleurs prototype des agrégats métalliques car c'est un métal simple pour lequel les effets de coeur dus aux ions Na^+ sont faibles. De plus, ces agrégats sont bien décrits par le modèle du jellium. Ce fut le départ d'un grand intérêt pour l'étude des agrégats "libres" de toute interaction avec un substrat ou système pouvant modifier leurs propriétés. Ce fut également une thématique d'intérêt pour des groupes de recherche d'horizons divers (biologie, physique du solide, atomique, moléculaire, nucléaire ...) qui apportèrent leurs techniques ou leurs visions propres. Du fait de nombreuses similitudes entre les agrégats et les noyaux atomiques en physique nucléaire, l'apport de cette dernière a été particulièrement enrichissant. Des modèles développés en physique nucléaire ont d'ailleurs été appliqués avec succès aux agrégats (structure en couches, résonances géantes, fission) [20, 21].

L'évolution générale de la recherche vers des études plus appliquées pouvant présenter des intérêts croissants pour les nanotechnologies a généré un développement et une maîtrise des techniques de production d'agrégats "libres" ou supportés sur des substrats appropriés de plus en plus complexes. La vitalité de ce domaine de recherche est attestée par un grand nombre de conférences organisées et dont certaines sont devenues des rencontres annuelles à l'instar de ISSPIC (International Symposium on Small Particles and Inorganic clusters) qui a démarré en 1976. Pour ce faire une idée de l'évolution de la thématique sur les agrégats en général, le lecteur pourra donc consulter les comptes rendus de ces conférences ainsi que quelques ouvrages de références [22, 23].

1.2 Bref aperçu des techniques expérimentales

Il existe essentiellemnet deux techniques de production des agrégats selon que l'on parte du solide (ou liquide) ou alors d'une vapeur en sursaturation. Partant du solide ou

[1] La structure en couches correspond ici à une organisation en termes d'énergie et non pas un arrangement spatial

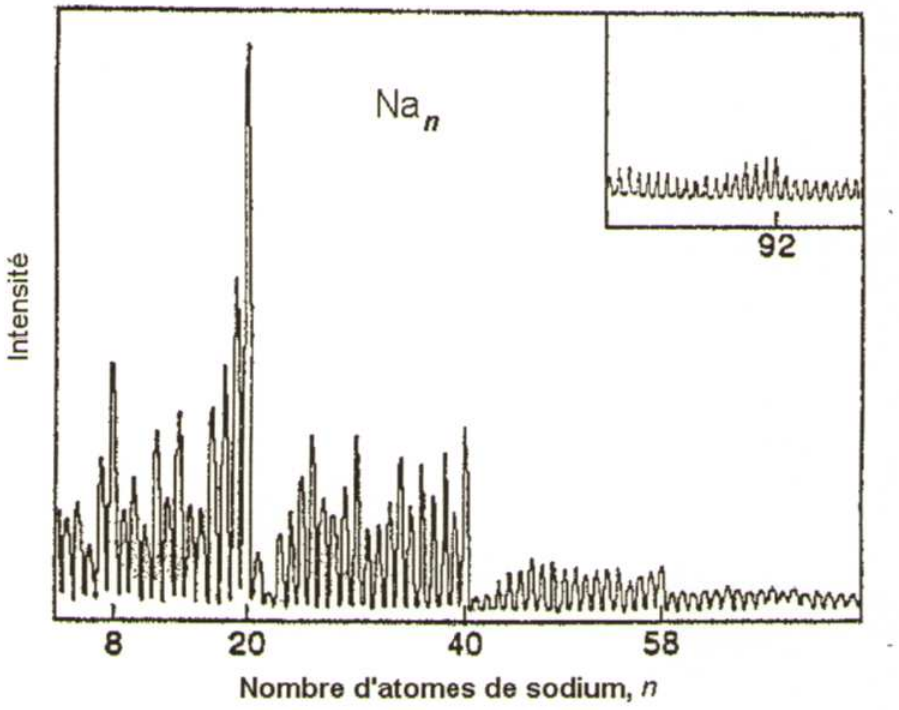

FIG. 1.1 – Spectre d'abondance d'agrégats de sodium Na_n obtenu par W.D. Knight *et al.* [10] à Berkeley en 1984 et mettant en évidence l'existence de la structure en couches électroniques. Les nombres indiqués pour lesquels les agrégats sont présents en surabondance correspondent aux agrégats dits "magiques" dont toutes les couches électroniques sont pleines.

du liquide on peut "arracher" des fragments ayant des tailles de quelques nanomètres. L'autre technique consiste à arrêter le processus de nucléation d'une vapeur en sursaturation au bout d'un certain temps bien défini. Pour cela on utilise différents types de sources de production [23] qui dépendent essentiellement du matériau dont on veut produire les agrégats, de leur taille et de la température désirée. Si l'on peut obtenir des agrégats de presque tous les éléments, certains paramètres tels que le contrôle de la taille n'est pas aisé. Une compréhension quantitative des mécanismes de formation des agrégats dans les différents types de sources est toujours à l'ordre du jour. La température, un paramètre important, peut être contrôlée à partir d'un bain thermique qu'on ajoute en aval de la source [24, 25]. Il faut noter que les développements récents de la physique des agrégats sont en grande partie liés à la mise au point de sources fiables.

Spectrométrie de masse par temps de vol : Celle ci permet de caractériser un ensemble de particules (atomes, molécules, agrégats, ...) en les ionisant (ions +/-) préalablement si elles sont neutres puis en les séparant en fonction de leur masse/charge [26]. Les agrégats libres sont produits généralement sous forme de jet moléculaire dans le vide. On utilise alors la technique d'analyse standard pour mesurer différentes grandeurs physiques tels les potentiels d'ionisation, polarisabilité, ... Un schéma de principe d'un spectromètre de masse à temps de vol est représenté sur la figure (1.2). Dans la zone d'ionisation-extraction, si les particules sont neutres, elles sont ionisées au préalable par interaction avec (généralement) un faisceau laser ou d'ions. Ils sont par la suite accélérés par un champ électrique E qui, en fin d'accélération leur confère une vitesse v qui dépend de

leur masse m et de leur charge q

$$\frac{1}{2}mv^2 = qE.x \longrightarrow v = \sqrt{\frac{2qE.x}{m}}. \tag{1.1}$$

Dans la zone de vol libre de longueur D, la particule ionisée se déplace librement à la vitesse v jusqu'au détecteur en un temps

$$t = \frac{D}{v} = \frac{D}{\sqrt{2E.x}}\sqrt{\frac{m}{q}} = \frac{D}{\sqrt{2V}}\sqrt{\frac{m}{q}}. \tag{1.2}$$

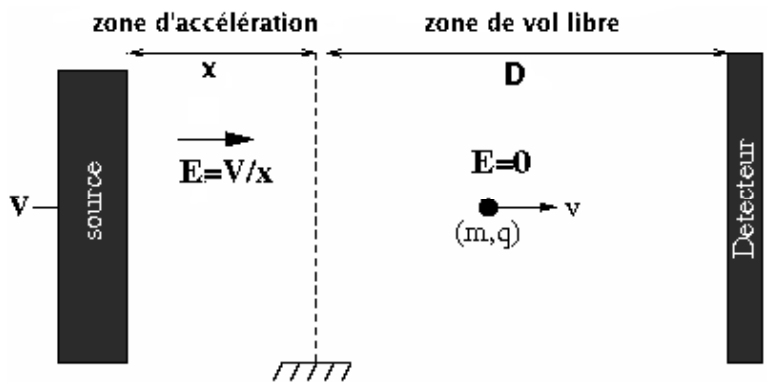

FIG. 1.2 – Représentation schématique d'un spectromètre à temps de vol

.

L'enregistrement du nombre d'ions arrivant au détecteur en fonction du temps donne un spectre de temps de vol qui se présente sous la forme d'une succession de pics correspondant à des ions de rapport m/q croissant. Il faut noter que dans le calcul simpliste précédent, le temps d'accélération dans la zone d'ionisation-extraction n'est pas pris en compte. Il est aisé de montré qu'il est également proportionnel à $\sqrt{m/q}$ et que le temps de vol total, entre le début de l'accélération de l'ion et son impact sur le détecteur est également proportionnel à $\sqrt{m/q}$ [27]. Pour des agrégats de type X_n^{q+} par exemple, où n est le nombre d'atomes, on peut écrire une formule générale quelque soit la configuration du spectromètre

$$t(X_n^{q+}) = t_0(X^+)\sqrt{\frac{n}{q}}. \tag{1.3}$$

En revanche le terme $t_0(X^+)$ dépend des caractéristiques (géométries, tensions, ...) de l'appareil. A l'aide de l'équation (1.3), il est facile de calibrer un spectre en temps de vol en n/q.

La résolution qui caractérise l'aptitude d'un spectromètre à séparer des pics d'ions de rapport n/q proches, est mesurée sur le pic d'un ion dans les conditions standards d'utilisation du spectromètre. On parle de résolution en temps $t/\delta t$ ou de résolution de masse $m/\delta m$ (pour les spectres recalibrés en n/q), ces deux quantités étant reliées par l'équation $t/\delta t = 2m/\delta m$. La résolution dépend de multiples facteurs : configuration

du spectromètre, extension du paquet d'ions, homogénéité des champs électriques, temps d'établissement des tensions pour des champs électriques d'extractions pulsés, ... [28]. Les exigences en matière de résolution dépendent du type d'expériences.

Pour analyser l'abondance d'agrégats neutres comme sur le principe de l'expérience décrite sommairement sur la figure 1.2, la méthode d'ionisation est choisie de manière à fournir exclusivement des ions monochargés X_n^+ dont la distribution soit aussi proche que possible de celle des agrégats neutres X_n. Le spectres sont alors constitués de pics espacés de $\Delta(n/q) = 1$ que l'on souhaite pouvoir séparer jusqu'à la plus grande taille possible n, de préférence quelques centaines [27–29].

1.3 Structure électronique des agrégats

Structure en couches électroniques : L'origine des différences de stabilité entre des agrégats de tailles voisines et de la structuration "en dents de scie" des spectres d'abondance d'agrégats (voir la figure 1.1) pour le sodium par exemple [18]) vient de l'organisation des électrons de valence en couches électroniques. C'est une propriété remarquable des agrégats métalliques. Elle correspond à une quasi-dégénérescence des niveaux électroniques sous forme de paquets, les couches séparées par des $gaps$, de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-Volt. Un agrégat à couches électroniques pleines possède un minimum local d'énergie de liaison et est donc plus stable que ceux des tailles adjacentes, ce qui se traduit par une surabondance dans les spectres de masse. Son potentiel d'ionisation est par contre un maximum local [17]. Les nombres d'électrons (ou d'atomes) correspondants sont appelés "nombres magiques". A titre d'exemple, la figure (1.3) représente le potentiel moyen de confinement des électrons pour l'agrégat "magique" Na_{40}, calculé par des méthodes auto-cohérentes dans l'approximation du jellium (voir § suivant) ainsi que les niveaux électroniques avec leur remplissage.

Modèle du jellium appliqué aux agrégats : Le modèle traite le problème quantique d'un gaz d'électrons indépendants, uniformément répartis dans le volume de l'agrégat. En première approximation un agrégat métallique, par exemple, de n atomes peut être représenté par une sphère de rayon $R = r_s n^{1/3}$ où r_s est le rayon de la sphère occupé en moyenne par un électron dans le solide. Chaque électron est soumis à un potentiel à symétrie sphérique

$$U(r) = -U_0 / \left(1 + \exp \frac{r - R}{\epsilon}\right), \tag{1.4}$$

où U_0 est la somme du potentiel d'ionisation et de l'énergie de Fermi. La constante ϵ représente le caractère "arrondi" du potentiel aux limites de l'agrégat. Au fait $U(r)$ représente l'interaction d'un électron avec les $n - 1$ autres et les n ions. La résolution de l'équation de Schrödinger à n donné conduit à des niveaux d'énergie discrets, caractérisés par un nombre quantique l avec une dégénérescence 2(2l +1) incluant le spin. Les niveaux sont occupés par les électrons correspondant aux couches successives $1s$, $1p$, $1d$, $2s$, ... avec une discontinuité dans les valeurs d'énergie à chaque remplissage d'une couche. Les structures dans le spectre de masse à 2, 8, 20, ... sont alors les plus stables ce qui explique l'apparence du spectre de masse de la figure 1.1. La figure 1.3 représente l'occupation des niveaux pour un système Na_{40} (40 électrons).

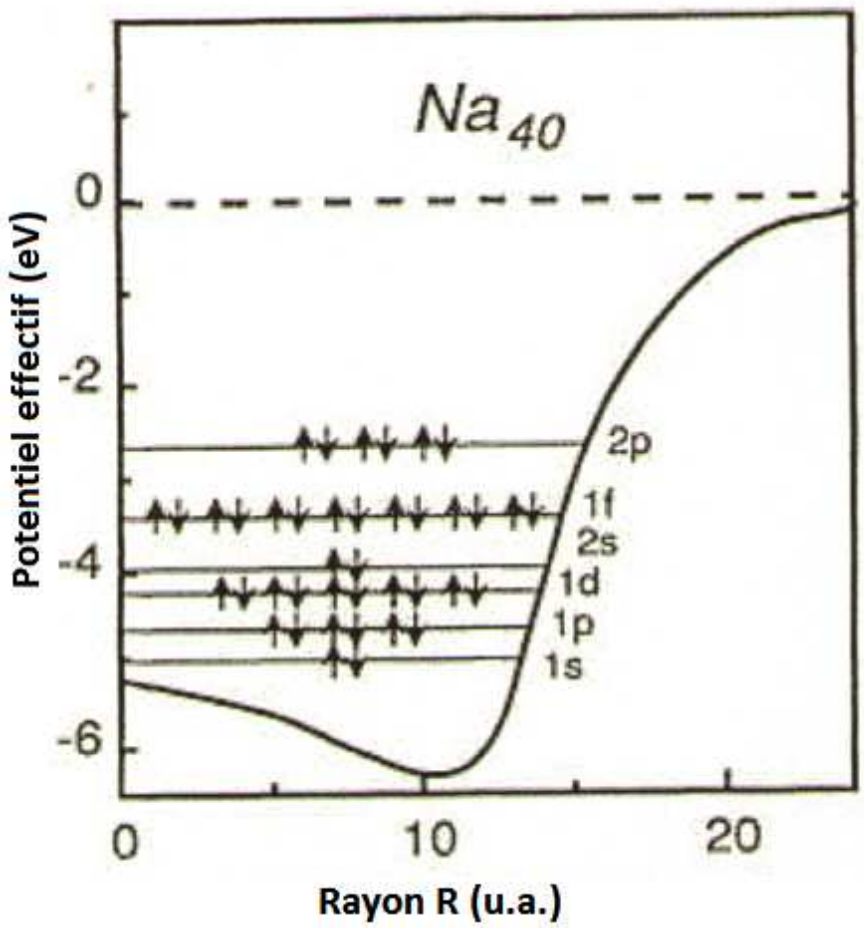

FIG. 1.3 – Potentiel de confinement moyen de l'agrégat "magique" Na_{40} calculé par des méthodes auto-cohérentes dans l'approximation du jellium, avec le remplissage des différents niveaux électroniques [17, 30].

Pour un modèle aussi simple qui ne prend pas en compte les structures géométriques d'équilibre, l'accord avec l'expérience peut paraître surprenant. En fait, le champ statique des noyaux est largement écranté par les électrons de valence, ce qui permet à ces derniers de se mouvoir librement et rapidement dans un champ apparent moyen. Par contre ce modèle ne peut expliquer les variations locales dans les intensités des spectres de masses pour les agrégats de petites tailles. Dans ce cas, l'effet des géométries ne peut être ignoré et les calculs de physique et chimie quantique sont incontournables.

1.3.1 Technique de déflexion Stern-Gerlach

La détection des agrégats magnétiques de différentes tailles repose sur le même principe du spectromètre de masse décrit sur la figure (1.2) auquel on rajoute un aimant de type Stern-Gerlach pour la déflexion de particules polarisées en spin. Il est ainsi possible de remonter au moment magnétique effectif μ_{eff} par atome de la particule détectée à partir de la déflexion d (Fig. 1.4)

$$d = L^2 \frac{(1 + 2D/L)}{2mv_x^2} (\partial B/\partial z) \mu_{eff}(n, B, T). \tag{1.5}$$

L est la longueur de l'aimant, D est la distance séparant la sortie de l'aimant du détecteur (spectromètre de masse par temps de vol), $\partial B/\partial z$ est le gradient du champ magnétique appliqué dans la direction z, m la masse atomique de la particule déviée, et v_x est la vitesse de l'agrégat mesurée dans la direction axiale x. Le moment magnétique effectif μ_{eff} dépend implicitement de l'intensité du champ B, de la température T et du nombre n d'atomes de l'agrégat. En général, les agrégats ferromagnétiques de Fe, Co et Ni présentent un moment proportionnel au champ magnétique appliqué.

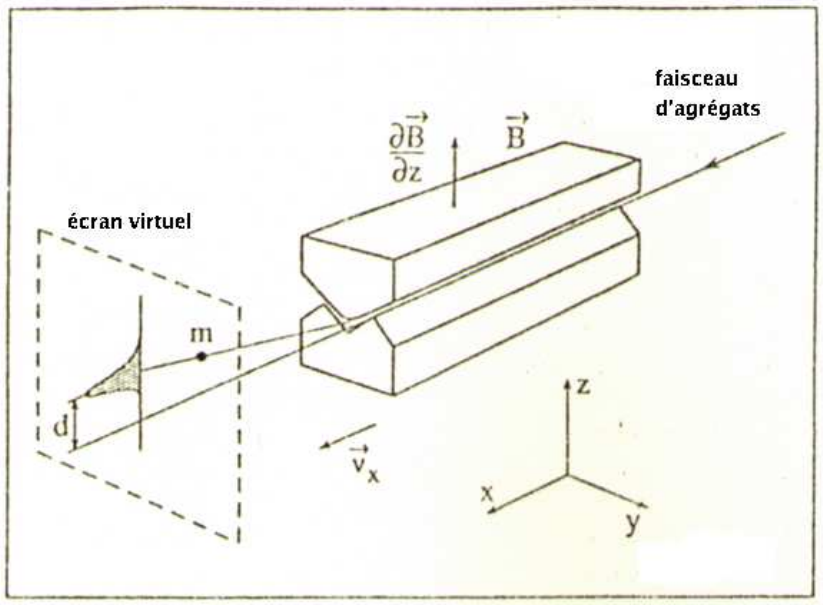

FIG. 1.4 – Représentation schématique montrant la déflexion d'un agrégat magnétique par un aimant de type Stern-Gerlach.

Une des expériences la plus citée en littérature concernant les particules ferromagnétiques a été faite par Apsel *et al.* [31] sur les agrégats de nickel qui nous intéressent dans ce présent travail. En utilisant cette technique [32–34], ils ont déterminé les moments magnétiques des agrégats de nickel dont la taille varie entre 5 et 700 atomes, avec une précision de l'ordre de $\pm$ 0.05 μ_B (Fig. 1.5).

Ces mesures ont permis de voir comment les propriétés magnétiques du solide massif se développent lorsque le nombre d'atomes que compose le système augmente, passant de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes. Les comportements observés indiquent une décroissance du moment magnétique vers la valeur du solide. La décroissance n'est pas monotone, on observe des maxima pour certaines tailles particulières (n= 5, 8, 71, ..) et des minima pour d'autres (n = 13, 34, 56, ..) : ce sont, en quelque sorte, les "nombres magiques" dont on parlé dans les paragraphes précédents. Nous reviendrons sur ce thème lors de l'optimisation des géométries des petits agrégats Ni_n (n = 1-10) et de leurs propriétés magnétiques (chapitre 4).

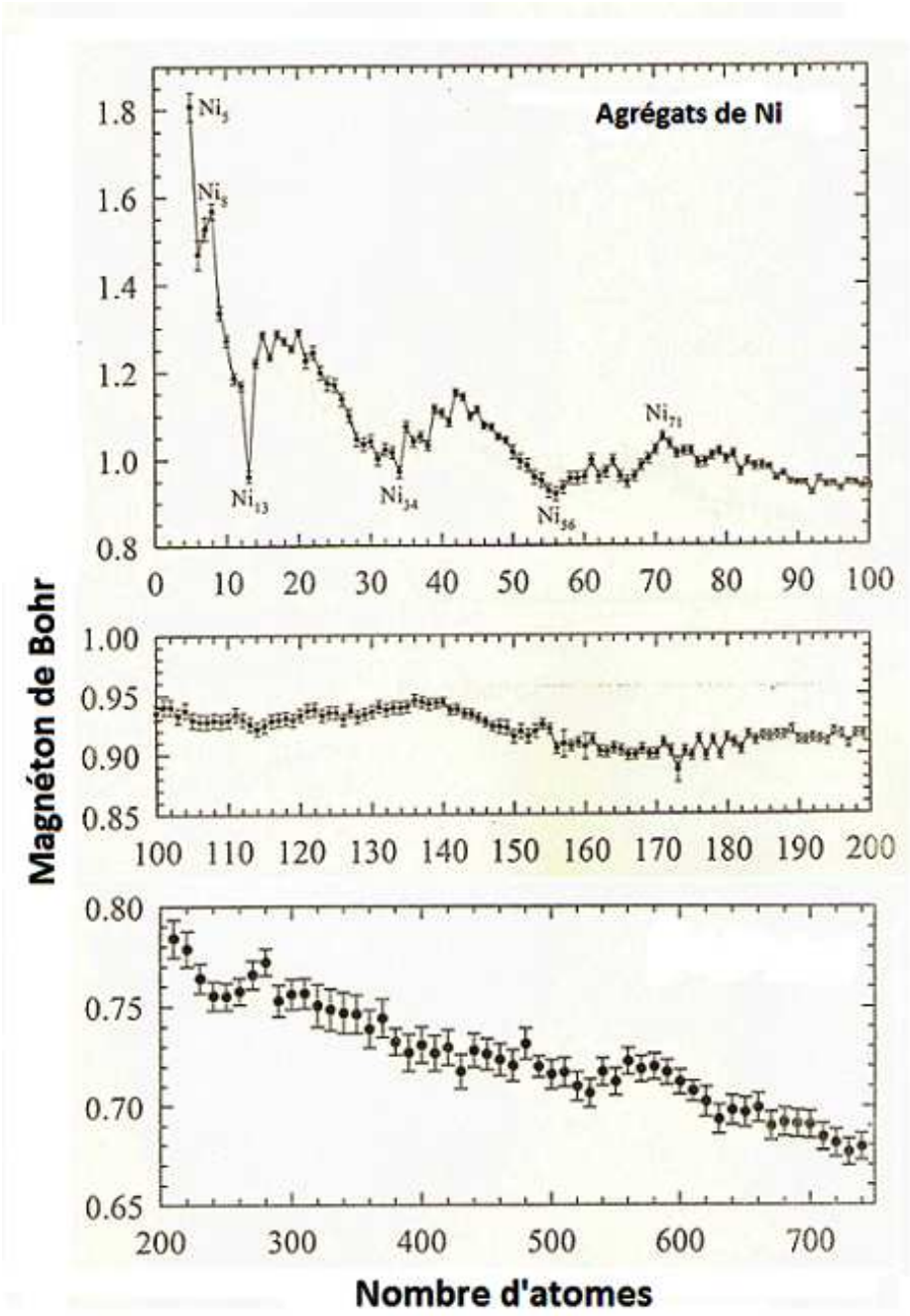

FIG. 1.5 – Moments magnétiques (μ_B) par atome des agrégats de nickel en fonction de leur taille (nombre d'atomes). Les barres verticales indiquent les incertitudes de mesure ($\pm$ 0.05 μ_B) [31]

.

1.3.2 Questions fondamentales

Les nanoparticules représentent donc des états intermédiaires entre l'atome, la molécule et le solide massif. Ils présentent, généralement, des propriétés différentes de celles des états extrêmes, entraînant par là une question fondamentale : comment évoluent les propriétés d'un tel système en fonction de sa taille pour s'approcher des propriétés du solide ? Certaines questions implicites concernant certaines propriétés ont été abordées dans ce travail :

- Comment change la structure géométrique avec l'augmentation du nombre d'atomes des particules ?
- Combien faut-il d'atomes pour qu'un agrégat montre une conductance métallique par exemple ?
- Comment évoluent le potentiel d'ionisation pour devenir le travail de sortie du solide. ?
- Comment évolue le magnétisme partant de l'atome au solide ?

Chapitre 2

Modéle moléculaire

2.1 Position du problème :

Pour déterminer les propriétés structurales et électroniques d'un système moléculaire à n noyaux et N électrons, il faut d'abord résoudre l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H}\psi = E\psi. \tag{2.1}$$

L'opérateur Hamiltonien total $\mathbf{H}$, écrit en unités atomiques[1] dans un repère fixe de coordonnées, est composé de quatre parties

$$\mathbf{H} = \mathbf{T_R} + \mathbf{H}_{el} + \mathbf{H}_{so}. \tag{2.2}$$

$\mathbf{T_R}$ désigne l'opérateur énergie cinétique nucléaire et $\mathbf{R}$ symbolise l'ensemble des vecteurs positions des n noyaux

$$\mathbf{T_R} = \frac{1}{2}\sum_{\mu}\frac{-\nabla_{\mu}^2}{M_{\mu}}. \tag{2.3}$$

$\mathbf{H}_{el}$ est l'opérateur Hamiltonien électronique non relativiste

$$\mathbf{H}_{el} = \frac{1}{2}\sum_{i}\left[-\nabla_i^2\right] + \sum_{i\neq j}\sum_{j}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i}\sum_{\mu}\frac{Z_{\mu}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\mu}|} + V(\mathbf{R}), \tag{2.4}$$

où $V(\mathbf{R})$ décrit l'interaction noyau-noyau

[1] Dans le système d'unités atomiques (u.a),l'unité de masse est la masse de l'électron, l'unité de longueur est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène $a_0 = 0.52916$Å et l'unité de charge est la charge de l'électron. Dans ce cas la constante de Planck $\hbar = 1u.a$ et l'unité d'énergie est le $Hartree = 27.21eV$

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{\mu} \sum_{\mu' \neq \mu} \frac{Z_\mu Z_{\mu'}}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_{\mu'}|}. \tag{2.5}$$

$\mathbf{H}_{so}$ désigne l'opérateur de couplage spin orbite. Dans ces équations, $\mathbf{R}_\mu$, Z_μ et M_μ sont respectivement le vecteur position, la charge et la masse du noyau μ. La quantité $\mathbf{r}_i$ dans l'équation (2.4) désigne le vecteur position de l'électron i.

En première approximation, sachant que la masse nucléaire est beaucoup plus grande que celle de l'électron (la masse du proton, noyau le plus léger, est 1836 fois celle de l'électron), le mouvement électronique peut être considéré comme indépendant du mouvement des noyaux. En mécanique quantique, une telle approximation équivaut à supposer que la fonction d'onde totale $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ peut se mettre sous la forme du produit de fonctions électronique et nucléaire. On choisit alors une base de fonctions électroniques $\psi_{el}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ dans lesquelles les positions nucléaires $\mathbf{R}$ sont considérées comme des paramètres et où $\mathbf{k}$ désigne l'état électronique du système. Pour toute valeur de $\mathbf{R}$ les fonctions $\psi_{el}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ sont supposées constituées une base orthonormée et complète. La fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est alors développée sur cette base

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \psi_{el}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \tag{2.6}$$

Les coefficients $\chi_{\mathbf{k}}$ représentent les fonctions d'onde nucléaires et satisfont à l'ensemble infini des équations couplées

$$\mathbf{T}_{\mathbf{R}} \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) + \sum_{\mathbf{k}'} \left[\mathbf{T}'_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + \mathbf{T}''_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - E\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \right] \chi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{R}) = 0. \tag{2.7}$$

Les éléments $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ et $\mathbf{T}''_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ et les opérateurs $\mathbf{T}'_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ sont exprimés comme suit

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = < \psi_{el}^{\mathbf{k}} | \left[\mathbf{H}_{el} + \mathbf{H}_{so} \right] | \psi_{el}^{\mathbf{k}'} >, \tag{2.8}$$

$$\mathbf{T}''_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -\sum_{\mu=1}^{n} < \psi_{el}^{\mathbf{k}} | \nabla_\mu^2 | \psi_{el}^{\mathbf{k}'} >, \tag{2.9}$$

$$\mathbf{T}'_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -\sum_{\mu=1}^{n} < \psi_{el}^{\mathbf{k}} | \nabla_\mu | \psi_{el}^{\mathbf{k}'} > \frac{\nabla_\mu}{M_\mu}. \tag{2.10}$$

Les éléments diagonaux $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\mathbf{R}) + \mathbf{T}''_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ sont les surfaces d'énergie potentielle qui gouvernent le mouvement des noyaux. Les éléments non diagonaux $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{R}) + \mathbf{T}''_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{R})$ sont responsables des transitions entre les surfaces d'énergie potentielle.

Ainsi posé, le problème moléculaire est ramené aux opérations suivantes

1. Choisir la base de fonctions électroniques $\psi_{el}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$
2. Déduire les éléments de matrice $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, $< \psi_{el}^{\mathbf{k}} | \nabla_\mu | \psi_{el}^{\mathbf{k}'} >$, $< \psi_{el}^{\mathbf{k}} | \nabla_\mu^2 | \psi_{el}^{\mathbf{k}'} >$
3. Résoudre le système infini d'équations couplées (2.7) pour obtenir les fonctions d'onde nucléaires $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ et en déduire ainsi la fonction d'onde totale $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$.

Du choix de la base et de la troncature de celle-ci (en pratique la base est de dimension finie), ainsi que de la méthode de résolution des équations couplées (2.7), découlent les diverses méthodes quantiques d'étude du problème moléculaire. Ces méthodes sont classées en deux groupes suivant le choix de la base : la représentation adiabatique et la représentation non adiabatique (ou diabatique).

2.1.1 Représentation adiabatique

Elle consiste à choisir comme base, les fonctions propres de l'opérateur électronique

$$(\mathbf{H}_{el} + \mathbf{H}_{so})|\psi_{el}^{\mathbf{k}} >= E_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})|\psi_{el}^{\mathbf{k}} > . \tag{2.11}$$

Les surfaces d'énergie potentielle gouvernant le mouvement des noyaux sont alors exprimées par les éléments diagonaux, $E_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) + \mathbf{T''}_{\mathbf{kk}}$ alors que les éléments non diagonaux responsables des transitions entre ces surfaces sont exprimés par $\mathbf{T''}_{\mathbf{kk'}}(\mathbf{R})$. Les équations couplées (2.7) se réduisent alors à

$$[\mathbf{T}_{\mathbf{R}} + \mathbf{T'}_{\mathbf{kk}} + \mathbf{T''}_{\mathbf{kk}} + E_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) - E]\,\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = -\sum_{\mathbf{k'}\neq\mathbf{k}} [\mathbf{T'}_{\mathbf{kk'}} + \mathbf{T''}_{\mathbf{kk'}}]\,\chi_{\mathbf{k'}}(\mathbf{R}). \tag{2.12}$$

Approximation de Born et Oppenheimer : si l'énergie cinétique des noyaux n'est pas très grande, c'est-à-dire si leurs vitesses sont suffisamment faibles, les fonctions électroniques $\psi_{el}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ sont lentement variables avec $\mathbf{R}$ et leurs dérivées sont toujours voisines de zéro. Dans ce cas les éléments de matrice $< \psi_{el}^{\mathbf{k}}|\nabla_{\mu}|\psi_{el}^{\mathbf{k'}} >$,$< \psi_{el}^{\mathbf{k}}|\nabla_{\mu}^{2}|\psi_{el}^{\mathbf{k'}} >$ sont faibles et en tenant compte aussi de la remarque sur le rapport des masses nucléaire et électronique, les équations couplées (2.12) se réduisent alors à

$$[\mathbf{T}_{\mathbf{R}} + E_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) - E]\,\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = 0. \tag{2.13}$$

Dans cette approximation l'énergie totale d'une molécule est égale à la somme de l'énergie électronique $E_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ calculée pour une configuration nucléaire $\mathbf{R}$ et de l'énergie vibration-rotation des noyaux.

Pour les états électroniques fondamentaux des molécules, les calculs effectués selon cette approximation permettent une détermination de l'énergie totale avec des erreurs négligeables. Pour les états excités, les corrections à apporter sont plus grandes. Mais elles restent quand même négligeables devant les imprécisions dues à la résolution approchée de l'équation électronique (2.11).

2.1.2 Représentation diabatique

Dans cette représentation, on choisit une base de fonctions électroniques $\psi_{el}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ qui ne sont plus des fonctions propres de l'Hamiltonien $(\mathbf{H}_{el} + \mathbf{H}_{so})$ et qui permettent de mieux tenir compte des couplages. Elles sont dites diabatiques. En général, elles sont choisies de telle sorte que les éléments de matrice, $< \psi_{el}^{\mathbf{k}}|\nabla_{\mu}|\psi_{el}^{\mathbf{k'}} >$,$< \psi_{el}^{\mathbf{k}}|\nabla_{\mu}^{2}|\psi_{el}^{\mathbf{k'}} >$ soient faibles. Dans ce cas les équations couplées (2.7) se réduisent à

$$[\mathbf{T}_{R} + V_{\mathbf{kk}} - E]\,\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = -\sum_{\mathbf{k'}\neq\mathbf{k}}, [V_{\mathbf{kk'}}]\,\chi_{\mathbf{k'}}(\mathbf{R}). \tag{2.14}$$

Les éléments diagonaux $V_{\mathbf{kk}}(\mathbf{R})$ sont les surfaces d'énergie potentielle qui gouvernent le mouvement des noyaux. Les éléments non diagonaux $V_{\mathbf{kk'}}(\mathbf{R})$ sont responsables des transitions entre les surfaces d'énergie potentielle.

2.2 Résolution du problème moléculaire dans la représentation adiabatique

Dans ce cas, il faut d'abord résoudre l'équation aux valeurs propres (2.11) puis les équations couplées (2.12) dans lesquelles $E_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ joue le rôle d'une énergie potentielle.

Pour un système à plus d'un électron, cette équation ne peut pas être résolue exactement. Par conséquent les théoriciens ont été amenés à chercher des méthodes de résolution approchées. En général, les fonctions électroniques $\psi_{el}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r},\mathbf{R})$ sont développées sur une base de l'espace de Hilbert

$$|\psi_{el}^{\mathbf{k}}>=\sum_{J} A_{\mathbf{k}J}|\mathrm{J}>. \tag{2.15}$$

Les méthodes de résolution dépendent du choix de la base $\{|\mathrm{J}>\}$. Nous citons, brièvement, les plus usitées dans ce qui suit.

2.2.1 Méthode des liaisons de valence

L'idée physique de cette approche est basée sur la supposition que lorsqu'une molécule se forme à partir d'atomes, ces derniers gardent dans une très bonne mesure leurs configurations électroniques. Les forces qui les lient étant le résultat d'un échange électronique entre les différent atomes par appariement des spins de deux électrons appartenant aux orbitales atomiques de valence. L'effet des électrons de coeur liés à chaque atome, est remplacé par un pseudo-potentiel.

Dans ce cas la base $\{|\mathrm{J}>\}$ est représentée par des déterminants de Slatter construits sur les orbitales atomiques de valence [35].

2.2.2 Méthode des orbitales moléculaires

Dans cette approche, la fonction d'onde moléculaire est obtenue à partir de fonctions (orbitales moléculaires) décrivant le comportement des électrons individuels (indépendants) dans le champ moyen crée par tous les autres électrons et par les noyaux constituants la molécule. La base $\{|\mathrm{J}>\}$ est alors représentée par des déterminants de Slatter construits sur ces orbitales moléculaires. Celles-ci sont obtenues numériquement par la méthode de Hartree-Fock [36] .

2.3 Bases de la théorie de la fonctionnelle densité

Une autre approche du problème à plusieurs électrons, repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'histoire des approches DFT dans l'étude des électrons commence avec les travaux de Thomas [37] et Fermi [38] en 1928, où des considérations statistiques ont été utilisées pour approcher la distribution des électrons.

L'approche Thomas et Fermi suppose que la variation du potentiel vu par les électrons est suffisamment lente pour que l'énergie cinétique locale soit égale à celle d'un gaz homogène d'électrons libres avec la même densité vue localement. L'énergie totale du système d'électrons est ensuite exprimée au moyen de la densité à un électron.

De nombreuses modifications et améliorations de la théorie de Thomas et Fermi ont été faites par la suite (voir par exemple les discussions dans la référence [39]). Les solutions de l'équation correspondante ont été trouvées pour donner une description approximative de la densité électronique. Elles deviennent exactes dans la limite des hautes densités, mais elles ne sont pas satisfaisantes pour les applications quantitatives à des densités normales. Par exemple, l'énergie d'un dimère en fonction de la distance inter-atomique n'a pas de minimum, de sorte que les atomes ne soient pas liés. Par conséquent, l'approche de Thomas et Fermi à été considérée comme un modèle simpliste sans importance réelle pour des prédictions quantitatives de l'état atomique, moléculaire ou solide.

En 1964, Hohenberg et Kohn [40] ont énoncés deux théorèmes de base établissant formellement la densité à une particule comme un nombre suffisant de variables pour une description d'un état fondamental. Dans ce contexte, le modèle de Thomas et Fermi est considéré comme une approximation d'une théorie exacte, la théorie de la fonctionnelle densité. Les deux théorèmes peuvent être formulés comme suit

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

En d'autres termes, la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental détermine implicitement (à une constante triviale près) le potentiel extérieur du système. Puis, à son tour le potentiel extérieure $V_{ext}(\mathbf{r})$ fixe l'Hamiltonien à N corps qui est alors totalement déterminé par la connaissance de $n^{(1)}(\mathbf{r})$.

C'est une grande simplification du problème à N corps, puisque la densité à une particule est une fonction à seulement trois variables. Toutes les propriétés de l'état fondamental du système en général et en particulier son énergie, peuvent être considérées comme des fonctionnelles d'une seule fonction qui est la densité à une seule particule $n^{(1)}(\mathbf{r})$. Le théorème 1 est en fait, le théorème "existence" de l'énergie de l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique.

Théorème 2 : l'énergie totale $E[n^{(1)}]$ d'un système à N électrons est minimisée par la densité électronique de l'état fondamental, si les densités $n^{(1)}$ du processus sont soumises aux contraintes $n^{(1)} \geq 0$ et $N[n^{(1)}] \equiv \int d^3\mathbf{r} n^{(1)}(\mathbf{r}) = N$.

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

La théorie de la fonctionnelle densité est apparue comme un outil extrêmement puissant pour l'analyse d'une grande variété de nombreux systèmes à N corps aussi divers que les atomes, les molécules, les solides, etc . Elle est également à la base de tous les calculs modernes de structure électronique. Dans cette théorie, la résolution de l'équation électronique est donc reformulée en exprimant l'énergie E du système en fonction de la densité électronique. Pour cela, considérant l'équation intégrale ci-dessous déduite à partir de l'équation (2.11)

$$E = \sum_{\sigma_1} \int d^3\mathbf{r}_1 \ldots \sum_{\sigma_n} \int d^3\mathbf{r}_n \psi^* \mathbf{H}_{el} \psi. \tag{2.16}$$

$\psi(\sigma_1, \mathbf{r_1}, \ldots, \sigma_\mathbf{n}, \mathbf{r_n})$ est la fonction d'onde polyélectronique du système, σ_i et $\mathbf{r_i}$ désignent respectivement la composante de spin $\{\uparrow, \downarrow\}$ et le vecteur position de l'électron i. La somme discrète sur les composantes de spin comprend 2^N termes $\psi^* \mathbf{H}_{el} \psi$ et chaque terme comprend $3N$ intégrales d'espace. Cependant deux types d'intégrales interviennent dans l'équation (2.16) à cause de l'indicernabilité des électrons.

La matrice densité réduite mono électronique : elle permet d'évaluer les valeurs moyennes des opérateurs mono électroniques $\nabla^2_\mathbf{r}$ et $v_{ext}(\mathbf{r})$ qui représentent respectivement l'opérateur énergie cinétique et le potentiel d'interaction de l'électron avec les noyaux

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\sigma, \mathbf{r}, \sigma', \mathbf{r}') &= \\ N \sum_{\sigma_2} \int d^3\mathbf{r}_2 \ldots \sum_{\sigma_n} \int d^3\mathbf{r}_n \psi(\sigma, \mathbf{r}, \ldots, \sigma_\mathbf{n}, \mathbf{r_n}) \psi^*(\sigma', \mathbf{r}', \ldots, \sigma_\mathbf{n}, \mathbf{r_n}) \end{aligned} \tag{2.17}$$

et la densité bi-électronique : elle permet d'évaluer l'interaction entre les électrons.

$$\begin{aligned} n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \\ (N)(N-1) \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sum_{\sigma_3} \int d^3\mathbf{r}_3 \ldots \sum_{\sigma_n} \int d^3\mathbf{r}_n |\psi(\sigma, \mathbf{r}, \sigma', \mathbf{r}', \ldots, \sigma_n, \mathbf{r_n})|^2 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Avec ces deux grandeurs l'expression de l'énergie totale devient

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\sigma,\sigma'} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \rho^{(1)}(\sigma, \mathbf{r}, \sigma', \mathbf{r}'), \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{\mu} \sum_{\mu' < \mu} \frac{Z_\mu Z_{\mu'}}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_{\mu'}|}. \end{aligned} \tag{2.19}$$

$\delta_{\sigma\sigma'}$ et $\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$, désignent respectivement le symbole de Kronecker pour les composantes de spin et la fonction delta de Dirac pour les positions.

2.3.1 Matrice densité réduite mono électronique et orbitales naturelles

La diagonalisation de la matrice densité réduite mono électronique permet de déduire ses fonctions propres $\phi_{n\sigma}(\mathbf{r})$ et ses valeurs propres $\bar{f}_{n\sigma}$. Elles sont appelées respectivement orbitales naturelles et occupations. n représente un ensemble de nombres quantiques qui définissent l'état de l'électron. Ainsi la matrice densité peut être écrite sous la forme

$$\rho^{(1)}(\sigma, \mathbf{r}, \sigma', \mathbf{r}') = \sum_n \bar{f}_{n\sigma} \phi_{n\sigma}(\mathbf{r}), \phi^*_{n\sigma'}(\mathbf{r}'). \tag{2.20}$$

où $\bar{f}_{n\sigma}$ désigne l'occupation de la spin orbitale par un électron qui doit satsifaire au principe de Pauli, $0 \leq \bar{f}_{n\sigma} \leq 1$.

Les spin orbitales sont orthonormées

$$\int d^3\mathbf{r}\phi_{n\sigma}(\mathbf{r})\phi^*_{m\sigma'}(\mathbf{r}) = \delta_{m,n}\delta_{\sigma,\sigma'}. \tag{2.21}$$

On peut ainsi déduire la densité électronique

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_\sigma \rho^{(1)}(\sigma, \mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}) = \sum_\sigma \sum_n \bar{f}_{n\sigma}\phi_{n\sigma}(\mathbf{r})\phi^*_{n\sigma}(\mathbf{r}). \tag{2.22}$$

Avec les orbitales naturelles, l'expression de l'énergie totale E donnée par l'équation (2.19) devient

$$\begin{aligned} E &= \sum_n \sum_\sigma \bar{f}_{n\sigma} \int d^3\mathbf{r}\phi^*_{n\sigma}(\mathbf{r})\left[-\frac{\nabla^2}{2}\right]\phi_{n\sigma}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}), \\ &\quad + \frac{1}{2}\int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_\mu \sum_{\mu' < \mu} \frac{Z_\mu Z_{\mu'}}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_{\mu'}|}. \end{aligned} \tag{2.23}$$

2.3.2 Densité bi-électronique et énergie potentielle d'échange et corrélation

Le sens physique de la densité bi-électronique $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est le suivant : pour des électrons non corrélés, elle peut être écrite comme le produit de densités électroniques $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^{(1)}(\mathbf{r})n^{(1)}(\mathbf{r}')$ où l'une correspond à un électron positionné en $\mathbf{r}$ et l'autre à un électron positionné en $\mathbf{r}'$. Comme les électrons sont corrélés, on peut écrire la densité bi-électronique comme suit

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^{(1)}(\mathbf{r})\left[n^{(1)}(\mathbf{r}') + h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\right]. \tag{2.24}$$

h(**r**,**r'**) est appelé fonction échange-corrélation. Cette partition de la densité bi-électronique suggère de séparer l'interaction électron-électron en deux termes

$$E_H = \frac{1}{2}\int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r})n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \tag{2.25}$$

et

$$U_{xc} = \frac{1}{2}\int d^3\mathbf{r} n^{(1)}(\mathbf{r}) \int d^3\mathbf{r}' \frac{h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{2.26}$$

E_H est l'interaction de Coulomb entre les deux densités $n^{(1)}(\mathbf{r})$ et $n^{(1)}(\mathbf{r}')$. Il est aussi appelé énergie de Hartree. U_{xc} est la partie non classique de l'interaction entre les électrons. C'est l'énergie potentielle d'échange et corrélation. Il ne faut pas la confondre avec l'énergie d'échange et corrélation. Leur différence est la correction énergie cinétique que nous allons discuter au paragraphe suivant. Avec ses deux termes, l'expression de l'énergie totale (2.23) devient

$$
\begin{aligned}
E[n^{(1)}] &= \sum_n \sum_\sigma \bar{f}_{n\sigma} \int d^3\mathbf{r} \phi^*_{n\sigma}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \phi_{n\sigma}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}), \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + U_{xc}[n^{(1)}], \\
&+ \sum_\mu \sum_{\mu' < \mu} \frac{Z_\mu Z_{\mu'}}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_{\mu'}|}. \qquad (2.27)
\end{aligned}
$$

En accord avec le théorème 1 de Hohenberg et Kohn (§2.3), l'énergie totale est donc une fonctionnelle de la densité électronique $n^{(1)}$ et peut être écrite comme suit

$$
E[n^{(1)}] = \int d^3\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}) + F[n^{(1)}] + \sum_\mu \sum_{\mu' < \mu} \frac{Z_\mu Z_{\mu'}}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_{\mu'}|}, \qquad (2.28)
$$

avec

$$
\begin{aligned}
F[n^{(1)}] &= T[n^{(1)}] + V_{ee}[n^{(1)}], && (2.29) \\
T[n^{(1)}] &= \sum_n \sum_\sigma \bar{f}_{n\sigma} \int d^3\mathbf{r} \phi^*_{n\sigma}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \phi_{n\sigma}(\mathbf{r}), && (2.30) \\
V_{ee}[n^{(1)}] &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + U_{xc}[n^{(1)}]. && (2.31)
\end{aligned}
$$

2.3.3 Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et orbitales de Kohn-Sham

Le modèle de Thoms-Fermi (et les modèles connexes), constitue une procédure directe dans laquelle on construit des formes explicites approximatives pour l'énergie cinétique T et pour l'interaction V_{ee} entre les électrons. De nombreux inconvénients dans cette approche peuvent être attribués au traitement approximatif de la fonctionnelle énergie cinétique T. Comme le montrent Kohn et Sham [41], la plupart de ces difficultés peuvent être considérablement allégées par l'introduction des orbitales monoélectroniques dans le problème. Ensuite, l'énergie cinétique peut être calculée simplement avec une bonne précision, en laissant une petite correction résiduelle qui est traitée séparément.

Kohn et Sham ont donc supposé, l'existence d'un système de référence sans interaction électron-électron et pour lequel la densité électronique de l'état fondamental est égale à celle du système réel. Par analogie, l'énergie E de ce système peut être déduite à partir de l'équation (2.23).

$$
\begin{aligned}
E[n^{(1)}] &= \sum_n \sum_\sigma f_{n\sigma} \int d^3\mathbf{r} \psi^*_{n\sigma}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_{n\sigma}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r} v'_{ext}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}) \\
&+ \sum_\mu \sum_{\mu' < \mu} \frac{Z_\mu Z_{\mu'}}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_{\mu'}|}, \qquad (2.32) \\
E[n^{(1)}] &= T_S[n^{(1)}] + \int d^3\mathbf{r} v'_{ext}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}) + \sum_\mu \sum_{\mu' < \mu} \frac{Z_\mu Z_{\mu'}}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_{\mu'}|}. \qquad (2.33)
\end{aligned}
$$

$\psi_{n\sigma}(\mathbf{r})$ sont les spin orbitales introduites par Kohn et Sham et qui sont soumises à la contrainte $\sum_\sigma \sum_n f_{n\sigma}\psi_{n\sigma}(\mathbf{r})\psi^*_{n\sigma}(\mathbf{r}) = n^{(1)}(\mathbf{r})$. La qunatité $f_{n\sigma}$, désigne l'occupation de la spin orbitale par un électron et $v'_{ext}(\mathbf{r})$ est le potentiel exterieur dans lequel se déplacent les électrons. T_S est l'énergie cinétique du système sans interaction

$$T_S = \sum_n \sum_\sigma f_{n\sigma} \int d^3\mathbf{r}\psi^*_{n\sigma}(\mathbf{r}) i \left[-\frac{\nabla^2}{2}\right] \psi_{n\sigma}(\mathbf{r}). \tag{2.34}$$

Elle est différente de l'énergie cinétique T (2.30) du système réel. Kohn et sham ont résolu le problème en prenant T_S comme énergie cinétique du système réel puis, ils définissent l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} en ajoutant la différence $T - T_S$ à l'énergie potentielle d'échange et corrélation U_{xc}

$$F[n^{(1)}] = T_S[n^{(1)}] + \frac{1}{2}\int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r})n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n^{(1)}], \tag{2.35}$$

$$E_{xc}[n^{(1)}] = T[n^{(1)}] - T_S[n^{(1)}] + U_{xc}[n^{(1)}]. \tag{2.36}$$

En appliquant le théorème 2 de Hohenberg et Kohn (§2.3) à l'équation (2.28), avec $F[n^{(1)}]$ définie par l'équation (2.35), on obtient

$$\frac{\delta E[n^{(1)}]}{\delta n^{(1)}_\sigma} = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta T_S[n^{(1)}]}{\delta n^{(1)}_\sigma} + \frac{\delta E_{xc}[n^{(1)}]}{\delta n^{(1)}_\sigma} = \mu. \tag{2.37}$$

μ est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de la constance du nombre total d'électron N. Si l'on compare cette dernière expression à l'équation similaire (2.38) obtenue pour le système d'électrons sans interaction et se déplaçant dans le potentiel $v'_{ext}(\mathbf{r})$

$$\frac{\delta E[n^{(1)}]}{\delta n^{(1)}_\sigma} = v'_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_S[n^{(1)}]}{\delta n^{(1)}_\sigma} = \mu, \tag{2.38}$$

nous voyons que les deux problèmes sont identiques à condition que

$$v'_{ext}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n^{(1)}]}{\delta n^{(1)}_\sigma}. \tag{2.39}$$

Ainsi, la densité électronique $n^{(1)}(\mathbf{r})$ satisfaisant l'équation (2.37) peut être obtenue en résolvant les équations mono électronique de Kohn et Sham, pour le système d'électrons se déplaçant, sans interaction, dans le potentiel effectif, $v_{eff}(\mathbf{r}) = v'_{ext}(\mathbf{r})$

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H([n^{(1)}(\mathbf{r})],\mathbf{r}) + v_{xc,\sigma}([n^{(1)}_\uparrow(\mathbf{r})],[n^{(1)}_\downarrow(\mathbf{r})])\right]\psi_{n\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{n\sigma}\psi_{n\sigma}(\mathbf{r}) \tag{2.40}$$

$$v_H([n^{(1)}(\mathbf{r})],\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \tag{2.41}$$

$$v_{xc,\sigma}([n^{(1)}_\uparrow],[n^{(1)}_\downarrow]) = \frac{\delta E_{xc}([n^{(1)}_\uparrow],[n^{(1)}_\downarrow])}{\delta n^{(1)}_\sigma}, \tag{2.42}$$

de telle sorte que

$$n_\sigma^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_n f_{n\sigma}\psi_{n\sigma}(\mathbf{r})\psi_{n\sigma}^*(\mathbf{r}), \tag{2.43}$$

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_\sigma n_\sigma^{(1)}(\mathbf{r}). \tag{2.44}$$

Où la somme est effectuée sur les N plus bas états occupés ($f_{n\sigma} = 1, \sigma = (\uparrow, \downarrow)$) d'énergies mono électroniques $\epsilon_{n\sigma}$.

L'article de Kohn et Sham [41] repose seulement sur l'analogie avec le système des électrons sans interaction lors de la dérivation des équations (2.37) et (2.38). Une dérivation variationnelle de ces équations peut être trouvée dans références [39] et [42].
Les équations (2.40) à (2.43) doivent être résolues, pour chaque composante de spin, de manière auto-cohérente. C'est-à-dire que la densité $n^{(1)}(\mathbf{r})$ doit correspondre au potentiel effectif correct $v_{eff}(\mathbf{r})$.

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

$$\begin{aligned} E &= \sum_n \sum_\sigma f_{n\sigma} \int d^3\mathbf{r}\psi_{n\sigma}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2}\right] \psi_{n\sigma}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r})n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \\ &+ \int d^3\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}) + E_{xc}([n_\uparrow^{(1)}], [n_\downarrow^{(1)}]) + \sum_\mu \sum_{\mu'<\mu} \frac{Z_\mu Z_{\mu'}}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_{\mu'}|}. \end{aligned} \tag{2.45}$$

Cependant, la résolution des ces équations est conditionnée par la connaissance de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} en fonction de la densité électronique $n^{(1)}$. Il n'existe pas d'expression exacte parce que la fonction échange et corrélation $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (2.26) n'est pas connue complètement. Dans la pratique E_{xc}, est seulement paramétrée à différents niveaux d'approximations.

2.3.4 Les différents niveaux d'approximations de l'énergie d'échange et de corrélation

Approximation de la densité locale (LDA) : les premières fonctionnelles densités utilisées en pratique, sont basées sur l'approximation de la densité locale [41], dans laquelle l'énergie d'échange et corrélation est approchée par celle d'un gaz homogène d'électrons de même densité $n^{(1)}(\mathbf{r})$

$$E_{xc}^{lda} = \int n^{(1)}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom} \left[n_\uparrow^{(1)}(\mathbf{r}), n_\downarrow^{(1)}(\mathbf{r})\right] d^3r. \tag{2.46}$$

L'énergie $\epsilon_{xc}^{hom}\left[n_\uparrow^{(1)}(\mathbf{r}), n_\downarrow^{(1)}(\mathbf{r})\right]$ d'un gaz d'électrons homogène a été calculée pour différentes valeurs de la densité par Ceperley et Alder [43]. Par la suite Perdew et Zunger [44] ont paramétré ces calculs.

Cette approximation permet d'obtenir dans de nombreux cas une précision équivalente, ou meilleure, que celle obtenue par l'approximation de Hartree-Fock. Dans les calculs effectués sur les solides, elle est devenue l'approximation standard jusqu'aux années 1980. Cependant, l'analyse des résultats obtenus permet de noter que pour les solides

1. La valeur estimée du gap des isolants et des semi-conducteurs est très imprécise.
2. Les énergies de cohésion sont surestimées.
3. Les paramètres de maille sont sous estimés.

Pour les molécules,

1. L'énergie de liaison est sous estimée (1eV/liaison).
2. Les longueurs de liaisons sont sous estimées (en particulier pour celles de type Van der Vaals).

Approximation du gradient généralisé (GGA) : les électrons dans les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz homogène. Par conséquent la plupart des corrections à la LDA, utilisent l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n^{(1)}(\mathbf{r})$ à travers son gradient $\nabla n^{(1)}(\mathbf{r})$

$$E_{xc}^{gga} = \int n^{(1)}(\mathbf{r}) e_{xc}^{gga}\left[n^{(1)}(\mathbf{r}), \nabla n^{(1)}(\mathbf{r})\right] d^3r. \tag{2.47}$$

Pour les calculs $e_{xc}^{gga}\left[n^{(1)}(\mathbf{r}), \nabla n^{(1)}(\mathbf{r})\right]$ doit être une fonction analytique paramétrée. Globalement, deux procédures sont utilisées. L'une, est empirique et consiste en une interpolation des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple les fonctionnelles Becke88 [45] et PW91 [46] proposées respectivement par Becke en 1988 et par Perdew en 1992. L'autre procédure est basée sur des principes de la mécanique quantique. On peut citer la fonctionnelle PBE [47] proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996.
Par rapport à la LDA, ces fonctionnelles améliorent certaines propriétés telles que les énergies de liaisons et les longueurs des liaisons pour les molécules, mais pour les solides, les gaps des isolants et des semi-conducteurs sont toujours sous estimés. Cependant, d'après une étude faite récemment par Burke [48] sur les perspectives sur la DFT, la fonctionnelle PBE reste une approximation standard pour l'étude des matériaux.

meta-GGA et hybrid-GGA : au début des années 1990, de nouvelles approximations ont été développées pour améliorer les résultats obtenus avec GGA. L'approximation meta-GGA ajoute comme paramètres, dans l'expression de la densité d'énergie e_{xc}^{gga}, le Laplacien de la densité $\nabla^2 n^{(1)}(\mathbf{r})$ et la densité énergie cinétique $\tau(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\nabla\psi_i|^2$. La sommation se fait sur les orbitales de Kohn-Sham occupées

$$E_{xc}^{mgga} = \int d^3r n^{(1)}(\mathbf{r}) e_{xc}^{mgga}\left[n^{(1)}(\mathbf{r}), \nabla n^{(1)}(\mathbf{r}), \nabla^2 n^{(1)}(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})\right]. \tag{2.48}$$

Cette approximation permet d'obtenir des énergies assez précises de l'état fondamental simultanément pour les molécules, les solides et les surfaces [49]. Mais les gaps des isolants et des semi-conducteurs sont toujours sous estimés. Pour résoudre ce problème, l'approximation hybrid-GGA traite le terme d'échange comme dépendant des orbitales via la théorie généralisée de Kohn-Sham [50]. Cette approximation inclue toute l'énergie d'échange exacte (HF)

$$E_x = -\frac{1}{2}\int d^3r \int d^3r' \frac{\psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}')\Psi_j(\mathbf{r}')\psi_j^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{2.49}$$

où alors une fraction a_x seulement, dans l'énergie totale d'échange et corrélation

$$E_{xc}^{hyb} = a_x E_x + \int d^3r n^{(1)}(\mathbf{r}) e_{xc}^{mgga} \left[n^{(1)}(\mathbf{r}), \nabla n^{(1)}(\mathbf{r}), \nabla^2 n^{(1)}(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r}) \right] \tag{2.50}$$

Dans cette approximation on peut citer la fonctionnelle HSE(Heyd Scuseria Ernzerhof) [51]. En conclusion, toutes ces approximations améliorent les résultats de calculs les unes par rapport aux autres, cependant aucune n'est devenue un outil universel de performance connue jusqu'à maintenant.

2.4 Résolution de l'équation mono-électronique de Kohn-Sham

La résolution numérique des équations mono-électronique (2.40) pose quelques difficultés,

1. Dans la région atomique près du noyau, l'énergie cinétique des électrons est élevée. Il en résulte de rapides oscillations de la fonction d'onde, par conséquent cela nécessite un échantillonage fin pour une représentation numérique précise. D'autre part, un changement de l'environnement chimique a peu d'effet sur la forme de la fonction d'onde. Ainsi, elle peut être représentée par une base minimale.

2. Dans la région des liaisons entre les atomes, la situation est opposée. L'énergie cinétique est faible et la fonction d'onde est lisse. Cependant elle est flexible et réagit fortement à l'environnement chimique. Ce qui nécessite une base étendue presque complète.

La combinaison de ces deux remarques n'est pas triviale et plusieurs méthodes sont développées pour le choix de la base. On distingue : celles qui utilisent les orbitales atomiques et celles qui utilisent les ondes planes. Dans la suite, nous utilisons une base d'orbitales atomiques et le modèle du pseudo-potentiel pour résoudre les équations (2.40).

2.4.1 Génération d'un pseudo-potentiel

A ce niveau, nous allons illustrer la procédure de construction d'un pseudo-potentiel *ab initio*, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.
Le modèle du pseudo-potentiel traite la matière comme un ensemble d'électrons de valence qui se déplacent dans une matrice de "pseudo" coeurs ioniques qui sont composés des noyaux et des électrons de coeurs inertes. Cette approximation est basée sur l'observation que les électrons de coeur sont relativement peu affectés par l'environnement chimique de l'atome. On suppose alors, que leur (grande) contribution à l'énergie totale de liaison ne change pas lorsque les atomes sont amenés à former une molécule (ou un cristal). Les différences d'énergies, d'intérêt réel, sont les changements des énergies des électrons de valence. Par conséquent, si l'énergie de liaison des électrons de coeur peut être soustraite, le changement des énergies des électrons de valence sera la plus grande fraction de l'énergie totale de liaison qui peut être ainsi calculée facilement avec précision.

Dans ce cas, les équations (2.40) sont limitées aux électrons de valence et le potentiel extérieur dans lequel se déplacent ses électrons, est approché par la somme des pseudo-potentiels des coeurs ioniques des atomes isolés. Ces pseudo-potentiels sont non locaux. Par conséquent les équations (2.40) deviennent des équations intégro-différentielles et prennent la forme suivante

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_H([n^{(1)}(\mathbf{r})], \mathbf{r}) + v_{xc,\sigma}([n^{(1)}_{\uparrow}(\mathbf{r})], [n^{(1)}_{\downarrow}(\mathbf{r})])\right] \psi_{p\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{p\sigma}\psi_{p\sigma}(\mathbf{r}) - \int V^{ps}_{ion}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi_{p\sigma}(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}', \quad (2.51)$$

avec :

$$V^{ps}_{ion}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mu} v^{ps}_{ion,\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}' - \mathbf{R}_\mu). \quad (2.52)$$

Où $v^{ps}_{ion,\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}' - \mathbf{R}_\mu)$ est le pseudo-potentiel du coeur ionique de l'atome μ à la position $\mathbf{R}_\mu$. La résolution des équations (2.51) nécessite donc la génération d'un pseudo-potentiel pour chaque espèce atomique qui compose le système total.

Génération du pseudo-potentiel d'un atome isolé : on démarre d'un calcul DFT tout électrons (ae) pour un atome à symétrie sphérique ($n^{(1)}(\mathbf{r}) = n^{(1)}(r)$), dans une configuration électronique choisie, en général celle de l'état fondamental

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + v_H([n^{(1)}(r)]) + v_{xc,\sigma}([n^{(1)}_{\uparrow}(r)], [n^{(1)}_{\downarrow}(r)])\right] \Phi^{ae}_{nlm}(\mathbf{r}) = \epsilon^{ae}_{nl\sigma}\Phi^{ae}_{nlm}(\mathbf{r}), \quad (2.53)$$

où $\mathbf{r}$ est la position par rapport au noyau. Un tel calcul est effectué avec un échantillonage logarithmique qui permet d'obtenir les parties radiales des orbitales atomiques $\Phi^{ae}_{nlm}(\mathbf{r})$ et les énergies correspondantes $\epsilon^{ae}_{nl\sigma}$.

A cause de la symétrie sphérique, les parties radiales $\Phi^{ae}_{nl}(r)$ sont identiques pour les différents nombres quantiques magnétiques $-l \leq m \leq l$.
On choisit ensuite, les orbitales de valences. En général, on inclue dans la valence les orbitales pour lesquelles les niveaux énergétiques sont au dessus de -50 eV et nettement séparés par rapport au niveau inférieur. Le potentiel $v^{scr}_{l,\sigma}$ écranté par les électrons de valence est déduit par inversion de l'équation de Schrödinger radiale

$$v^{scr}_{l,\sigma}(r) = \epsilon^{ps}_{nl\sigma} - \frac{l(l+1)}{r^2}) + \frac{1}{r\Phi^{ps}_{nl}(r)}\frac{d^2(r\Phi^{ps}_{nl}(r))}{dr^2}. \quad (2.54)$$

On obtient ensuite le pseudo-potentiel du coeur ionique $v^{ps}_{ion,l}$ en soustrayant au potentiel écranté $v^{scr}_{l,\sigma}$ le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et corrélation calculés à partir de la pseudo-densité de charge

$$v^{ps}_{ion,l}(r) = v^{scr}_{l,\sigma}(r) - v_H([n^{(1)}(r)]) - v_{xc,\sigma}([n^{(1)}_{\uparrow}(r), n^{(1)}_{\downarrow}(r)]) \quad (2.55)$$

Le pseudo-potentiel ionique $v^{ps}_{ion,l}(r)$ doit satisfaire les conditions suivantes

1 - $\epsilon^{ps}_{nl\sigma} \equiv \epsilon^{ae}_{nl\sigma}$.
2 - $\Phi^{ps}_{nl}(r) \equiv \Phi^{ae}_{nl}(r)$ pour $r > rc_{nl}$.

Le rayon rc_{nl} délimite la taille du coeur ionique relativement à la partie radiale $\Phi^{ps}_{nl}(r)$. L'identité entre les parties radiales $\Phi^{ps}_{nl}(r)$ et $\Phi^{ae}_{nl}(r)$ pour $r > rc_{nl}$ garantit que la pseudo-orbitale possède des propriétés identiques à celles de l'orbitale tout électrons, en particulier en termes de sa liaison chimique. Pour $r < rc_{nl}$, la pseudo-orbitale est différente de l'orbitale tout électrons. Elle est lisse et ne possède pas de noeuds.

Un autre critère important, l'intégrale de la pseudo-densité de charge dans cette région doit être égale à celle obtenue par le calcul tout électrons dans la même région. Sans cette condition, la pseudo-orbitale diffère de l'orbitale tout électrons par un facteur d'échelle $C \neq 1$, c'est-à-dire : $\Phi^{ps}_{nl}(r) = C\Phi^{ae}_{nl}(r)$ pour $r > rc_{nl}$.

Puisque, la liaison chimique d'un atome est fortement tributaire des queues des orbitales de valence, il est impératif que la pseudo-orbitale normalisée soit identique à l'orbitale correspondante tout électrons pour $r > rc_{nl}$; c'est-à-dire $C = 1$.

Les pseudo-potentiels construits avec ce critère sont dits à norme conservée [52]. Certains des premiers pseudo-potentiels *ab initio* sont construits sans ce critère. Ils ne sont pas utilisés dans des calculs précis car les propriétés chimiques qui en résultent sont insuffisantes par rapport à celles obtenues par l'expérience ou par des pseudo-potentiels à norme conservée, plus précis.

En 1980, Kerker [53] a proposé une méthode simple pour construire un pseudo-potentiel à norme conservée. Il suggère la forme suivante pour la pseudo-orbitale

$$\Phi^{ps}_{nl}(r) = r^l \exp(p(r)) \qquad pour \qquad r < rc_{nl}, \tag{2.56}$$

dans laquelle $p(r)$ est un simple polynôme $p(r) = -a_0 r^4 - a_1 r^3 - a_2 r^2 - a_3$.

La forme de la pseudo-orbitale dans cette zone n'est pas unique. Cet attribut peut être exploité pour optimisé la convergence des pseudo-potentiels pour des orbitales de base intéressantes. Beaucoup d'efforts ont été faits pour construire des pseudo-potentiels doux pour lesquels les calculs convergent rapidement en utilisant une base simple. En général, ils sont caractérisés par des rc_{nl} larges. Cependant, la qualité de la pseudo-orbitale est alors compromise et la transférabilité du pseudo-potentiel est limitée.

Plusieurs programmes ont été élaborés pour générer des pseudo-potentiels "doux" pour des espèces atomiques qui étendent de manière efficace rc_{nl}, tout en préservant la transferabilité. Une des premières discussions concernant ces questions est venu de Vanderbilt [54]. Une mesure courante de la douceur d'un pseudo-potentiel, est d'examiner son comportement dans l'espace réciproque. La question est de connaître le meilleur critère à utiliser pour générer un pseudo-potentiel optimal. C'est-à-dire, un pseudo-potentiel qui minimise le nombre d'orbitales de base nécessaires pour atteindre le but désiré, à savoir la convergence de l'énergie totale tout en préservant la transférabilité.

Trouiller et Martins [55] ont suggéré la forme suivante

$$p(r) = c_0 + \sum_{n=1}^{6} c_n r^{2n}, \tag{2.57}$$

en imposant des contraintes supplémentaires

1. La continuité de la pseudo orbitale et de ses quatre premières dérivées au point rc_{nl}.
2. La courbure du pseudo-potentiel est nulle à l'origine.

Les pseudo-potentiels de ce type sont assez lisses et convergent rapidement dans l'espace réciproque. Cependant, il y à quelques remarques à considérer au sujet des détails de cette construction. Le pseudo-potentiel (2.55) dépend du nombre quantique orbital l. Cette question peut être traitée en reconnaissant sa non localité. Il est différent pour un électron s, p, d etc... La non localité apparaît dans la dépendance angulaire, mais pas dans la coordonnée radiale r.

Une autre question est de savoir le degré d'influence du niveau d'énergie $\epsilon^{ps}_{nl\sigma}$ de l'état nl pour lequel le pseudo-potentiel $v^{ps}_{ion,l}$ est généré. On pourrait aussi s'interroger sur le degré de dépendance du pseudo-potentiel, de la configuration de l'état atomique utilisé pour sa construction. Enfin, quel est le degré d'influence des états de coeur faiblement liés, sur la construction du pseudo-potentiel ?
Ces questions doivent être traitées au cas par cas. Par exemple, pour la dernière, on peut construire des pseudo-potentiels différents pour chaque dichotomie du coeur et de la valence. On peut alors examiner la structure électronique résultante pour chaque pseudo-potentiel et vérifier le rôle de l'inclusion d'un état de coeur dans la valence. Un autre aspect de ce problème concerne l'échange et la corrélation entre le coeur et la valence. Dans le potentiel d'échange et corrélation $v_{xc,\sigma}([n^{(1)}(r)])$ la densité de charge $n^{(1)}(r)$ est composée des états de valence alors que dans le calcul tout électrons, la densité de charge est composée des états de coeur et des états de valence. Cette séparation néglige des termes qui peuvent avoir des recouvrements entre les états de coeur et les états de valence. Il est possible d'inclure ces recouvrements en fixant une densité dans le coeur. Cette procédure est appelée correction partielle du coeur [56]. Cette correction est essentiellement importante pour les atomes dont la sous-couche d remplie et qui peut contribuer à la liaison chimique. L'importance de cette correction peut être testée en effectuant des calculs avec et sans correction partielle du coeur. Évidement, la procédure la plus précise est d'inclure dans la valence tout état de coeur faiblement lié. Mais elle n'est pas toujours possible ou souhaitable car elle augmente beaucoup le temps de calcul.

En ce qui concerne la dépendance du pseudo-potentiel du nombre quantique orbital l, ce problème est surmonté en projetant $v^{ps}_{ion,l}$ sur les harmoniques sphériques correspondant à chaque nombre quantique orbital l. Le pseudo-potentiel total v^{ps}_{ion} est alors exprimé par la forme semi-locale

$$v^{ps}_{ion}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = v_{loc}(r)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + v^{SL}(\mathbf{r},\mathbf{r}'), \tag{2.58}$$

dans laquelle

$$v^{SL}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{l,m} \Delta v^{ps}_{ion,l}(r)\delta(r-r')Y^{m*}_l(\theta,\phi)Y^m_l(\theta',\phi'), \tag{2.59}$$

$$\Delta v^{ps}_{ion,l}(r) = v^{ps}_{ion,l}(r) - v_{loc}(r). \tag{2.60}$$

$v_{loc}(r)$ est un potentiel local de longue portée. Il ne dépend que de la coordonnée radiale r et il tend vers le potentiel de coulomb du pseudo-atome $-\frac{Zval}{r}$ pour $r > r_{cut}$. v^{SL} est un potentiel non local de courte portée (il est nul pour $r > r_{cut}$), qui peut être vu comme une "correction" au potentiel local $v_{loc}(r)$ dans la région du coeur ($r < r_{cut}$). Le pseudo-potentiel $v^{ps}_{ion}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ est non local parcequ'il dépend des deux arguments $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$. Ses éléments de matrices sont donc évaluées par de doubles intégrations par rapport aux composantes des vecteurs $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$. Sa partie semi-locale v^{SL} souffre de l'inconvénient que

le nombre des éléments de matrice qui doivent être calculés, est proportionnel au carré de la dimension de la base utilisée. Ce qui nécessite un temps de calcul trop élevé.
Ce problème est résolu analytiquement par la forme non locale totalement séparable de Kleinman et Bylander [57]. Celle-ci, exprime la partie non locale du pseudo-potentiel en utilisant des projecteurs qui sont développés sur les fonctions propres $\Phi^{ps}_{nlm}(\mathbf{r})$ du pseudo-Hamiltonien atomique

$$v^{ps}_{ion}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = v_{loc}(r)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + v^{KB}(\mathbf{r},\mathbf{r}'), \tag{2.61}$$

$$v^{KB}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{l}\sum_{m=-l}^{l}\frac{\chi_{lm}(\mathbf{r})\chi^{*}_{lm}(\mathbf{r}')}{v_{lm}}, \tag{2.62}$$

$$v_{lm} = \int\int \Delta v^{ps}_{ion,l}(r)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\Phi^{ps}_{nlm}{}^{*}(\mathbf{r})\Phi^{ps}_{nlm}(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}', \tag{2.63}$$

$$\chi_{lm}(\mathbf{r}) = \Delta v^{ps}_{ion,l}(r)\Phi^{ps}_{nlm}(\mathbf{r}). \tag{2.64}$$

Les éléments $\chi_{lm}(\mathbf{r})$ sont les projecteurs de Kleinman et Bylander, en représentation $|\mathbf{r}>$. Comme il à été signalé pour le potentiel non local, ils sont utilisés pour prendre en compte l'effet des électrons de coeur. Ils sont donc de courte portée et nuls au delà de rayons de coupures rc^{KB}_{l}. Avec cette forme le nombre des éléments de matrice qui doivent être calculés, est proportionnel à la dimension de la base utilisée. Ce qui réduit notamment le temps de calcul. Il faut noter aussi, que cette forme (2.62) utilise un seul projecteur pour chaque valeur du nombre quantique orbital l. En fait, elle peut être considérée comme le premier terme d'une série complète [58]. A ce niveau, la résolution des équations (1.51) peut être entamée parce que le potentiel $V^{ps}_{ion}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$, défini par l'équation (2.52) est maintenant déterminé

$$V^{ps}_{ion}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{\mu}\left[v_{loc,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mu}|)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + v^{KB}_{\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mu},\mathbf{r}'-\mathbf{R}_{\mu})\right]. \tag{2.65}$$

Dans les paragraphes suivants nous décrivons la génération de la base d'orbitales atomiques et les expressions des éléments de matrice Hamitonienne telles qu'elles sont développées dans le code SIESTA [59, 60] .

2.4.2 Génération de la base d'orbitales atomiques

Ces dernières années ont vu le développement des programmations informatiques de la DFT pour lesquelles le temps de calcul et la mémoire augmentent linéairement avec la taille du système étudié [61–63]. Ces méthodes dites "d'ordre-N" $[O(N)]$ ont augmenté considérablement le besoin de bases de dimensions finies, précises et efficaces. Une haute précision peut être obtenue avec une combinaison linéaire flexible d'orbitales atomiques (LCAO), alors qu'une haute efficacité nécessite que les orbitales soient aussi localisées que possible. Dans ce cas, la méthode (LCAO) a suscité beaucoup d'intérêt pour différents points de vue, puisque beaucoup d'efforts ont été faits non seulement pour développer les méthodes $[O(N)]$ pour le calcul des valeurs propres, mais aussi pour construire des bases d'orbitales localisées [64–66] efficaces et précises qui conviennent pour les méthodes $[O(N)]$, pour étendre l'application de la DFT à de grands systèmes réels.

La plupart des méthodes $[O(N)]$ sont formulées sous l'hypothèse qu'une base est localisée dans l'espace réel [62]. Par conséquent, la localité des orbitales atomiques peut être pleinement utilisée dans les calculs DFT couplés à des méthodes $[O(N)]$. En outre, même si une base minimale d'orbitales atomiques (simple$_\zeta$) est utilisée pour les électrons de valence, il a été reporté qu'une grande précision est obtenue dans de nombreux systèmes [67, 68]. Ce fait semble indiquer que la matrice du problème aux valeurs propres, est notamment réduite par rapport à d'autres méthodes qui utilisent des bases localisées, telle que la méthode des éléments finis [69, 70]. Ces aspects de la méthode LCAO ont encouragé l'utilisation des orbitales atomiques dans les calculs DFT.

Les spin orbitales $\psi^{ps}_{p\sigma}(\mathbf{r})$ sont donc développées, sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\left\{\Phi_{\zeta lm,\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu)\right\}$ réelles, centrées sur les atomes et qui sont exprimées par des produits de fonctions radiales et d'harmoniques sphériques réelles

$$\psi_{p\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\zeta lm,\mu} C^{p\sigma}_{\zeta lm,\mu}\Phi_{\zeta lm,\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu), \tag{2.66}$$

$$\Phi_{\zeta lm,\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu) = \Phi_{\zeta l,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu|)\overline{Y}^m_l(\theta,\phi), \tag{2.67}$$

où $\overline{Y}^m_l(\theta,\phi)$ désigne une combinaison linéaire réelle d'harmoniques définie comme suit

$$\overline{Y}^m_l(\theta,\phi) = \begin{cases} Y^0_l(\theta,\phi) & \text{si } l\neq 0 \text{ et } m=0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(Y^{-m}_l(\theta,\phi)+Y^m_l(\theta,\phi)) & \text{si } l\neq 0 \text{ et } l\geq m>0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}}(Y^{-m}_l(\theta,\phi)-Y^m_l(\theta,\phi)) & \text{si } l\neq 0 \text{ et } -l\leq m<0 \\ Y^0_0(\theta,\phi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}} & \text{si } l=0. \end{cases}$$

Pour $(l=1,-1\leq m\leq 1)$ et $(l=2,-2\leq m\leq 2)$ ces combinaisons peuvent être exprimées comme des fonctions réelles des variables $(\frac{x}{r})$,$(\frac{y}{r})$,$(\frac{z}{r})$ où (x,y,z) sont les coordonnées cartésiennes avec l'origine prise au centre de l'atome μ. Elles sont connues comme les composantes angulaires des orbitales $p_y(l=1,m=-1)$, $p_z(l=1,m=0)$, $p_x(l=1,m=1)$ et $d_{xy}(l=2,m=-2)$, $d_{yz}(l=2,m=-1)$, $d_{z^2}(l=2,m=0)$, $d_{xz}(l=2,m=1)$, $d_{x^2-y^2}(l=2,m=2)$ respectivement. Pour $(l=0,m=0)$, $\overline{Y}^0_0(\theta,\phi)$ est connue comme la composante angulaire d'une orbitale s.

$\Phi_{\zeta l,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu|)$ désigne la fonction radiale correspondant au nombre quantique orbital l, centrée sur l'atome μ. ζ est un indice de multiplicité.

L'utilisation des pseudo-potentiels non locaux $v^{ps}_{ion,l}$, impose à la construction des orbitales $\Phi_{\zeta lm,\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu)$ qu'elle y soit adaptée. Par conséquent les pseudo-orbitales atomiques (PAO), solutions des Hamiltoniens de kohn-Sham des pseudo-atomes isolés, sont utilisées comme point de départ. Les parties radiales de ces solutions sont obtenues numériquement dans une grille, avec les mêmes approximations utilisées pour le système moléculaire (mêmes fonctionnelles d'échange et corrélation et mêmes pseudo-potentiels). Les orbitales de base que nous construisons sont donc des orbitales atomiques numériques (NOA). Une stricte localisation des ces orbitales est assurée, en imposant une condition limite en ajoutant des potentiels de confinements (divergents aux rayons de coupure) correspondants.

Dans ce qui suit nous décrivons les principaux paramètres qui définissent les orbitales $\Phi_{\zeta lm,\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu)$: la taille, la plage (étendue de la zone de localisation), et la forme.

La taille (nombre d'orbitales par atome) : en suivant la nomenclature de la chimie quantique, nous établissons une hiérarchie de la base. Une base simple-ζ (SZ) (appelée aussi base minimale) est composée d'orbitales qui comprennent une seule fonction radiale $\Phi_{1l,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu|$ (multiplicité $\zeta = 1$) pour chaque valeur du nombre quantique orbital l. La flexibilité radiale est obtenue en augmentant la multiplicité. Une base double-ζ (DZ) est composée d'orbitales qui comprennent deux fonctions radiales, $\Phi_{1l,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu|$ (première ζ) et $\Phi_{2l,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu|$ (deuxième ζ), pour chaque valeur du nombre quantique orbital l (multiplicité $\zeta = 2$), etc ...

Les fonctions radiales premières ζ, sont générées en résolvant pour chaque espèce atomique qui compose le système moléculaire l'équation radiale de Schrödinger pour un potentiel total égal à la somme du pseudo-potentiel non local $v^{ps}_{ion,l}(r)$ et d'un potentiel de confinement $V(r) = V_0 \exp[-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}]/(r_c - r)$ pour assurer une stricte localisation [65]. Ce potentiel dépend des trois paramètres r_i, V_0, et du rayon de coupure r_c. Ici r est défini en prenant l'origine sur l'atome. Ces paramètres sont différents pour chaque orbitale de base et définissent la plage ainsi que la forme de l'orbitale.

Pour la génération des fonctions radiales deuxièmes, troisièmes etc ... ζ, nous utilisons la méthode standard de chimie quantique 'split-valence' [71], adaptée aux orbitales atomiques numériques strictement localisées. Elle consiste à générer à partir de l'orbitale originale une nouvelle fonction radiale qui reproduit exactement la queue de la partie radiale vers l'extérieur, à partir d'un rayon donné r_m. La partie intérieure $(r < r_m)$, tend vers l'origine comme $r^l(a - br^2)$. Les coefficients a et b sont choisis pour assurer la continuité de la nouvelle fonction radiale et de sa dérivée au point de raccordement r_m. Pour cela, un paramètre de normalisation (splitnorm) est utilisé tel que la norme de cette nouvelle fonction soit égale à la valeur de ce paramètre.

La flexibilité angulaire est obtenue en ajoutant des orbitales de polarisationn (simple-, double-, ou triple-ζ). Pour une espèce atomique donnée, une orbitale de polarisation de nombre quantique orbital $l + 1$ est générée à partir de la pseudo-orbitale atomique (PAO) de nombre quantique orbital l. La fonction radiale première-ζ est générée par une méthode perturbative. Les fonctions radiales deuxièmes-, troisièmes- etc ... ζ, sont générées par la méthode 'split-valence'.

La plage (rayons de coupures des orbitales) : les orbitales strictement localisées (nulles au-delà de rayons de coupures) sont utilisées pour obtenir des matrices Hamiltonienne et de recouvrement pour les méthodes $O[N]$. L'alternative traditionnelle est de négliger les interactions quand elles tombent en dessous d'une tolérance ou lorsque les distances entre atomes voisins sont au-delà d'un certain seuil. Pour la base composée d'orbitales strictement localisées, le problème est de trouver une méthode systématique pour définir les différents rayons de coupure puisque la précision et l'efficacité des calculs en dépendent. Un programme a été proposé [71]. Il définit les rayons de coupure à partir d'un seul paramètre, le changement d'énergie Δ(PAO) (energy shift), c'est-à-dire le changement d'énergie subi par l'orbitale quand elle est confinée (nulle au-delà du rayon de coupure).

La forme de l'orbitale : dans l'approche du pseudo-potentiel, il est important de préserver la cohérence entre le pseudo-potentiel et la forme des orbitales pseudo-atomiques dans la région du coeur. Ceci est assuré en utilisant comme orbitales les solutions du même pseudo-potentiel dans l'atome isolé. La forme des orbitales, lorsque les rayons de

coupure sont larges, dépend des rayons de coupure et aussi de la manière dont la localisation est appliquée (choix du potentiel de confinement). Un potentiel carré infini a été largement utilisé, et avec succès, avec des bases minimales par Sankey [72] dans des calculs ab-initio éffectués dans l'approximation des liaisons fortes. L'inconvénient pour ce potentiel est qu'il génère des orbitales dont les dérivées sont discontinues aux rayons de coupure. Ces discontinuités sont plus prononcées pour des valeurs faibles des rayons de coupure et tendent à disparaître pour des valeurs assez larges. Il reste cependant appréciable pour des valeurs raisonnables des rayons de coupure pour les orbitales qui seraient très étendues dans l'atome libre.

Cet inconvénient a été traité en ajoutant un potentiel de confinement lisse à l'Hamiltonien atomique utilisé pour générer les orbitales de base. Il adoucit le coude et contracte l'orbitale qui est adaptée par une méthode variationnelle. Deux potentiels ont été proposés dans la littérature. Tous les deux de la forme, $V(r) = V_0 r^n$. L'un pour $n = 2$ [73] et l'autre pour $n = 6$ [74]. Ces potentiels présentent deux inconvénients. Premièrement, il n'y a pas de rayons de coupure à partir desquels les orbitales sont strictement localisées, elles doivent donc être négligées à certains points. Deuxièmement, ils affectent la région du coeur, ce qui empêche leur adaptation aux pseudo-potentiels.

Deux autres procédures ont été également proposées [64, 75] pour éviter les discontinuités aux rayons de coupure. Elles multiplient l'orbitale atomique par un facteur égal à $(1 - \exp[-\alpha(r - r_c)^2)])$ pour $r < r_c$ et par zéro pour $r > r_c$. Dans la reféférence [64], on utilise la pseudo-orbitale atomique confinée alors que dans la référence [75], on utilise la pseudo-orbitale atomique de l'atome libre. Elles permettent une stricte localisation au-delà du rayon de coupure r_c mais elles introduisent un autre problème. Pour des valeurs de α élevées et de faibles r_c, une bosse apparaît dans l'orbitale à proximité de rc. Elle devient une discontinuité dans la limite de α infini dans la référence [75]. Pour éviter ces discontinuités un nouveau potentiel de confinement lisse à été proposé [65]. IL est plat (nul) dans la région du coeur. Il commence à une certaine position r_i avec toutes les dérivées continues et diverge à r_c pour assurer la stricte localisation $V(r) = V_0 \exp[-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}]/(r_c - r)$.

Finalement la forme d'une orbitale est modifiée par le caractère ionique de l'atome. Dans les cations, les orbitales ont tendance à se rétrécir alors qu'elles se dilatent dans les anions. L'introduction d'une charge δQ dans la génération de la base dans le calcul de l'atome libre, donne des orbitales mieux adaptées aux situations ioniques.

2.4.3 Eléments de matrice Hamiltonienne

Avant d'exprimer les éléments de matrice Hamitonienne dans la base $\left\{\Phi_{\zeta lm,\mu}\right\}$, nous allons effectuer quelques transformations dans les équations (2.51). A longue portée, lorsque les distances interatomiques sont supérieures à certains seuils définis par les rayons de coupures des orbitales atomiques, il n'existe pas de liaisons entre les atomes. Par conséquent, il n'y a pas de transfert de charges entre les atomes qui sont alors considérés comme libres. Dans ce cas limite, la densité électronique a pour expression

$$n_l^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_\mu n_\mu^{(1)}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu|). \tag{2.68}$$

$n_\mu^{(1)}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu|)$ désigne la densité électronique de valence du pseudo-atome libre. A courte portée, des transferts de charges apparaissent à cause des liaisons entre les atomes. On définit alors, $\delta n^{(1)}(\mathbf{r}) = n^{(1)}(\mathbf{r}) - n_l^{(1)}(\mathbf{r})$ comme la densité électronique due au trans-

fert de charges par rapport aux pseudo-atomes libres. La densité $n^{(1)}(\mathbf{r})$ peut maintenant être exprimée

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \delta n^{(1)}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu} n_{\mu}^{(1)}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|). \tag{2.69}$$

En remplacant cette expression et celle du potentiel $V_{ion}^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (2.65) dans les équations (2.51), on peut exprimer les éléments de matrices Hamiltonienne comme suit

$$\begin{aligned} H_{\sigma\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} &= H_{0\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} + V_{\sigma}^{scf}{}_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'}, & (2.70)\\ H_{0\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} &= T_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} + V^{KB}{}_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'}. & (2.71) \end{aligned}$$

avec,

$$\begin{aligned} V_{\sigma}^{scf}{}_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} &= \int \Phi_{\zeta lm,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) V_{\sigma}^{scf}(\mathbf{r}) \Phi_{\zeta' l' m',\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha'}) d^3\mathbf{r}. & (2.72)\\ V_{\sigma}^{scf}(\mathbf{r}) &= V_{na}(\mathbf{r}) + \delta v_H([\delta n^{(1)}(\mathbf{r})], \mathbf{r}) + v_{xc,\sigma}([n_{\uparrow}^{(1)}(\mathbf{r})], [n_{\downarrow}^{(1)}(\mathbf{r})]). & (2.73)\\ T_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} &= \int \Phi_{\zeta lm,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})(-\tfrac{\Delta}{2}) \Phi_{\zeta' l' m',\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha'}) d^3\mathbf{r}. & (2.74)\\ V^{KB}{}_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} &= \textstyle\sum_{\mu} v_{\mu}^{KB}{}_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'}. & (2.75)\\ v_{\mu}^{KB}{}_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} &= \textstyle\sum_{l"} \sum_{m"=-l"}^{l"} \frac{(S^{KB}{}_{\zeta lm\alpha,l"m"\mu})(S^{KB}{}_{\zeta' l' m' \alpha',l"m"\mu})}{v_{l"m",\mu}}. & (2.76)\\ S^{KB}{}_{\zeta lm\alpha,l"m"\mu} &= \int \Phi_{\zeta lm,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \chi_{l"m",\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) d^3\mathbf{r}. & (2.77) \end{aligned}$$

$V_{\sigma}^{scf}(\mathbf{r})$, est le potentiel effectif de Kohn-Sham. $S^{KB}{}_{\zeta lm\alpha,l"m"\mu}$ sont les intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques de la base et les projecteurs de Kleinman et Bylander. Dans l'expression (2.73) du potentiel $V_{\sigma}^{scf}(\mathbf{r})$, les potentiels $V_{na}(\mathbf{r})$ et $\delta v_H([\delta n^{(1)}(\mathbf{r})], \mathbf{r})$ sont définis comme suit

$$\begin{aligned} V_{na}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} v_{na,\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|) &= \textstyle\sum_{\mu} [v_{loc,\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|) + v_{H,\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|)]\, i, & (2.78)\\ \delta v_H([\delta n^{(1)}(\mathbf{r})], \mathbf{r}) &= \int d^3\mathbf{r}' \tfrac{\delta n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, & (2.79) \end{aligned}$$

où $v_{H,\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|)$ est le potentiel de Hartree de la densité électronique de valence $n_{\mu}^{(1)}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|)$.

Avec ses transformations, l'expression de l'énergie totale E (2.45) prend la forme,

$$\begin{aligned} E([n^{(1)}]) &= E_0 + DU_{scf}([\delta n^{(1)}]) + DEna([\delta n^{(1)}]) + E_{xc}([n_{\uparrow}^{(1)}], [n_{\downarrow}^{(1)}]), & (2.80)\\ E_0 &= E_{na} + Ele_{cor} - E_{ions} + E_0^{scf}, & (2.81) \end{aligned}$$

avec,

$$DU_{scf} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\delta n^{(1)}(\mathbf{r}')\delta n^{(1)}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{2.82}$$

$$DE_{na} = \int d^3\mathbf{r} V_{na}(\mathbf{r})\delta n^{(1)}(\mathbf{r}) \tag{2.83}$$

$$E_{na} = \frac{1}{16\pi}\int d^3\mathbf{r} V_{na}(\mathbf{r})(-\Delta V_{na}(\mathbf{r})) = \frac{1}{16\pi}\sum_{\mu}\sum_{\mu'} E_{na}(\mu,\mu') \tag{2.84}$$

$$Ele_{cor} = \frac{1}{2}\sum_{\mu}\sum_{\mu'\neq\mu} E_{cor}(\mu,\mu') \tag{2.85}$$

$$E_{ions} = \sum_{\mu} E_{ion}(\mu) \tag{2.86}$$

$$E_0^{scf} = \sum_{\zeta lm,\alpha}\sum_{\zeta' l' m',\alpha'} D^{scf}{}_{\zeta lm,\alpha,\zeta' l' m',\alpha'} H_{0\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} \tag{2.87}$$

$$E_{na}(\mu,\mu') = \int d^3\mathbf{r}(v_{na,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu|))(-\Delta v_{na,\mu'}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mu'}|)) \tag{2.88}$$

$$\begin{aligned} E_{cor}(\mu,\mu') &= \frac{Z_{ion,\mu}Z_{ion,\mu'}}{|\mathbf{R}_\mu-\mathbf{R}_{\mu'}|} \\ &\quad - \int\int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}_{loc,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu|)n^{(1)}_{loc,\mu'}(|\mathbf{r}'-\mathbf{R}_{\mu'}|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \end{aligned} \tag{2.89}$$

$$E_{ion}(\mu) = \frac{1}{2}\int\int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \frac{n^{(1)}_{loc,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu|)n^{(1)}_{loc,\mu}(|\mathbf{r}'-\mathbf{R}_\mu|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{2.90}$$

$$D^{scf}_{\zeta lm,\alpha,\zeta' l' m',\alpha'} = \sum_{p\sigma} f_{p\sigma} C^{p\sigma}_{\zeta lm,\alpha} C^{p\sigma}_{\zeta' l' m',\alpha'} \tag{2.91}$$

$H_{0\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'}$, E_{na}, Ele_{cor}, E_{ions}, sont respectivement la partie non-autocohérente des éléments de matrice Hamiltonienne $H_{\sigma\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'}$ et les termes non-autocohérents de l'énergie totale E.

1. E_{na} est la self énergie de la densité électronique $n^{(1)}_{na}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{8\pi}\Delta(V_{na}(\mathbf{r}))$.
2. Ele_{cor} est la correction à l'énergie électrostatique entre les pseudo-coeurs ioniques.
3. E_{ions} est la somme des self énergies des densités électroniques $n^{(1)}_{loc,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu|)$ $= -\frac{1}{8\pi}\Delta v_{loc,\mu}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu|)$.
4. $D^{scf}{}_{\zeta lm,\alpha,\zeta' l' m',\alpha'}$, sont les éléments de matrice densité.

Comme nous l'avons signalé plus haut, la résolution des équations (2.51) se fait de manière auto-cohérente. Avant d'entamer le processus itératif, on calcule

1. Les éléments de matrice $H_{0\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'}$.
2. Les énergies Ena, $Elecor$, $Eions$.
3. Les éléments de matrice recouvrement $S_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} = \int d^3\mathbf{r}\phi_{\zeta lm\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)\phi_{\zeta' l' m' \alpha'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha'})$.

Les étapes auto-cohérentes sont les suivantes

1. On démarre d'une matrice densité ${D_0^{scf}}_{\zeta lm,\alpha,\zeta' l' m',\alpha'}$ et d'une densité électronique $n_0^{(1)}(\mathbf{r})$ calculées à partir des populations des orbitales des atomes libres neutres.
2. On calcule les éléments ${V_\sigma^{scf}}_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'}$, les termes DU_{scf}, $DEna$, E_{xc}, E_0^{scf} et l'énergie totale E.
3. On diagonalise la matrice Hamiltonienne en résolvant l'équation séculaire $det|H_{\sigma\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'} - \epsilon_{p\sigma} S_{\zeta lm\alpha,\zeta' l' m' \alpha'}| = 0$. On en déduit les états propres $\psi_{p\sigma}$ et les valeurs propres $\epsilon_{p\sigma}$. On calcule les nouvelles matrice densité ${D^{scf}}_{\zeta lm,\alpha,\zeta' l' m',\alpha'}$ et densité $n^{(1)}(\mathbf{r})$. On vérifie la conservation de la charge totale $q^{scf} = \int d^3\mathbf{r} n^{(1)}(\mathbf{r}) = qtot$
4. Test sur la covergence. A la ime itération, on définit $\delta E = |E(i) - E(i-1)|$ et $\delta D_{max} = Max|{D_i^{scf}}_{\zeta lm,\alpha,\zeta' l' m',\alpha'} - {D_{i-1}^{scf}}_{\zeta lm,\alpha,\zeta' l' m',\alpha'}|$. Le processus est convergé si $\delta E < E_{tol}$ et $\delta D_{max} < D_{tol}$. E_{tol} et D_{tol} sont les tolérances.

Chapitre 3

Propriétés structurales des agrégats $\mathbf{Ni_n, n = 2 - 11}$.

Avant d'entamer les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats Ni$_n$N, dont les résultats sont présentés au chapitre 4, nous nous sommes d'abord intéressés à la détermination des propriétés structurales des agrégats de nickel 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 [2, 76–78, 81–86, 88–94, 110] et expérimentaux [98, 99]. Puis, en partant des différents isomères de Ni, nous avons considéré les différents sites possibles d'adsorption de l'atome d'azote pour déduire ceux des agrégats Ni$_n$N, n=1-10.

Comme nous utilisons le code SIESTA qui est basé sur des pseudo-potentiels et des bases localisées de type LCAO (voir le chapitre 2), il faut d'abord générer ces pseudo-potentiels et optimiser les bases d'orbitales atomiques sur des propriétés connues des atomes, des dimères de nickel et d'azote ainsi que du dimère mixte Ni-N, par exemple. Nous rappelons que les calculs sont effectués en spin polarisé dans le cadre de l'approximation GGA avec la fonctionnelle PBE. Ce code est basé sur des pseudo-potentiels à norme conservée (chapitre précédent) et sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques pour lesquelles nous allons préciser les différents paramètres utilisés.

3.1 Génération des pseudo-potentiels de Ni et N

La génération d'un pseudo-potentiel se fait généralement par comparaison avec un calcul tout électrons ("all electrons" (ae) en anglais). Le tableau (3.1) rassemble les résultats des calculs ae des niveaux énergétiques, des états de spin et des occupations des orbitales atomiques des atomes Ni et N, de configurations électroniques fondamentales [Ar]3d^{8}4s^2 et $1s^2 2s^2 2p^3$ respectivement. Les calculs tiennent compte des effets relativistes pour le nickel. Les énergies d'échange et de corrélation sont traités le cadre de la GGA avec la fonctionnelle PBE proposée par les auteurs Perdew-Burke-Ernzerhof [47].

Nous avons également inclu dans les pseudo-poteniels des corrections non-linéaires de cœur pour mieux décrire le recouvrement, parfois important, des charges de cœur et de valence. Nous rappelons qu'il s'agit de rajouter une charge partielle de cœur ρ_c^{ps} à la pseudocharge de valence. Cette charge coïncide avec la charge exacte de cœur ρ_c à partir d'un certain rayon de cœur r_c et suit la fonction de Bessel sphérique pour $r < r_c$.

orbitale	spin	occ.	énergie (eV)
1s	0.5	2.0	-601.63457052
2s	0.5	2.0	-71.98060419
2p	-0.5	2.0	-62.84615658
2p	0.5	4.0	-61.56666464
3s	0.5	2.0	-8.14034385
3p	-0.5	2.0	-5.34829564
3p	0.5	4.0	-5.18662607
4s	0.5	2.0	-0.41398965
4p	-0.5	0.0	-0.09279071
4p	0.5	0.0	-0.08902031
3d	-0.5	3.2	-0.66462518
3d	0.5	4.8	-0.64704566

orbitale	spin	occ.	énergie (eV)
1s	0.0	2.0	-28.25849616
2s	0.0	2.0	-1.36396356
2p	0.0	3.0	-0.52145024

TAB. 3.1 – Niveaux énergétiques, état de spin et occupation (occ.) électronique des orbitales atomiques du nickel (à gauche) et de l'azote (à droite).

Si on choisit d'inclure dans la valence les orbitales pour lesquelles les niveaux énergétiques sont au-dessus de -50 eV et bien séparés du niveau inférieur -61.566 eV, on peut prendre les orbitales $3s$, $3p$, $3d$ et $4s$ pour le nickel. Cependant, afin de réduire le temps de calcul, nous avons retenu seulement les orbitales $3d$ et $4s$. Pour l'azote nous avons tenu compte des orbitales de valence $2s$ et $2p$. La figure (FIG.3.1) donne une représentation des charges totales de coeur et de valence et de l'extension spatiale des orbitales de valence de l'atome de nickel. On constate qu'il existe un recouvrement notable entre les électrons de coeur et de valence dans l'intervalle 0.50 - 1.00 u.a. Il est pratiquement nul au-delà de 1.50 u.a. La figure (FIG.3.2) représente les mêmes grandeurs pour l'atome d'azote. Contrairement au nickel, on observe un faible recouvrement jusqu'à 0.60 u.a. La figure (FIG.3.3) représente les corrections partielles des densités de charges de coeurs des atomes de nickel, (FIG.3.3a) et d'azote, (FIG.3.3b) que nous avons généré.

Les figures (FIG.3.4) et(FIG.3.5) représentent les pseudo orbitales que nous avons utilisé pour générer les pseudo-potentiels à norme conservée de type Trouiller et Martins des atomes de nickel et d'azote respectivement. Nous rappelons que ces pseudo-potentiels sont déduits des équations ((2.54) et (2.55), page 2). Comme il a été discuté dans ce chapitre, à chaque nombre quantique orbital l de valence, il lui correspond un pseudo-potentiel. Dans ce cas l = 0,1,2 pour le nickel et pour l'azote. La figure (FIG.3.6) donne une représentation de ces pseudo-potentiels.

Avant de tester la transférabilité des deux pseudo-potentiels atomiques aux dimères Ni_2, N_2 et Ni-N, nous les avons testé sur des états d'excitation. Nous avons effectué un calcul des énergies atomiques d'excitation de l'état fondamental noté 0, de configuration [Ar]$3d^8 4s^2$ vers les états mono-excités de configurations électroniques [Ar]$3d^8 4s^1 4p^1$, [Ar]$3d^9 4s^1$ et [Ar]$3d^7 4s^2 4p^1$ pour le nickel et de l'état fondamental 0 de configuration $1s^2 2s^2 2p^3$ vers l'état mono-excité de configuration électronique $1s^2 2s^1 2p^4$ pour l'azote. Le tableau 3.2 regroupe les énergies d'excitation E^{ps}_{exc} et leurs homologues E^{ae}_{exc} obtenues par un calcul tout électrons. On remarque que la différence ΔE_{exc} est globalement inférieure à 10 meV.

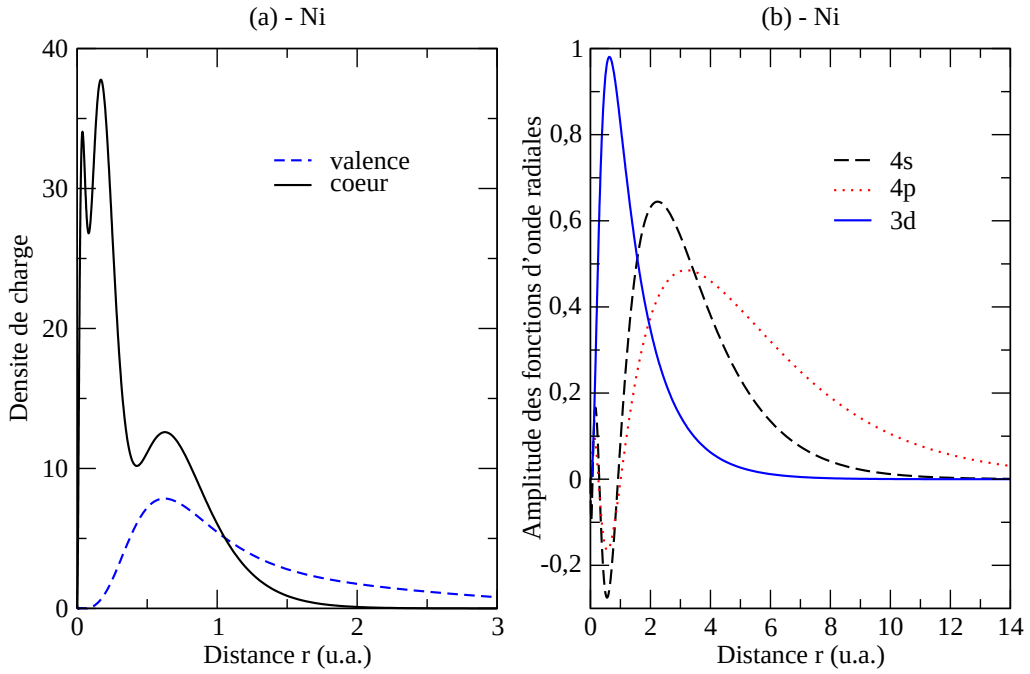

FIG. 3.1 – Densités de charges de coeur et de valence (a) et extension spatiale des orbitales atomiques de valence (b), tout électrons de l'atome de nickel.

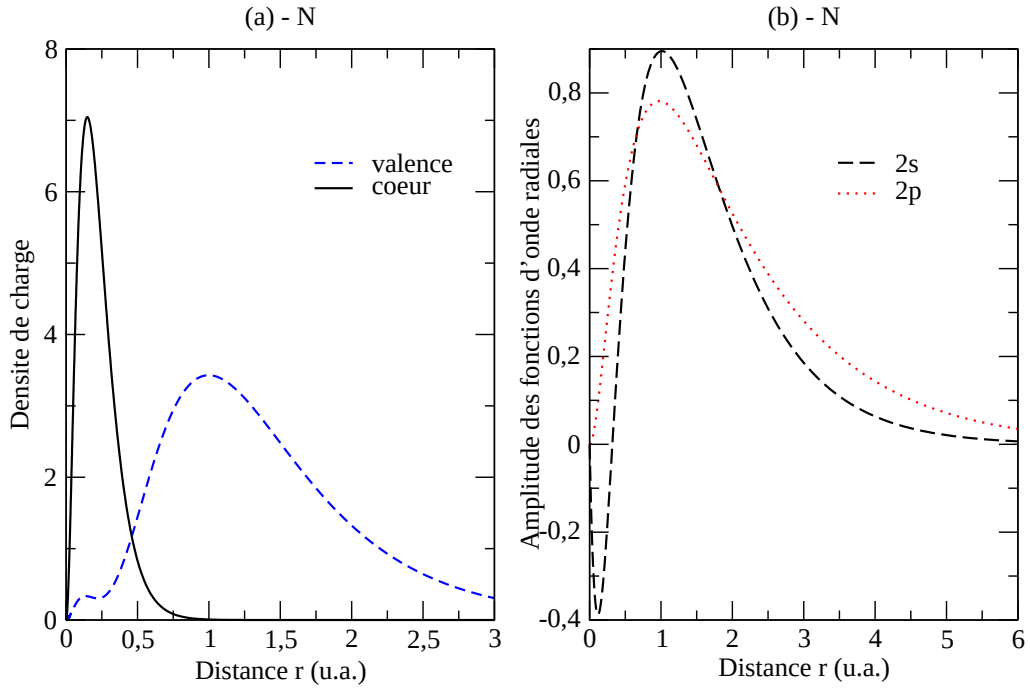

FIG. 3.2 – Densités de charges de coeur et de valence (a) et extension spatiale des orbitales atomiques de valence (b), tout électrons de l'atome d'azote.

3.2 Choix des fonctions de base

Les fonctions de base sont les pseudo-orbitales atomiques constituant une base de type triple-ζ (TZP) [voir § 2.4.2] avec des orbitales de polarisation double-ζ (DZP) pour les deux éléments Ni et N. Autrement dit, la base des fonctions localisées de Ni, de structure

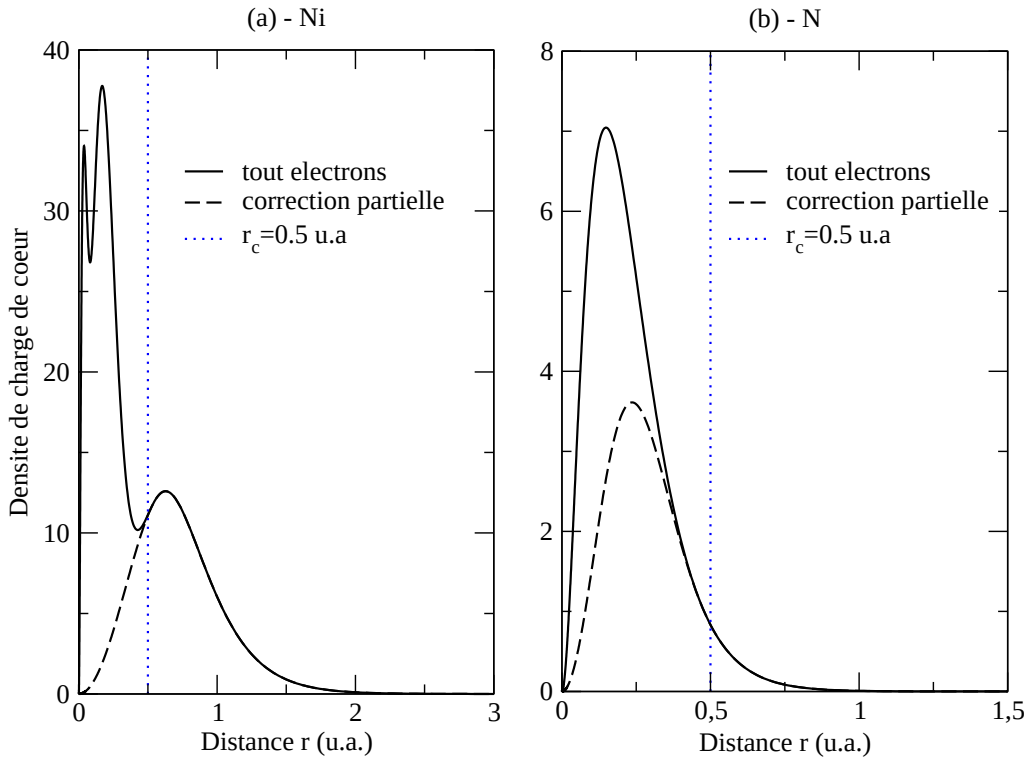

FIG. 3.3 – Corrections partielles des densités de charges de coeurs des atomes de nickel (a) et d'azote (b). Les lignes verticales en pointillés délimitent les rayons (r_c=0.5 u.a.) utilisés pour générer ces corrections.

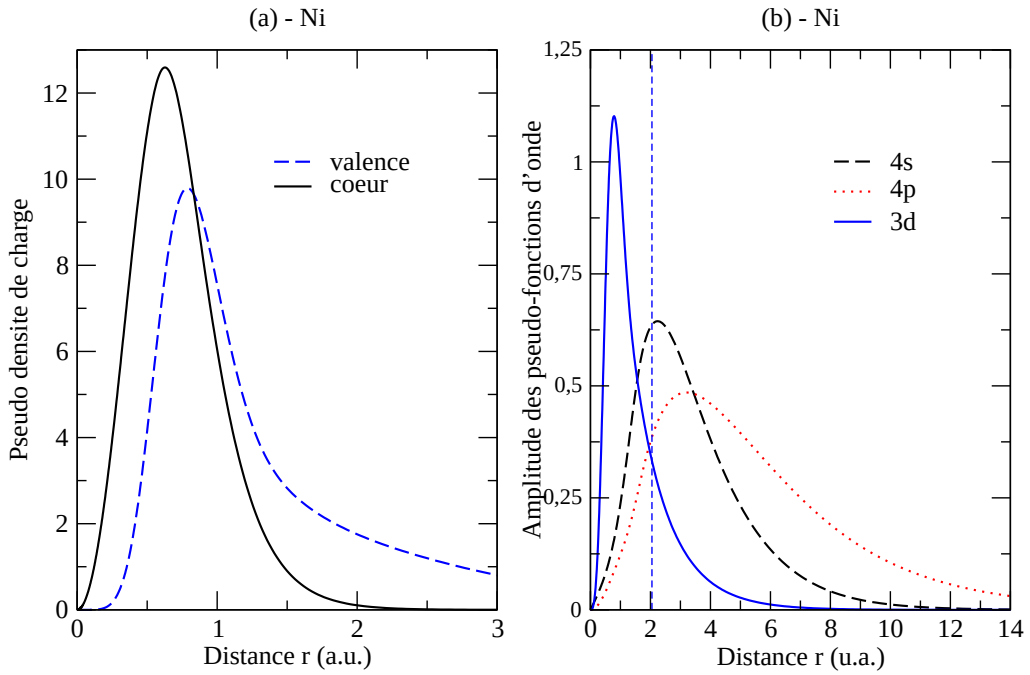

FIG. 3.4 – Pseudo-densités de charges de coeur et de valence (a) et extension spatiale des pseudo-orbitales atomiques (b) de l'atome de nickel.

électronique [Ar]$3d^8 4s^2$, est composée des pseudo-orbitales atomiques TZP pour les états $4s$ et $3d$ et des orbitales atomiques de polarisation double-ζ pour caractériser l'état $4p$.

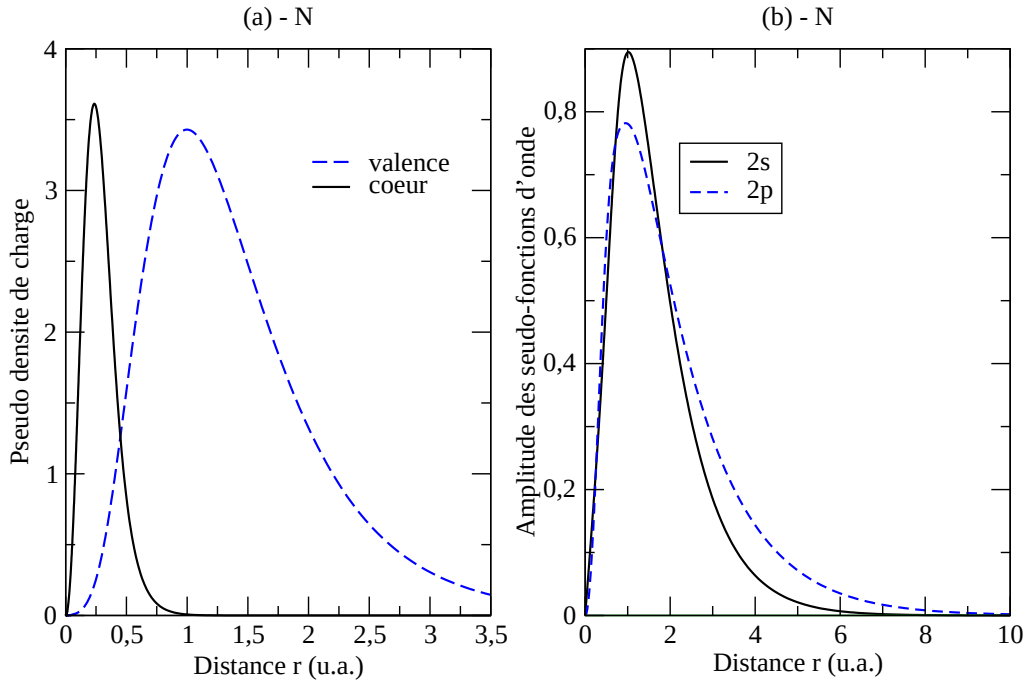

FIG. 3.5 – Pseudo-densités de charges de coeur et de valence (a) et extension spatiale des pseudo-orbitales atomiques (b) de l'atome d'azote.

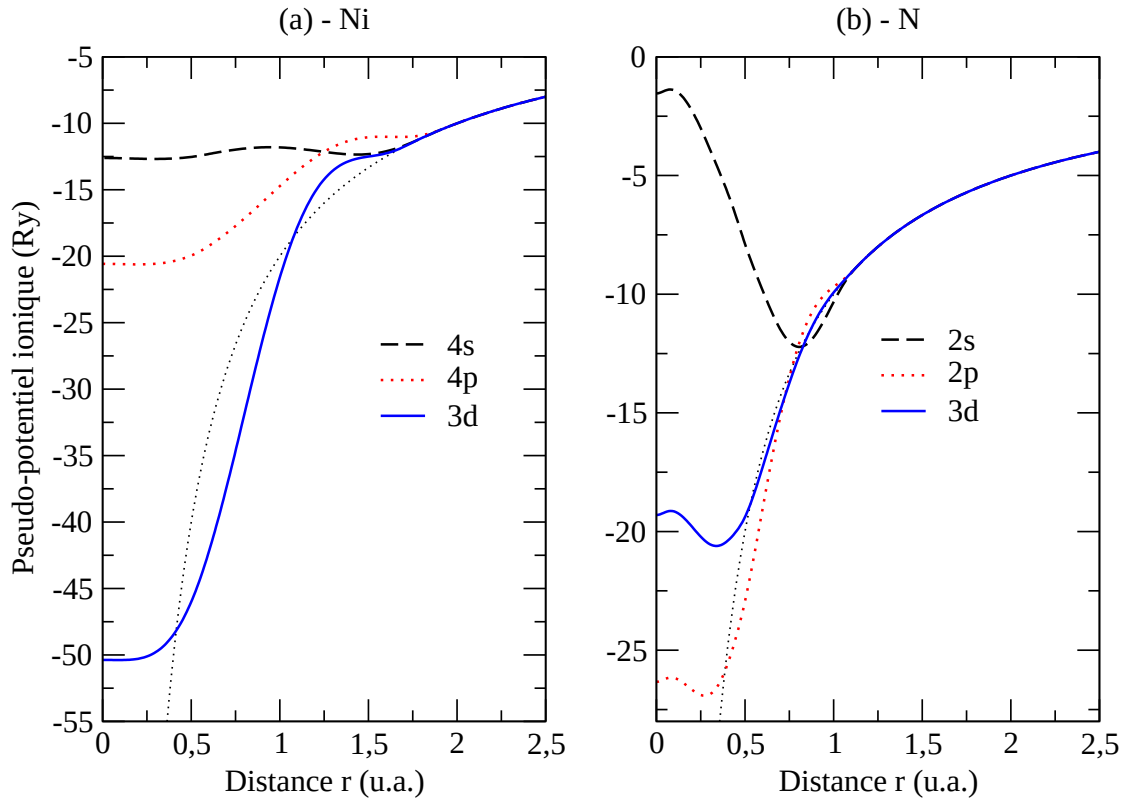

FIG. 3.6 – Pseudo-potentiels s, p et d des atomes de nickel (a) et d'azote (b) .

Les fonctions de base de l'azote de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^3$, sont composées de pseudo-orbitales atomiques TZP pour les états $2s$ et $2p$ et des orbitales atomiques $3d$ doublement polarisées (DZP). Les orbitales TZP sont construites avec la méthode

Excitation	E_{exc}(eV) E^{ps}_{exc}	E^{ae}_{exc}	ΔE_{exc}(eV)
	Atome Ni		
$0 \rightarrow [Ar]3d^8 4s^1 4p^1$	0.3368	0.3367	0.0001
$0 \rightarrow [Ar]3d^9 4s^1$	-0.1109	-0.1194	0.0085
$0 \rightarrow [Ar]3d^7 4s^2 4p^1$	0.7864	0.7769	0.0095
	Atome N		
$0 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^4$	0.8429	0.8436	0.0007

TAB. 3.2 – Energies d'excitation ps et ae calculées pour différentes configurations électroniques de Ni et N relativement à leurs états fondamentaux notés 0 de configurations $[Ar]3d^8 4s^2$ et $1s^2 2s^1 2p^4$ respectivement.

split valence très utilisée en chimie quantique alors que les fonctions de polarisation sont obtenues par la théorie des perturbations, généralement au premier ordre, en appliquant un faible champ électrique sur les atomes libres [100]. Les rayons de confinement r_c des premières-ζ sont optimisés à partir d'une énergie d'excitation δE_{PAO} (*energy shift*) de 6.10^{-5} Ry. Pour les deuxièmes et troisièmes ζ, les rayons de raccordement r_m sont calculés en prenant la valeur du paramètre de normalisation $splitnorm$ égale à 0.15 et à 0.075 pour Ni et N respectivement. Les valeurs des paramètres des fonctions de base utilisées dans la suite des calculs sont rassemblés dans le tableau 3.3.

état	r_c(Å)	ΔE_{PAO} (Ry)	r_m(Å)	$splitnorm$	r_m(Å)	$splitnorm$
	Atome Ni					
$4s$	10.944	0.00006	6.006	0.15	6.806	0.075
$3d$	6.806	0.00006	2.024	0.15	2.504	0.075
	orbitale de polarisation état 4s					
$4p$	10.944	...	6.158	0.15		
	Atome N					
$2s$	6.228	0.00006	2.942	0.15	3.418	0.075
$2p$	8.407	0.00006	3.171	0.15	3.873	0.075
	orbitale de polarisation état 2p					
$3d$	8.401	...	4.614	0.15		

TAB. 3.3 – Paramètres des fonctions de base radiales triple-ζ des éléments Ni et N.

3.3 Paramètres de simulation et tests de transférabilité des pseudo-potentiels atomiques aux dimères Ni_2 et N_2

Dans cette partie nous précisons quelques paramètres du code SIESTA que nous utiliserons dans la suite des calculs pour la déterminations des géométries les plus stables aussi bien des agrégats de Ni que des agrégats mixtes Ni-N. Ces paramètres sont fixés à partir des tests de calculs sur des propriétés connues des dimères Ni_2 et N_2.

Les agrégats sont relaxés dans une super-cellule cubique et périodique de côté 20 Å, assez large pour qu'il n'y-ait aucune interaction entre l'agrégat et son image. Les calculs sont effectués au seul point Γ de la zone de Brillouin. L'intégration numérique se fait dans l'espace réel avec une énergie de coupure de 200 Ry. L'énergie totale est convergée avec une tolérance de 10^{-4} eV. L'agrégat est ensuite relaxé en utilisant la méthode du gradient conjugué, avec une tolérance de 10^{-4} eV/Å sur les forces interatomiques.

La plupart des isomères de Ni sont obtenus en partant des structures géométriques déterminées par d'autres calculs [2, 76–78, 81–86, 88–94, 110], tout en testant les états de spin possibles pour chaque agrégat.

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des dimères Ni_2 et N_2 : le tableau 3.4 donne les résultats de calcul des distances interatomiques r_e, des énergies de liaison E_l, des moments de spin M_s, du potentiel d'ionisation IP, de l'affinité électronique EA ainsi que les symétries des groupes ponctuels S_{gp} des agrégats Ni_2, N_2 et NiN, les plus stables. Pour comparaison, les résultats expérimentaux (quand ils existent) de ces propriétés sont indiqués entre parenthèses. A titre indicatif, nous montrons sur la figure 3.7, l'évolution de l'énergie totale en fonction de la distance interatomique des dimères Ni_2 N_2 et NiN.

Dimère	$\mathbf{r}_e$(Å)	$\mathbf{E}_l$(eV)	$\mathbf{M}_s$ (μ_B)	**IP** (eV)	**EA** (eV)	$\mathbf{S}_{gp}$
N_2	1.13	9.79	0	15.26	1.97	$C_{\infty v}$
Exp.	(1.10)^a	(9.76)^c		(15.58)^e	(-)	-
Ni_2	2.16	2.28*	2	7.44	0.75	$C_{\infty v}$
Exp.	(2.15-2.20)^b	(2.07)^d		(7.65)^f	(0.93)^h	-
NiN	1.62	3.41	3	9.30	1.53	$C_{\infty v}$
Exp	(-)	(-)		(-)	(-)	(-)

* Les valeurs calculées par d'autres auteurs [81, 83, 88, 91, 102, 103, 110] varient entre 1.86 et 6.30 eV.

^{a} [104], ^{b} [105–107], ^{c} [104], ^{d} [105], ^{e} [108], ^{f} [97], ^{h} [111]

TAB. 3.4 – Distance interatomique (r_e), énergie de liaison (E_l), moment magnétique total (M_s), potentiel d'ionisation adiabatique (IP), affinité électronique (EA) ainsi que la symétrie des groupes ponctuels (S_{gp}) des dimères N_2, Ni_2 et NiN. Pour comparaison, les valeurs expérimentales (Exp.) disponibles sont également indiquées.

Pour le dimère Ni_2, la structure de symétrie $C_{\infty v}$ et de moment total $2\mu_B$ a été trouvée plus stable de 0.010 eV que la configuration $D_{\infty h}$ de même moment $2\mu_B$. Elle est également plus stable de 0.341 eV que la configuration de symétrie $D_{\infty h}$, mais de moment magnétique total nul. Les distances interatomiques de ces trois isomères sont respectivement de 2.13, 2.16 et 2.16 Å. La distance calculée (2.13 Å) correspondant à l'état fondamental est très proche des valeurs expérimentales qui varient entre 2.15 et 2.20 Å [105–107]. Il en va de même pour les valeurs calculées de IP (7.44 eV) et de EA (0.75) qui s'accordent bien avec les mesures expérimentales respectives 7.65 et 0.93 eV (Tab. 3.4). Par contre, l'énergie de liaison calculée (2.28 eV) est plus grande que la valeur mesurée (2.07 eV). Il n'en demeure pas moins que le résultat de notre calcul entre dans la fourchette des valeurs (1.80 - 6.30 eV) calculées avec d'autres méthodes [81, 83, 88, 91, 93, 102, 103, 110].

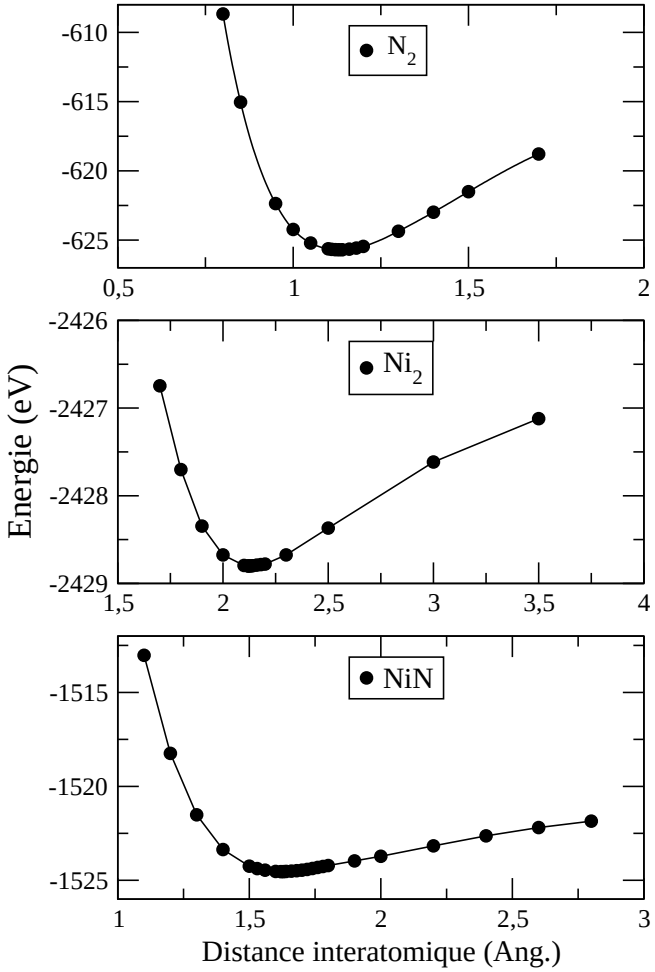

FIG. 3.7 – Variation de l'énergie totale (eV) des dimères N_2, Ni_2 et NiN en fonction de leurs distances interatomiques (Å).

Pour la molécule d'azote N_2, la configuration de symétrie $C_{\infty v}$ de distance interatomique 1.13 Å est plus stable de 0.046 eV que la configuration de symétrie $D_{\infty h}$ de distance 1.14 Å. Pour ce dimère, nous constatons également un bon accord entre les valeurs calculées de r_e=1.13 Å, E_l=9.79 eV, IP=15.26 eV et les valeurs mesurées 1.10 Å, 9.76 eV, 15.58 eV (TAB.3.4).

Adsorption de la molécule d'azote sur le dimère Ni_2 : Dans cette partie test, nous avons également effectué des calculs d'adsorption d'une molécule d'azote sur le dimère Ni_2, en comparaison avec d'autres calculs publiés par ailleurs [101]. Dans ce cas, il y a trois positions possible de N_2 par rapport au dimère Ni_2 : la position *on-top* (O), la position pontée ou *bridge* (B) et transversale (T) (FIG.3.8). L'adsorption en position O a été trouvée plus table que les adsorptions en position B et T de 0.47 et 0.88 eV respectivement. Les résultats des calculs des distances et des énergies relatives pour les trois positions O, B et T sont portés sur la figure (FIG.3.8), en comparaison avec les calculs *ab initio* de la référence [101], effectués dans le cadre de l'approximation LDA. Dans cette référence les adsorptions T et O sont énergétiquement dégénérées. Enfin, si l'on tient compte des petites différences entre les deux calculs, liées essentiellement aux approximations GGA et LDA utilisées dans l'un et l'autre, les résultats sont tout à faits comparables.

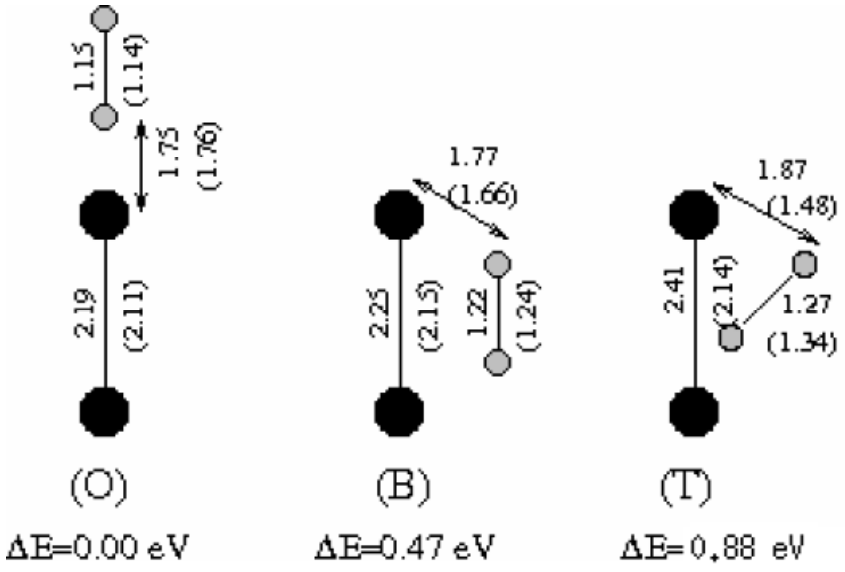

FIG. 3.8 – Paramètres géométriques en Å et énergies relatives ΔE pour les adsorptions en positions (O), (B) et (T) d'une molécule N_2 sur un dimère Ni_2. Les résultats entre parenthèses sont ceux des calculs *ab initio* de la référence [101]

.

3.4 Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des agrégats $\mathbf{Ni_n(n = 3 - 11)}$

3.4.1 Etude structurale

Les structures stables des isomères Ni_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 concernant les agrégats purs de nickel mais dont les résultats ne sont pas toujours en accord. Assez souvent, ces configurations géométriques de départ sont d'abord relaxées avec différentes symétries des groupes ponctuels et sans fixation du spin total. Les structures obtenues, sont ensuite injectées comme nouvelles solutions de départ avec différents états de spin possibles. Dans le cas où les solutions sont énergétiquement dégénérées, nous diminuons la tolérance sur les forces interatomiques jusqu'à 10^{-5} eV/Å

Les structures géométriques des différents isomères, calculées pour chaque taille n sont regroupées sur la figure (3.9) avec leurs symétries et leurs énergies relatives. Ces structures seront représentées dans les paragraphes suivants avec plus de détails en y ajoutant les longueurs de liaison et les moments magnétiques totaux.

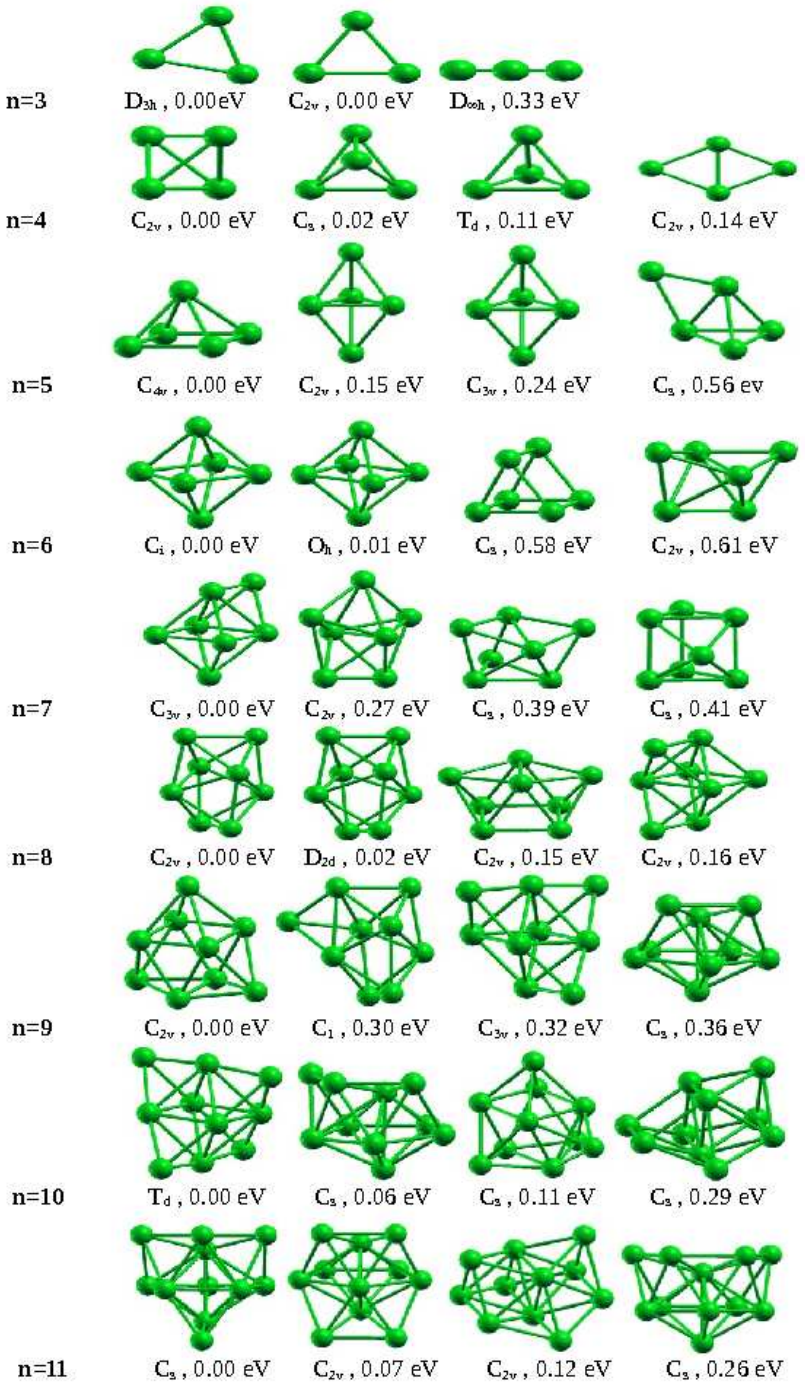

FIG. 3.9 – Structures géométriques des agrégats Ni_n, n=1-11, avec la symétrie du groupe ponctuel, et leurs énergies relatives.

Ni$_3$ (FIG. 3.10) : les configurations géométriques triangulaire équilatérale, de symétrie D$_3h$ et triangulaire isocèle, de symétrie C$_{2v}$ sont quasiment dégénérées (Δ E=0.001 eV). L'arrangement linéaire de symétrie D$_{\infty h}$ a une énergie supérieure de 0.13 eV par rapport aux deux premiers isomères.

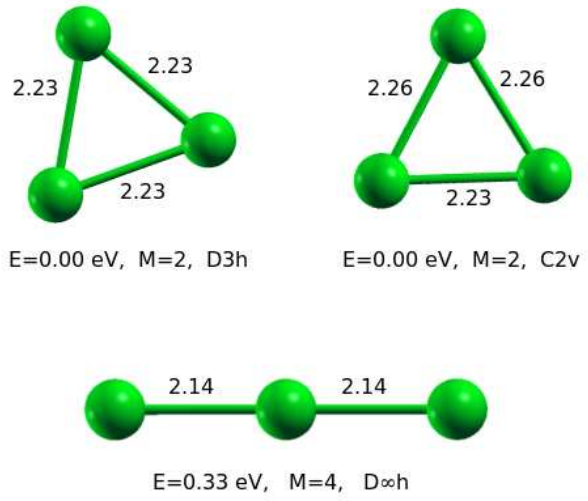

FIG. 3.10 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni$_3$.

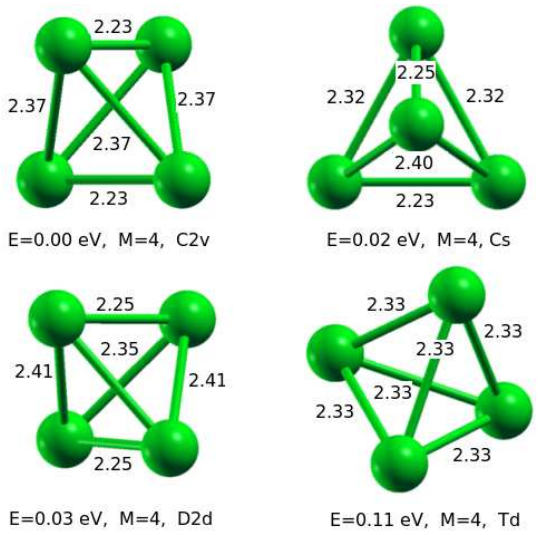

FIG. 3.11 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupes ponctuels de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni$_4$.

Ni$_4$ (FIG. 3.11) : la structure pyramidale à base triangulaire et de symétrie C$_{2v}$ est relativement plus stable que les autres structures pyramidales de symétries C$_s$, D$_{2d}$ et T$_d$ avec des énergies relatives de 0.02, 0.03 et 0.11 eV respectivement. Les structures planes non représentées ici (carré, losange, ...) sont relativement très hautes en énergie.

Ni$_5$ (FIG. 3.12) : pour cet agrégat, la pyramide à base carrée de symétrie C_{4v} est relativement plus stable que les deux bipyramides trigonales de symétries C_{2v} et D_{3h} ainsi que le tétraèdre ponté de symétrie C_s. Leurs énergies relatives sont respectivement de 0.15, 0.24 et 0.51 eV. De même pour cette taille, les géométries planes sont nettement défavorisées.

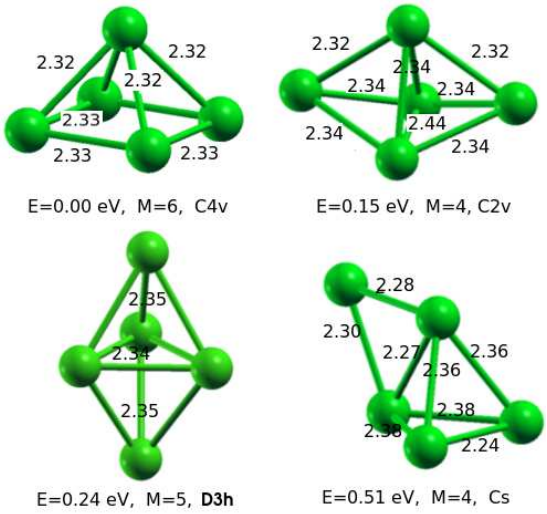

FIG. 3.12 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_5.

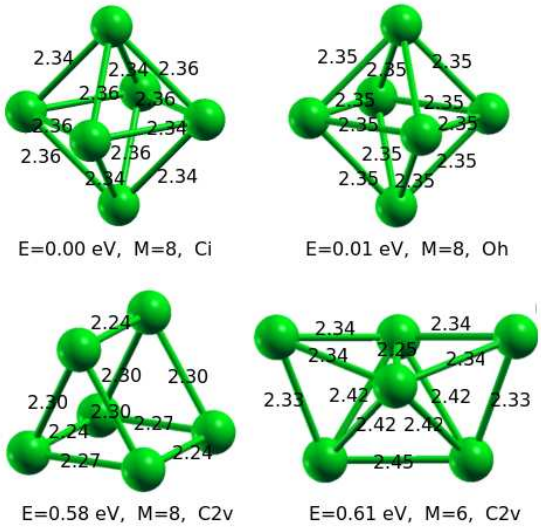

FIG. 3.13 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_6.

Ni$_6$ (FIG. 3.13) : l'état fondamental a été trouvé quasiment dégénéré pour les deux configurations octaèdriques de symétries C_i et O_h ($\Delta E = 0.009$ eV). Ces deux géométries sont plus stables que le prisme à base trigonale et le tétraèdre bi-chapeauté de mêmes symétries C_{2v}, de 0.58 eV et 0.61 eV respectivement.

Ni$_7$ (FIG. 3.14) : dans ce cas, l'octaèdre mono-chapeauté de symétrie C_{3v} est la structure géométrique la plus stable. Le deuxième isomère est une bipyramide pentagonale de symétrie C_{2v} avec une plus grande énergie (0.27 eV). Les troisième et quatrième isomères consistent, pour le premier en un tétraèdre tri-chapeauté de symétrie C_s et pour le deuxième en un prisme à base trigonale chapeauté de même symétrie C_s. Leurs énergies respectives de 0.39 eV et de 0.41 eV sont au dessus de celle de l'octaèdre mono-chapeauté, le plus stable.

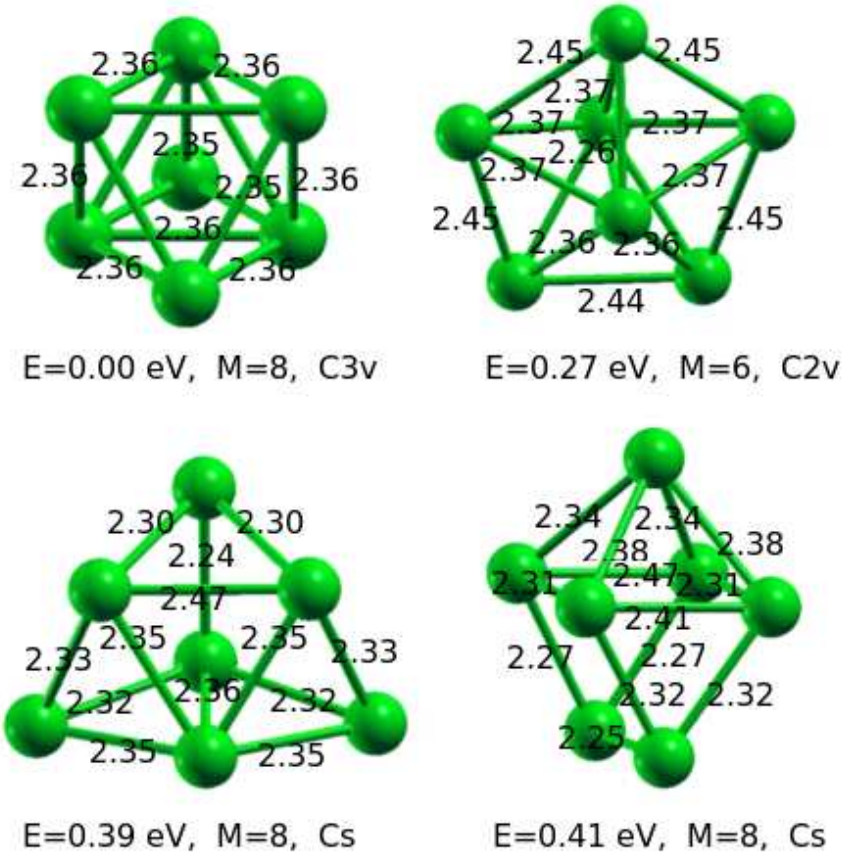

FIG. 3.14 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques quatres premiers des isomères Ni_7.

Ni$_8$ (FIG. 3.15) : cet agrégat a été trouvé plus stable dans une configuration "bidisphenoïde" de symétrie C_{2v}. Elle correspond à une bipyramide à base tétragonale chapeautée par deux atomes sur des sites creux adjacents et situés de part et d'autre de la base. La liaison entre les deux atomes de la base, communs aux deux faces chapeautées est rompue, contrairement aux deux atomes chapeautant les deux faces. Le deuxième isomère le plus stable est de même configuration "bidisphenoïde", mais de symétrie D_{2d}. Il se situe à une énergie de 0.02 eV. Les 3ème et 4ème isomères à 0.15 eV et 0.16 eV sont respectivement, un prisme bi-chapeauté à base trigonale et un biprisme de même symétrie C_{2v}.

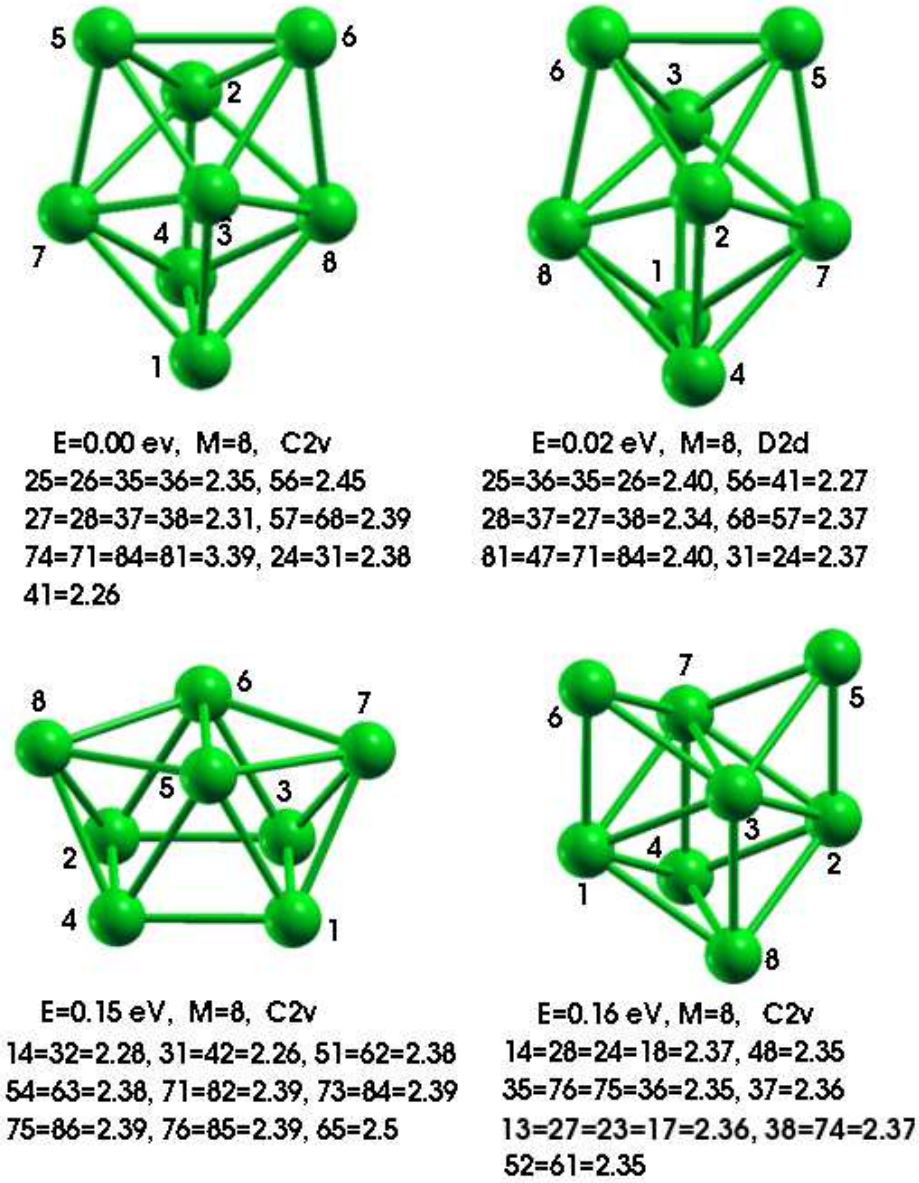

FIG. 3.15 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b) et groupe ponctuel de symétrie des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_8. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}.

Ni$_9$ (FIG. 3.16) : sa structure correspond à un prisme à base trigonale tri-chapeauté de symétrie C_{2v}. Le deuxième isomère qui est une bipyramide pentagonale bi-chapeautée de symétrie C_s, se situe à une énergie de 0.36 eV. Les troisième et quatrième isomères sont deux octaèdres tri-chapeautés de symétries C_1 et C_{3v} dont les énergies se situent respectivement à 0.30 eV et 0.32 eV.

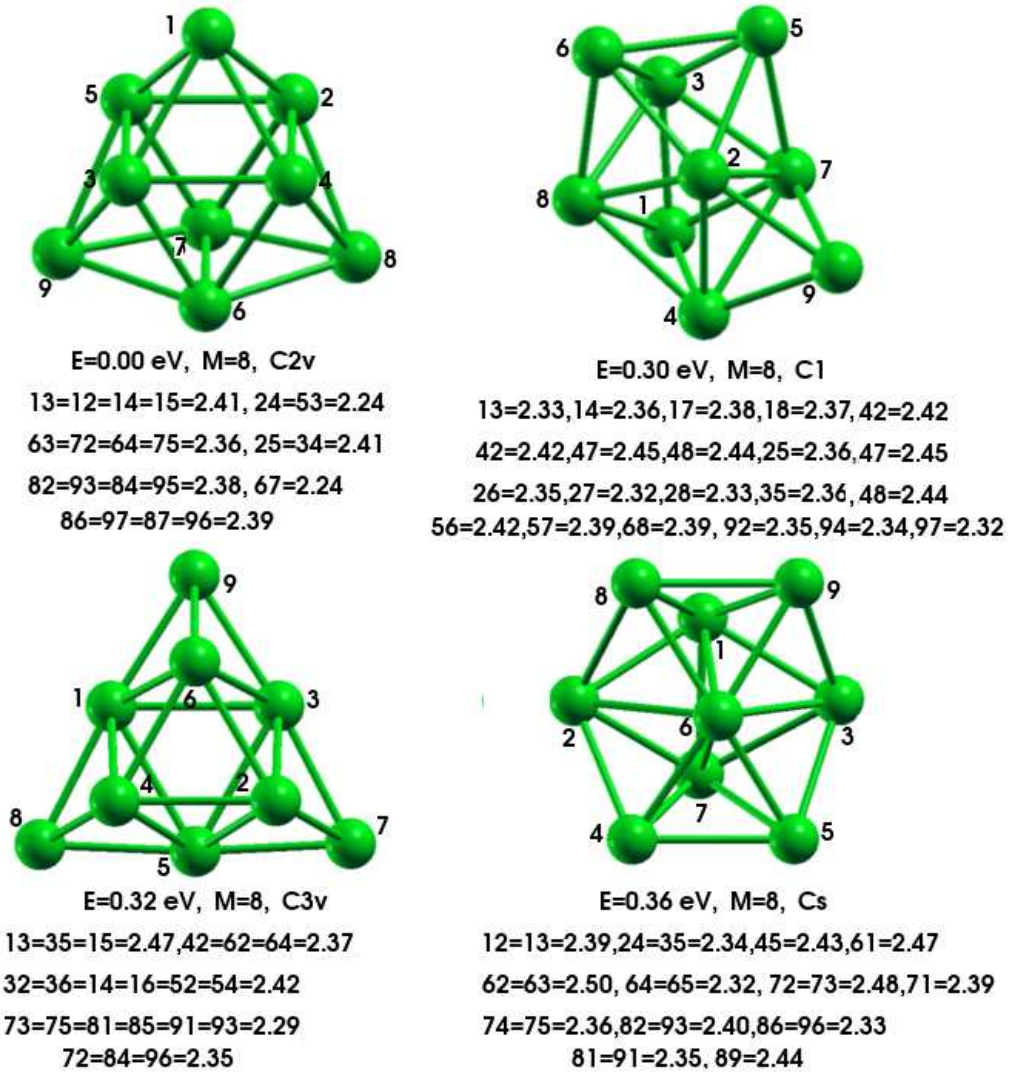

FIG. 3.16 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b) et groupe ponctuel de symétrie des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni_9. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}.

Ni$_{10}$ (FIG. 3.17) : cet agrégat a été trouvé plus stable dans une structure géométrique octaédrique quadri-chapeautée de symétrie T$_d$. La stucture du deuxième isomère consiste en une bipyramide pentagonale tri-chapeautée de symétrie C$_s$; son énergie se situe à 0.06 eV. Les 3ème et 4ème isomères avec des énergies relatives de 0.11 et 0.29 eV sont, respectivement un prisme à base trigonale quadri-chapeauté et un octaèdre quadri-chapeauté de même symétrie C$_s$.

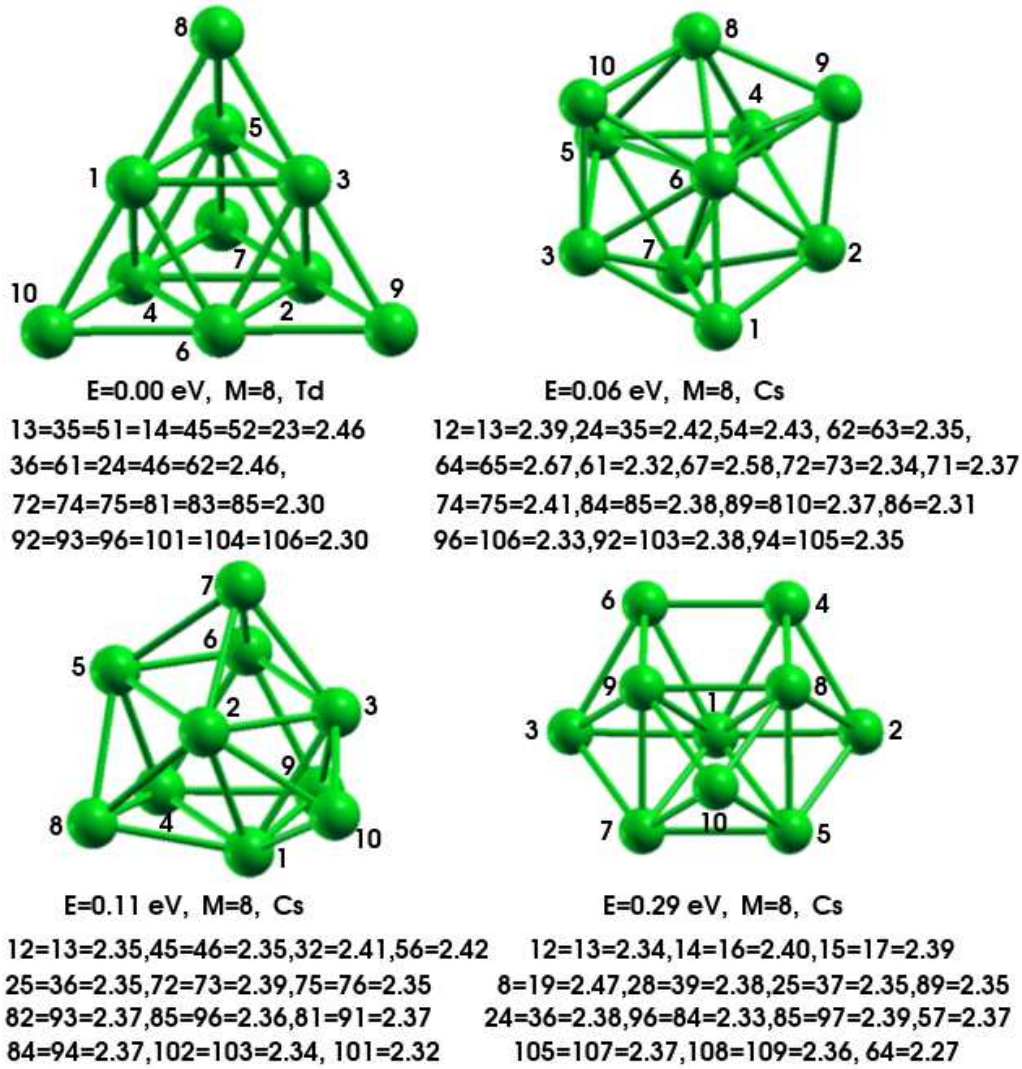

FIG. 3.17 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b) et groupe ponctuel de symétrie des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni$_{10}$. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}.

Ni$_{11}$ (FIG. 3.18) : la structure la plus stable pour cet agrégat est une bipyramide pentagonale quadri-chapeautée de symétrie C$_s$. Le deuxième isomère qui est une bipyramide pentagonale quadri-chapeautée de symétrie C$_{2v}$, se situe à une énergie de 0.07 eV. Le 3ème isomère se situe à une énergie de 0.12 eV et possède une symétrie C$_{2v}$. Il est est composée de deux octaèdres accollés par une face et bi-chapeautés sur les quatre faces adjacentes. Le 4ème isomère se présente sous forme d'une bipyramide pentagonale quadri-chapeautée de symétrie C_s. Son énergie se situe à 0.26 eV.

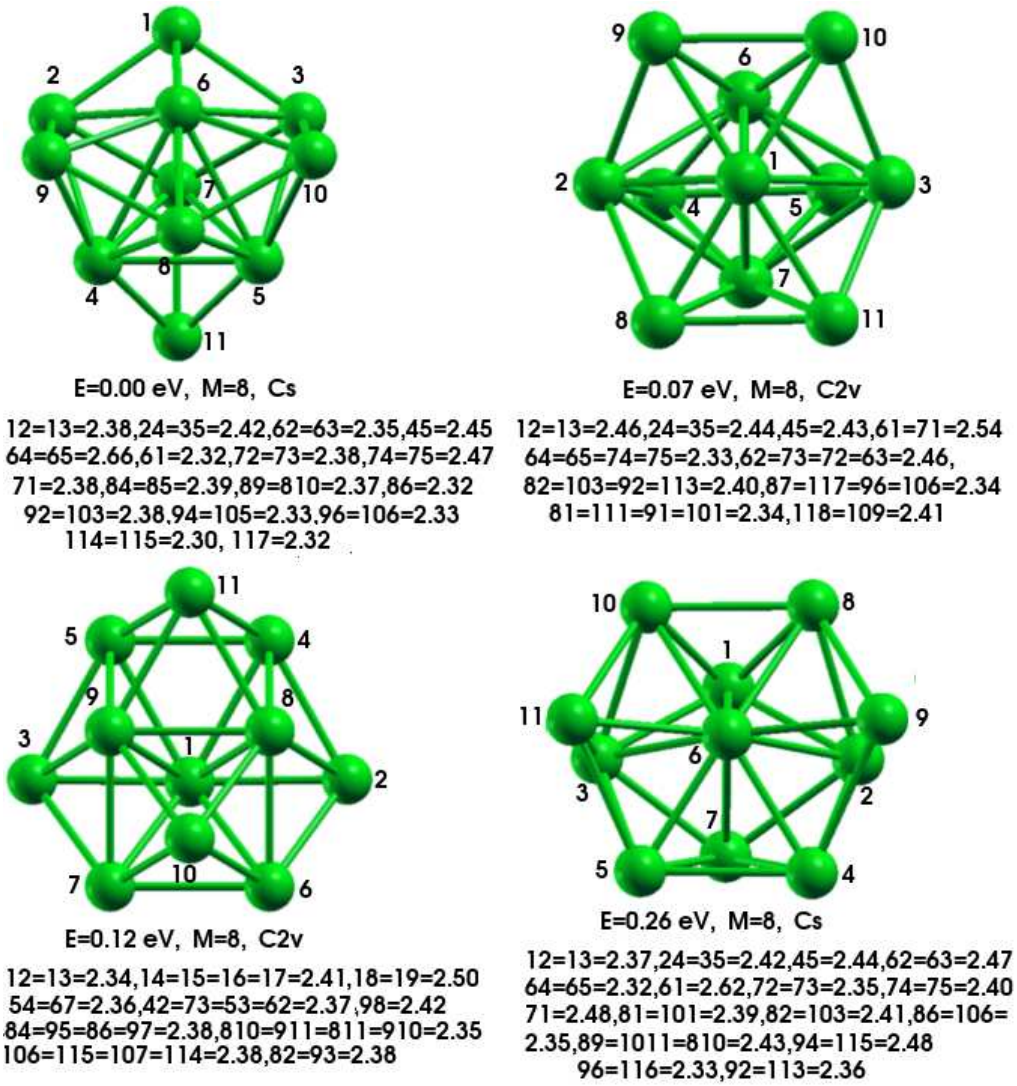

FIG. 3.18 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b) et groupe ponctuel de symétrie des structures géométriques des quatres premiers isomères Ni$_{11}$. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}.

Nous avons rassemblé dans le tableau (TAB. 3.5), les groupes ponctuels de symétrie des structures les plus stables calculées pour ces agrégats en comparaison avec celles obtenues par différents calculs théoriques (*ab initio* ou non) ainsi que que celles suggérées par l'expérience. Les symétries indiquées entre parenthèses dans les calculs présents et dans les calculs de la référence [77] sont celles des deuxièmes isomères. Nous signalons que les calculs de la référence [77] ont été effectués récemment (2011) avec le code VASP, en prenant en compte le couplage spin-orbite. Il faut aussi noter que les symétries reportées

sont celles des groupes ponctuels en tenant compte des orientations de spin.

Comme on peut le constater, il est très difficile de tirer une conclusion claire quant à la symétrie la plus stable. Il n'en demeure pas moins qu'il y-a un consensus entre nos résultats et ceux de la référence [77] vue les dégénérescences entre les premiers et les seconds isomères.

Ref.	Method	Ni_3	Ni_4	Ni_5	Ni_6	Ni_7	Ni_8	Ni_9	Ni_{10}
Travail présent	AI(GGA)	$D_{3h}(C_{2v})$	$C_{2v}(D_{2d})$	C_{4v}	$C_i(O_h)$	C_{3v}	$C_{2v}(D_{2d})$	C_{2v}	T_d
[2]	EXP	D_{3h}	-	D_{3h}	O_h	C_{3v}	D_{2d}	D_{3h}	C_{3v}
[94]	EMT	-	T_d	D_{3h}	O_h	D_{5h}	D_{2d}	D_{3h}	C_{3v}
[112]	nG	D_{3h}	T_d	D_{3h}	O_h	D_{5h}	D_{2d}	C_{2v}	C_{3v}
[92]	TB-MD	D_{3h}	D_{4h}	T_d	D_{4h}	D_{5h}	C_{2h}	C_s	T_d
[93]	AI(LDA)	C_{2v}	D_{2d}/D_{4h}	D_{3h}	D_{4h}	-	O_h	-	-
[91]	TB-MD	D_{3h}	D_{4h}	T_d	D_{4h}	D_{5h}	C_{2h}	C_s	
[88]	AI(GGA +LDA)	D_{3h}	C_{2v}	C_{2v}	-	-	-	-	-
[90]	FS	D_{3h}	T_d	D_{3h}	O_h	D_{5h}	D_{2d}	C_{2v}	C_{3v}
[86]	SC	D_{3h}	T_d	D_{3h}	O_h	D_{5h}	D_{24}		
[85]	AI(GGA)	D_{3h}	$D_{2d}(\sim T_d)$	C_{4v}	$C_i(O_h)$	-	T_d	-	-
[83]	EAM	D_{3h}	T_d	D_{3h}	O_h	D_{5h}	D_{2d}	C_{2v}	C_{3v}
[81][1]	AI(GGA)	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	D_{4h}	-	-	-	-
[77]	PAW(GGA)	$C_{2v}(D_{3h})$	$C_{2v}(C_{2v})$	$C_{2v}(C_{2v})$	$D_{4h}(C_s)$	-	-	-	-

TAB. 3.5 – Groupes ponctuels de symétries des agrégats Ni_n, n=1-10 obtenus à partir de différents calculs [77, 83, 85, 86, 88, 90–94, 112] ou suggérées par l'expérience [2]. Les notations AI, EMT, nG, TB-MD, FS, SC, EAM, PAW, EXP indiquent respectivement le type de calcul effectué : *ab initio*, théorie du champ effectif, dynamique moléculaire avec un potentiel de Gupta, dynamique moléculaire en liaisons fortes, dynamique moléculaire avec un potentiel Finnis-Sinclair, dynamique moléculaire avec un potentiel Sutton-Chen, méthode de l'atome intégré ou enterré, ondes planes augmentées et expériences.

Chapitre 4

Etude des agrégats mixtes $\mathbf{Ni_nN}$ $(\mathbf{n = 1 - 10})$

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la structure électronique et magnétique des agrégats de nickel dopés par un seul atome d'azote. On commencera par leur étude structurale dans laquelle nous allons déterminer puis caractériser les différents isomères par leurs énergies, leurs géométries, leurs symétries et leurs moments de spin. Nous discuterons également de l'évolution des distances moyennes Ni-Ni en fonction de leurs tailles n. Puis, nous passerons à l'analyse détaillée de l'effet de l'adsorption d'un atome d'azote 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 nickel pur pour lesquels il existe un certain nombre de données expérimentales. Nous discuterons notamment leur énergie de liaison, leurs stabilités relatives à travers le calcul de la différence d'énergie d'ordre 2, leurs énergies de fragmentation selon deux canaux de dissociations impliquant soit un atome de nickel soit l'atome d'azote. Nous verrons également comment varient le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique et la dureté en fonction de la taille de ces agrégats. Pour le magnétisme, en plus de l'évolution des moments magnétiques en fonction de la taille, nous analyserons le comportement des gaps de spin et les possibles applications en spintronique.

4.1 Etude structurale

Les géométries des agrégats Ni_nN, n=1-10 sont obtenues à partir des différents isomères calculées pour les agrégats de nickel pur, en considérant les différents sites possibles d'adsorption de l'atome d'azote. Ces géométries sont ensuite relaxées, avec la même procédure que celle utilisée pour les agrégats hôtes de nickel. Les structures géométriques obtenues avec leurs symétries et leurs énergies relatives sont représentées sur la figure 4.1. Pour comparaison, nous avons également ajouté en première colonne, les géométries les plus stables calculées pour les agrégats de Ni 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.

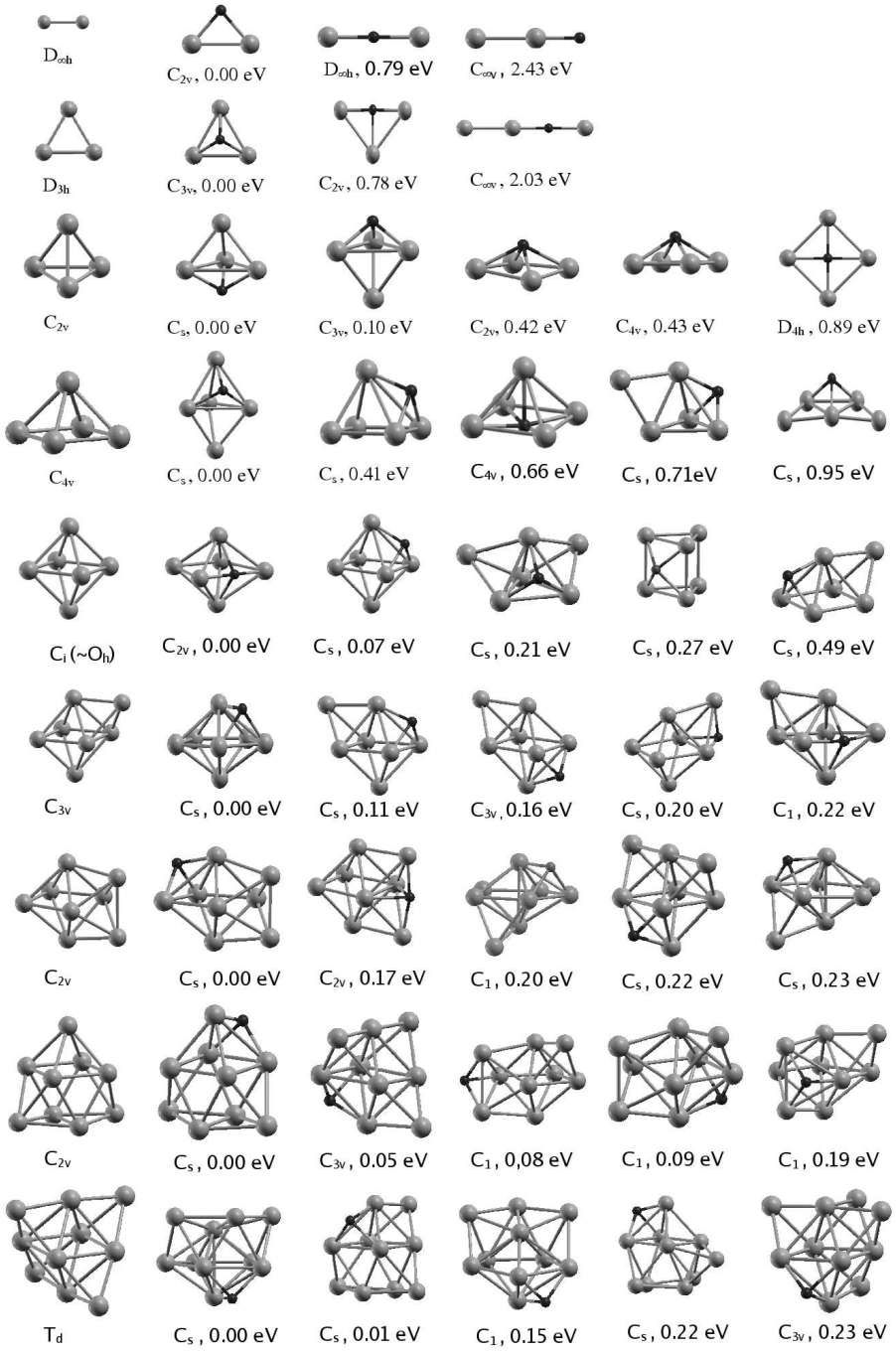

FIG. 4.1 – Structures géométriques fondamentale et les symétries des groupes ponctuels correspondant aux agrégats de nickel Ni_n (1ère colonne). Les structures de la deuxième colonne correspondent aux états de bases des agrégats Ni_nN, n=2-10 avec leurs symétries et le reste sont leurs isomères. Les atomes de nickel sont représentés par des sphères grises et celui de l'azote par des sphères plus petites, de couleur noires.

4.1.1 Résultats et discussions

Ni_2N (FIG. 4.2) : sa configuration atomique la plus stable est un triangle isocèle de symétrie C_{2v} et de longueurs de liaisons Ni-Ni et Ni-N de 2.25 et 1.73 Å respectivement. Les deux isomères de structures linéaires Ni-N-Ni et Ni-Ni-N et de symétries respectives $D_{\infty h}$ et $C_{\infty v}$ ont des énergies supérieures de 0.79 et 2.43 eV respectivement. Nous rappelons que l'agrégat Ni_3 pur a une structure triangulaire mais de symétrie D_{3h} et où la longueur de liaison Ni-Ni est de 2.23 Å. C'est à dire qu'une substitution d'un atome de Ni par N pour former l'agrégat Ni_2N fait augmenter la liaison Ni-Ni de 0.02 Å. Par contre la liaison Ni-Ni de l'agrégat hôte Ni_2 augmente de 0.12 Å lors de l'adsorption de l'azote.

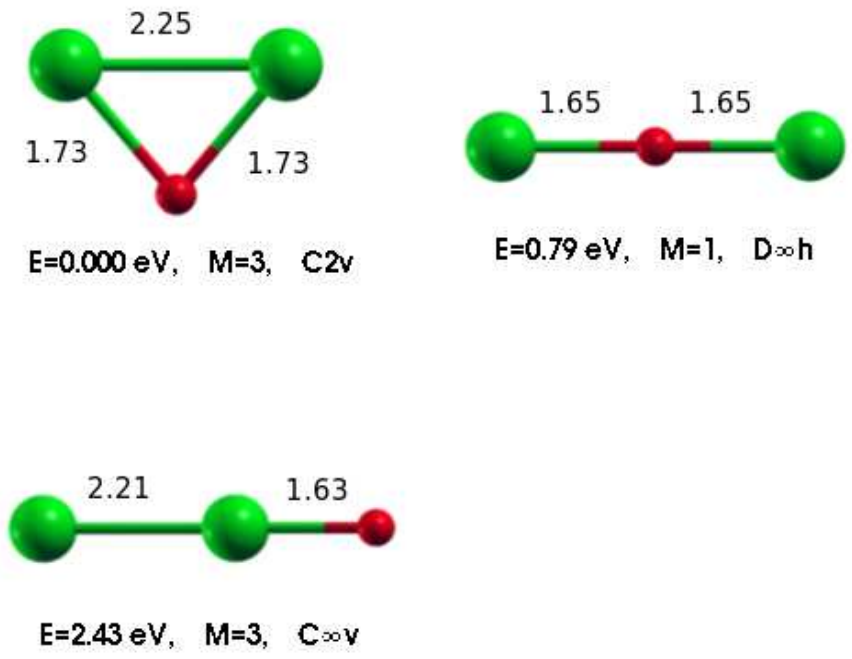

FIG. 4.2 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des trois premiers isomères Ni_2N.

Ni_3N (FIG. 4.3) : cet agrégat est plus stable dans une structure tétraédrique régulière 3D, de symétrie C_{3v} avec des longueurs de liaisons Ni-Ni et Ni-N de 2.32 et 1.80 Å respectivement. L'atome N occupe le site (creux) situé sur l'axe de rotation d'ordre trois du groupe ponctuel de symétrie D_3h de l'agrégat hôte Ni_3 (FIG. 3.10). Il forme ainsi trois liaisons Ni-N identiques de telle sorte que la symétrie de l'agrégat hôte soit conservée, avec de faibles relaxations des distances inter-atomiques Ni-Ni (0.09 Å). Les deux autres structures plane de symétrie C_{2v} et linéaire de symétrie $C_{\infty v}$ sont énergétiquement moins stables ; leurs énergies relatives étant de 0.78 eV et 2.03 eV respectivement. Elles ont été obtenues à partir, respectivement, du premier et du second isomère Ni_3 où l'atome d'azote est adsorbé en position pontée.

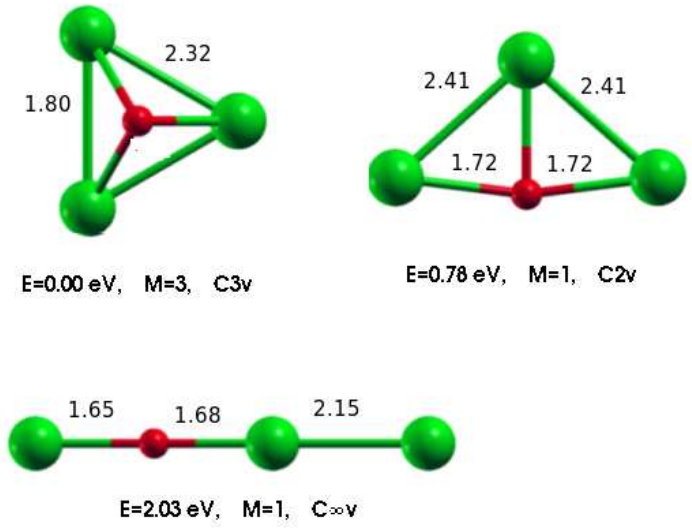

FIG. 4.3 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des trois premiers isomères Ni_3N.

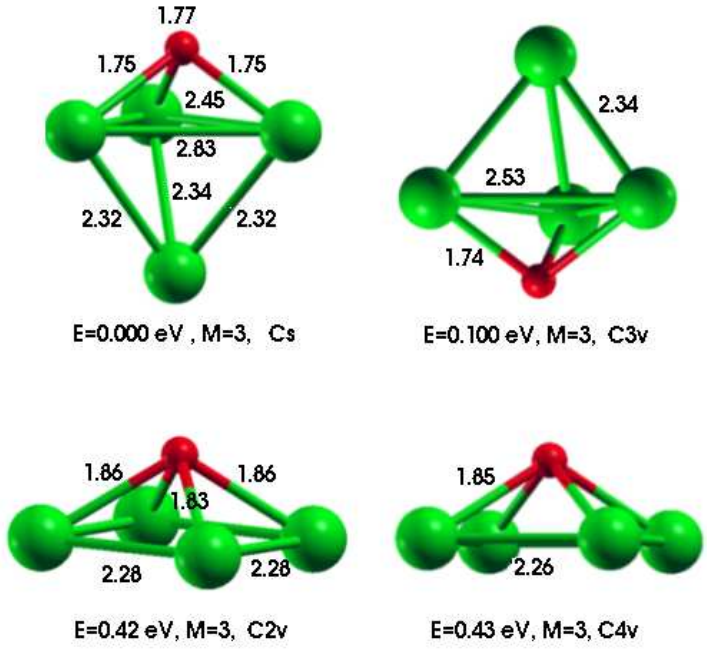

FIG. 4.4 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Ni_4N.

Ni_4N (FIG. 4.4) : cet agrégat a été trouvé le plus stable dans la structure pyramidale trigonale chapeautée de symétrie C_s où N occupe l'un des quatre sites (creux) équivalents, situés dans les deux plans de symétrie du groupe ponctuel C_{2v} de l'agrégat hôte Ni_4 (FIG. 3.11), en établissant le maximum de liaisons (3) avec Ni. Dans ce cas, l'adsorption de N abaisse la symétrie de l'agrégat hôte tout en préservant sa structure pyramidale, mais

en induisant une augmentation de la distance moyenne Ni-Ni, comme indiquée sur la figure (4.11). Le second plus stable isomère (à 0.10 eV) est également une bipyramide trigonale mais de symétrie C_{3v}. Il a été obtenu par l'adsorption de l'atome N sur un des 4 sites (creux) équivalents formés par les 4 faces triangulaires de la structure pyramidale du 4ème isomère Ni_4 (FIG. 3.11). Les troisième et quatrième isomères dont les énergies sont quasiment dégénérées (à 0.42 et 0.43 eV) ont une structure papillon de symétrie C_{2v} et pyramidale à base carrée de symétrie C_{4v} respectivement.

Ni_5N (FIG. 4.5) : la bipyramide à base trigonale, chapeautée, de symétrie C_s est la plus stable pour cet agrégat. Elle a été obtenue en plaçant initialement l'atome d'azote dans le plan de symétrie vertical (ne contenant pas la base de la bipyramide trigonale) de l'agrégat hôte Ni_5, de symétrie C_{2v}. L'atome N est alors adsorbé sur l'un des deux sites (creux) équivalents, situés dans ce plan de symétrie, pour établir 3 liaisons avec Ni. Cet agrégat se singularise par rapport aux précédents (n = 2-4), par une adsorption de N sur le deuxième isomère, ici Ni_5 (FiG. 3.12), au lieu du premier. Là aussi, le processus d'adsorption donne lieu à un abaissement de de symétrie de l'agrégat hôte tout en préservant sa structure

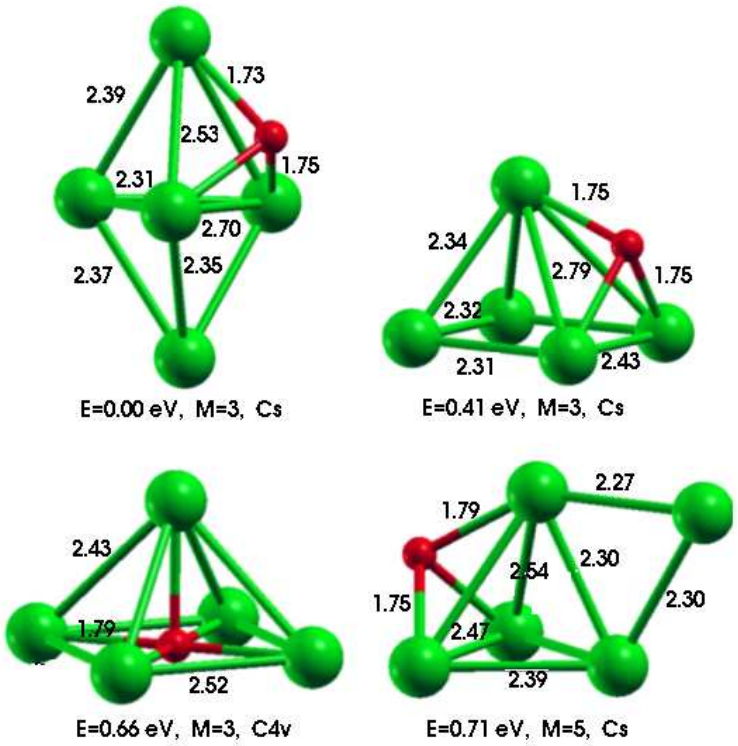

FIG. 4.5 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Ni_5N.

bipyramide trigonale initiale mais avec des relaxations locales notables (voir la distance moyenne Ni-Ni correspondante sur la figure 4.11). Le deuxième isomère de symétrie C_s et d'énergie 0.41 eV plus grande, est obtenu par l'adsorption de N sur l'une des 4 faces triangulaires de la pyramide Ni_5 à base carrée (premier isomère, FIG. 3.12). L'adsorption de N sur la base carrée de la pyramide Ni_5 donne lieu à un troisième isomère de symétrie C_{4v} mais relativement instable de 0.66 eV par rapport à la configuration de base. Le quatrième isomère, encore moins stable (à 0.71 eV), correspond à un agrégat Ni_4 hôte

de type tétraèdrique où le 5ème atome de Ni se met en position pontée alors que N est adsorbé sur une face triangulaire de manière à établir trois liaisons avec des atomes Ni.

Ni$_6$N (FIG. 4.6) : la bipyramide pentagonale de symétrie C_{2v}, où l'atome d'azote occupe un des 5 sites de l'anneau formant la base de la structure, a été trouvée comme étant l'état de base. Elle a été obtenue par l'adsorption initiale de N sur l'une des quatre positions pontées du ring formant la base de la bipyramide tétragonale de symétrie C_i (O_h) de l'agrégat hôte Ni_6. Là aussi, l'adsorption de N abaisse la symétrie tout en préservant la structure initiale de l'agrégat hôte (voir FIG. 3.13), mais elle induit des distorsions notables du côté où l'azote établit ses liaisons (4) avec les atomes Ni (voir la distance moyenne Ni-Ni correspondante sur la figure 4.11). Il faut noter que c'est le seul cas où N n'est pas adsorbé en position creux de façon à établir 3 liaisons (lorsqu'un tel site existe). Le deuxième isomère de symétrie C_s et dont l'agrégat hôte (deuxième isomère Ni_6) présente un tel site (face triangulaire) n'est qu'à 0.07 eV seulement. Les deux autres isomères représentées ici sont relativement instables, à 0.21 et 0.27 eV et et dont les structures consistent en une pyramide Ni_4 chapeautée par Ni et N et un prisme à base trigonale chapeauté par N de symétries C_s et C_{2v} respectivement.

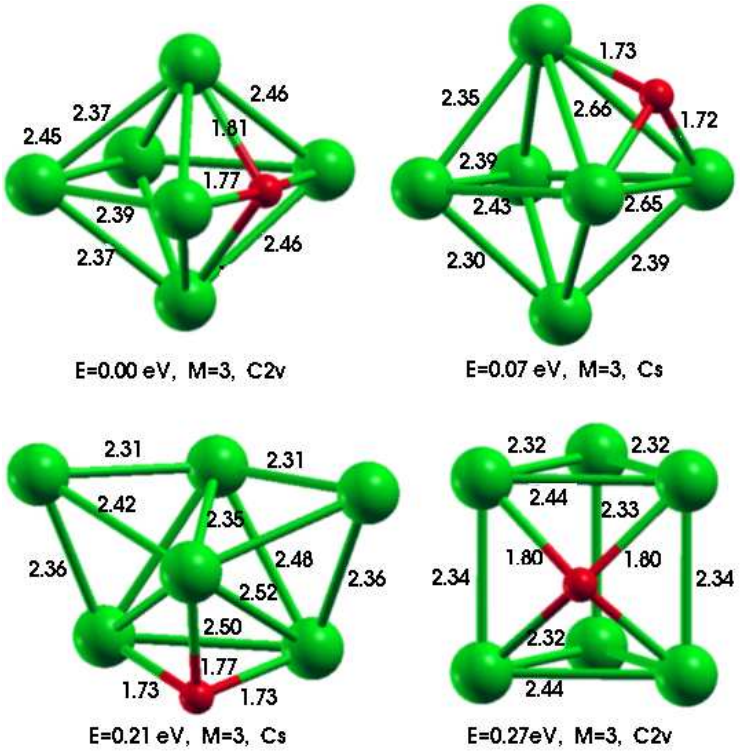

FIG. 4.6 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie et longueurs des liaisons (Å) des structures géométriques des quatre premiers isomères Ni_6N.

Ni$_7$N (FIG. 4.7) : la géométrie la plus stable est une bipyramide pentagonale de symétrie C_s. Pour cet agrégat l'adsorption de l'azote à lieu, comme pour l'agrégat Ni_5N, sur le deuxième isomère Ni_7 (voir FIG. 3.14). L'atome N est adsorbé sur l'un (celui qui est situé dans le plan de symétrie, vertical) des cinq sites (creux) disponibles de la structure bipyramide pentagonale de symétrie C_{2v} de l'agrégat hôte Ni_7, de façon à établir 3 liaisons

avec Ni comme c'est le cas pour tous les agrégats précédents, excepté Ni_6N. Là aussi, l'adsorption de N abaisse la symétrie tout en préservant la structure initiale de l'agrégat hôte qui ne subit que de faibles relaxations locales (voir la distance moyenne Ni-Ni correspondante sur la figure 4.11).
Les trois isomères suivants, représentés ici, respectivement à 0.11,0.16 et 0.20 eV sont des bipyramides à bases tétragonales bi-chapeautées (par Ni et N) de symétries C_s, C_{3v} et C_s respectivement. Ils sont tous obtenus à partir du 1ire isomère hôte Ni_7 (voir FIG. 3.14) où l'atome N est adsorbé sur différents sites (creux). Le quatrième isomère, avec une énergie relativement plus haute de 0.22 eV, consiste en la structure bipyramide pentagonale chapeautée par Ni, où l'atome d'azote occupe un des 5 sites de l'anneau formant la base de la structure dont la symétrie est C_1. Cette structure a été, elle aussi, obtenue à partir de celle du 1ire isomère hôte Ni_7 où l'atome N est adsorbé sur l'une des quatre positions pontées du ring formant sa base tétragonale.

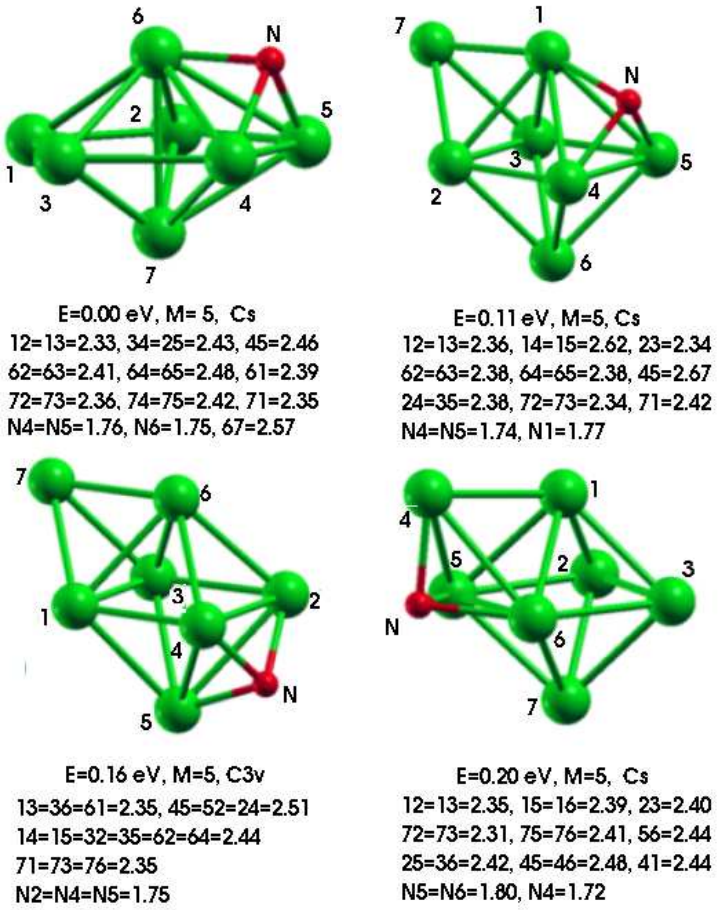

FIG. 4.7 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie des quatre premiers isomères Ni_7N. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}.

Ni_8N (FIG. 4.8) : il a été trouvé plus stable dans une configuration "bidisphenoide" chapeautée, de symétrie C_s. L'atome d'azote est adsorbé sur l'un des 4 sites (creux) équivalents (situés 2 à 2 dans les plans de symétrie, verticaux) de l'agrégat hôte Ni_8 (FIG.3.15), de symétrie C_{2v}. Ici aussi, l'adsorption de l'atome N abaisse la symétrie tout en préservant

la structure de l'agrégat hôte en n'induisant, cependant, que de faibles relaxations locales (voir la distance moyenne Ni-Ni correspondante sur la figure 4.11).
Le deuxième plus proche isomère de symétrie C_{2v} se situe à une énergie de 0.17 eV. Il consiste en un arrangement de type "octahedron" bi-chapeauté Ni_8, où l'atome N est adsorbé en position tétraédrique formée par les deux atomes Ni chapeautant l'octa dre et deux atomes Ni de la base. Les 3ème et 5ème isomères à 0.20 et 0.23 eV sont des bipyramides à bases pentagonales chapeautées par Ni et par N adsorbé sur des sites creux, mais avec des symétries cristallographiques différentes, C_1 et C_s respectivement. Quant à la géométrie du 4ème isomère dont l'énergie se situe à 0.22 eV, elle consiste en une bipyramide tétragonale tri-chapeautée, par Ni (2 sites creux) et par N adsorbé sur un site creux, de telle sorte que sa symétrie soit C_s.

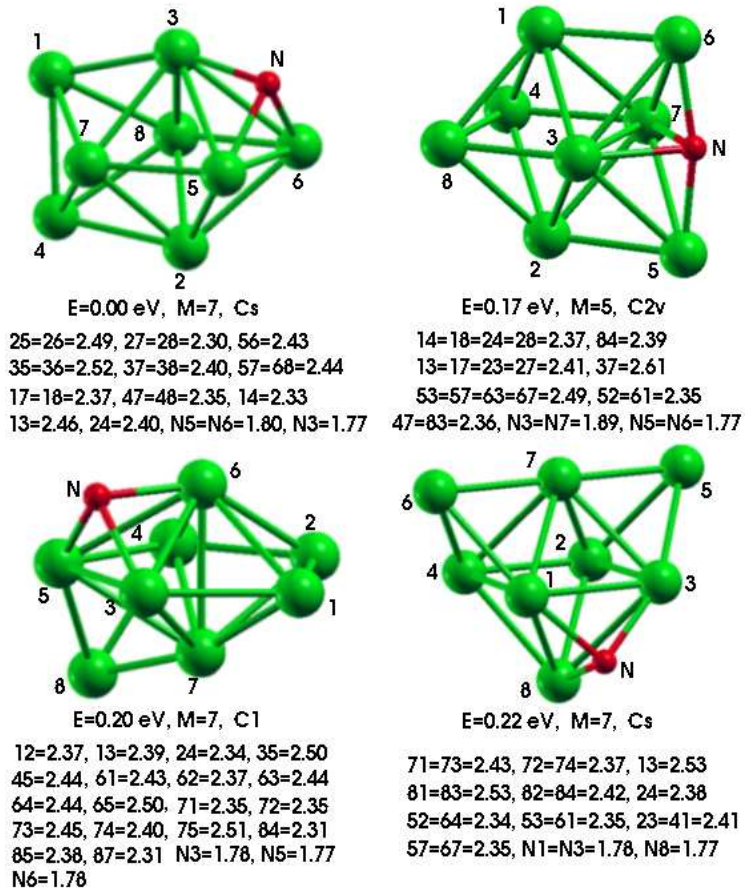

FIG. 4.8 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie des quatre premiers isomères Ni_8N. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}.

Ni_9N (FIG. 4.9) : sa structure correspond à un prisme à base trigonale quadri-chapeauté de symétrie C_s. Elle a été obtenue à partir de l'arrangement Ni_9 hôte de symétrie C_{2v} (voir FIG. 3.16)) où l'adsorption de N se fait sur l'un des deux sites (creux) équivalents de l'agrégat Ni pur. Ces sites sont situés dans le plan de symétrie (vertical) contenant un atome Ni chapeautant et formés par les 4 atomes Ni qui composent la face du prisme qui est perpendiculaire au plan de symétrie. Là aussi, l'atome N est adsorbé en établissant 3 liaisons avec Ni, de telle façon que la symétrie soit abaissée tout en préservant la structure

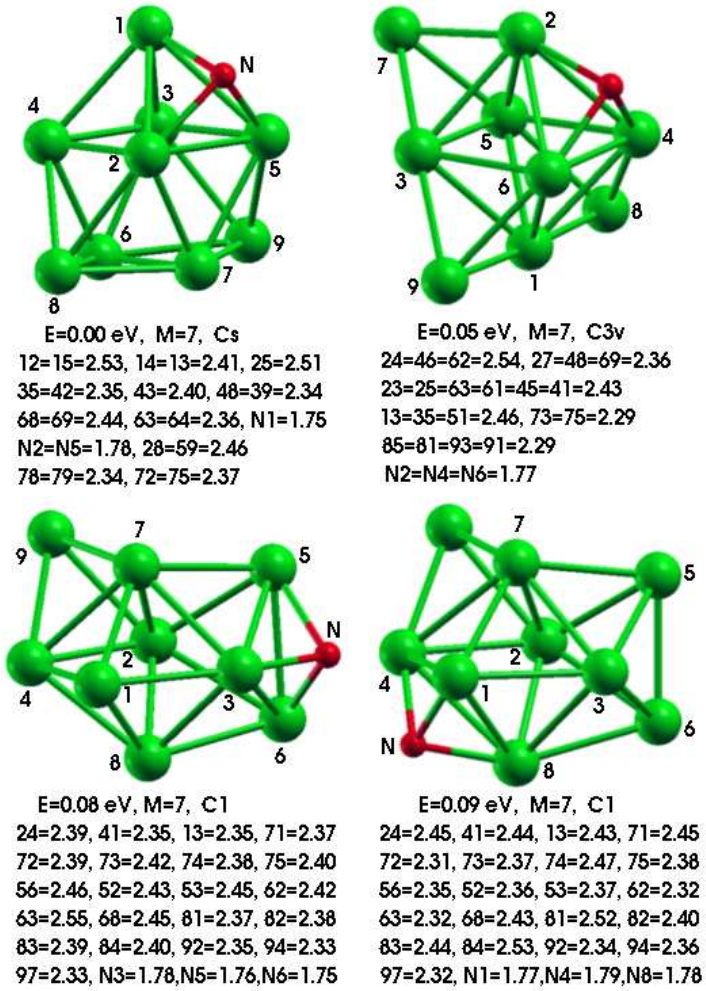

FIG. 4.9 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie des quatre premiers isomères Ni_9N. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}.

initiale de l'agrégat Ni_9 hôte en n'induisant, là encore, que de faibles relaxations locales (voir la distance moyenne Ni-Ni correspondante sur la figure (FIG.4.11)).
Le deuxième plus proche isomère Ni_9N, se situe à une énergie de 0.05 eV. Il consiste en un arrangement de type "octahedron" tri-chapeauté Ni_9, où l'atome N est adsorbé sur un site creux de telle sorte que la symétrie de sa structure résultante soit C_{3v}. Cet isomère Ni_9N est obtenu à partir du 3ème isomère hôte Ni_9 où l'azote est placé sur l'un des deux sites (creux) situés sur l'axe de rotation d'ordre 3 (voir FiG. 3.16). Les deux isomères suivants (3ème, 4ème), de mêmes symétries C_1, se situent à des énergies de 0.08, 0.09. Leurs structures consistent en des configurations Ni_8 "bidisphinoïdes" chapeautées par Ni situé sur le même site (creux) et par N adsorbé sur différents sites (creux). Il sont tous obtenus à partir du 2ème isomère hôte Ni9 (FiG. 3.16) où l'atome N est placé en différents sites (creux).

$Ni_{10}N$ (FIG. 4.10) : la géométrie la plus stable est une bipyramide pentagonale de symétrie C_s. Pour cet agrégat l'adsorption de l'azote à lieu, comme pour les agrégats Ni_5N et Ni_7N, sur le deuxième isomère pur Ni_{10} dont la structure est une une bipyramide pentagonale de symétrie C_s (FIG.3.17). L'atome N est absorbé sur le seul site creux (situé dans le

plan de symétrie vertical) disponible dans la structure de l'agrégat hôte Ni_{10}, qui préserve sa symétrie C_s. Là aussi, la géométrie est préservée et ne subit que de faibles relaxations (FIG. 4.11). Il faut noter également que cet agrégat est le seul, après l'agrégat Ni_3N, pour lequel l'adsoption de l'azote préserve la géométrie et la symétrie de l'agrégat hôte.
Le deuxième isomère le plus stable (à 0.01 eV) se présente sous la forme d'un prisme à base trigonale de symétrie C_s chapeauté par 4 atomes Ni et par N adsorbé sur un site creux triangulaire. Les 3ème, 4ème isomères à 0.15, 0.22 eV consistent en une bipyramide a base pentagonale chapeautée par 3 atomes Ni, et un prisme à base trigonale chapeauté par par 4 atomes Ni, de symétrie respectives C_1 et C_s.

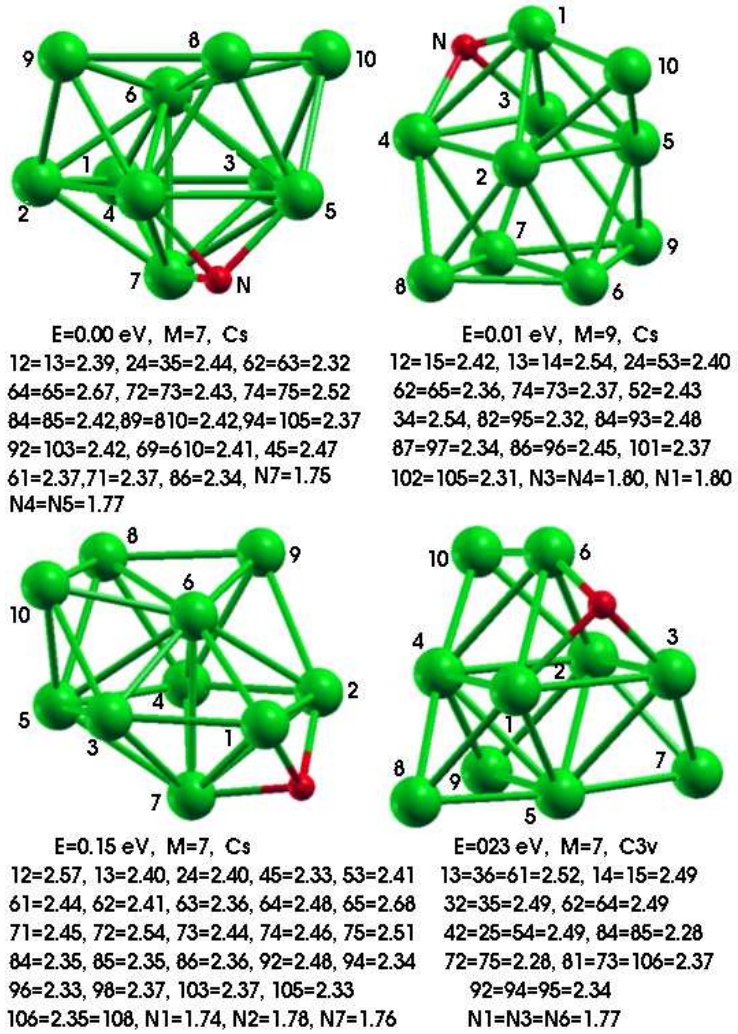

FIG. 4.10 – Energie relative E (eV), moment magnétique total M (μ_b), groupe ponctuel de symétrie des quatre premiers isomères $Ni_{10}N$. Les longueurs de liaisons r_{ij} (Å), entre deux atomes i et j sont notées par ij=r_{ij}.

4.1.2 Conclusion sur l'étude structurale

En résumé des propriétés structurales, nous pouvons dire que contrairement à l'adsorption d'une molécule diatomique d'azote N_2 par les agrégats de Ni et dont les calculs ont été publiés par ailleurs [101] (voir discussion dans le chapitre trois), l'adsorption

d'un seul atome d'azote, considéré ici, induit des relaxations notables dans les structures des agrégats purs de Ni de taille allant jusqu'à 6 et abaisse leurs symétries, excepté Ni_3 pour lequel la structure et la symétrie sont préservées. Pour les agrégats purs de taille supérieure à 6 l'adsorption de N, abaisse aussi leurs symétries, mais elle n'induit que de faibles relaxations dans leurs structures. Comme on peut le voir sur la figure (4.11), cette adsorption tend à augmenter la distance moyenne Ni-Ni dans les agrégats dopés. On remarque également (Fig. 4.11) une croissance rapide des distances moyenne Ni-Ni jusqu'à n=4 dans les agrégats Ni_n suivie d'une faible croissance quasi-linéaire variant entre 2.3 et 2.4 Å pour les tailles plus grandes. La situation est quelque peut modifiée dans les agrégats dopés Ni_nN où la distance moyenne entre les atomes de nickel oscille entre n=2 et n=6 pour se stabiliser autour de 2.41 Å pour les autres agrégats.

L'atome N a tendance à s'adsorber sur des sites creux triangulaires excepté pour Ni_6N, où il adsorbé sur l'une des quatre positions pontées du ring formant la base de la bipyramide tétragonale de l'agrégat hôte Ni_6. Il faut noter aussi que, pour les agrégats Ni_5N, Ni_7N et $Ni_{10}N$, l'adsorption de l'azote est plus stable sur les deuxièmes isomères des agrégats hôtes correspondant.

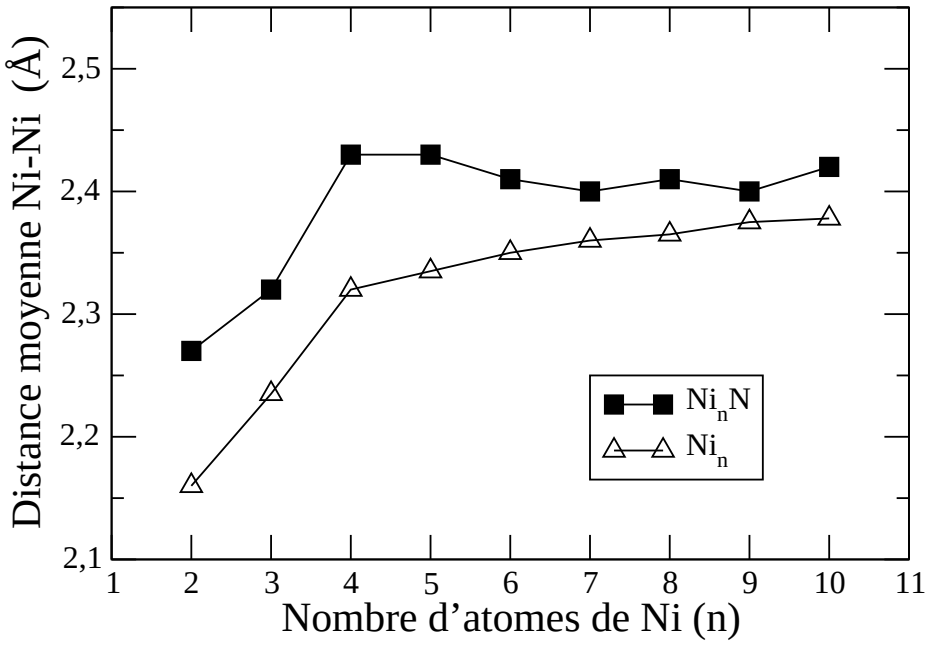

FIG. 4.11 – Variations des moyennes Ni-Ni dans les agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de leurs tailles n=1-10.

4.2 Propriétés électroniques et magnétiques

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

4.2.1 Energie de liaison

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

par

$$E_l(Ni_nN) = [-E(Ni_nN) + nE(Ni) + E(N)]/(n+1). \tag{4.1}$$

Elle est donnée sur la figure 4.12 pour les deux types d'agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction du nombre (n) d'atomes de nickel. La figure 4.12 montre un accroissement monotone de E_l avec la taille n pour les deux types d'agrégats. De plus l'énergie de liaison des agrégats dopés avec N est plus grande que celle des agrégats de nickel pur indiquant que l'adsorption de l'azote augmente plutôt la stabilité des agrégats dopés. On remarque également que E_l des agrégats Ni_nN (Ni_n) croît rapidement jusqu'à n=3 (n=6) puis augmente plus lentement pour des tailles plus grandes. La nette augmentation de E_l des agrégats dopés jusqu'à Ni_3N, reflète la tendance de l'azote à former trois liaisons avec les atomes de l'agrégat hôte (voir la discussion sur les propriétés structurales de cet agrégat). On remarque également une tendance des énergies de liaison des deux types d'agrégats à converger vers une même valeur en fonction de la taille n. Ceci s'explique simplement par le fait que l'effet de l'atome d'azote est, en quelque sorte, atténué par l'augmentation du nombre d'atomes de Ni. C'est à dire que l'effet de N, sous forme de relaxation notamment, sera de plus en plus localisé autour du site d'adsorption dans les agrégats de grande taille (voir les discussions concernant les structures géométriques des agrégats Ni_8N, Ni_9N et $Ni_{10}N$). Enfin, il faut noter que le comportement général de l'énergie de liaison en fonction de la taille n des agrégats libres de nickel est en bon accord avec les résultats des autres calculs effectués par ailleurs [81, 110].

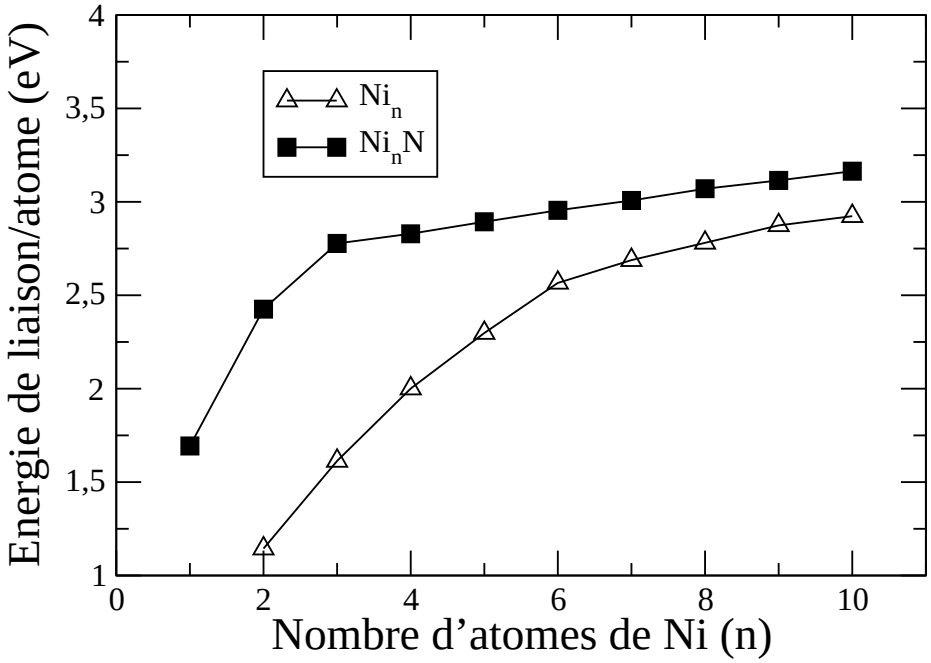

FIG. 4.12 – Variation de l'énergie de liaison par atome des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10.

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

Cette quantité détermine la stabilité d'un agrégat de taille n donnée par rapport à ses voisins de tailles $n-1$ et $n+1$. Elle est définie par

$$\Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n). \tag{4.2}$$

Elle est représentée sur la figure 4.13 pour les deux type d'agrégats Ni_nN et Ni_n, (n=1-10). Pour les agrégats dopés, on observe un pic remarquable pour n=3 indiquant une grande stabilité de l'agrégat Ni_3N dans lequel l'atome d'azote établit le maximum de liaisons (trois) avec les atomes de nickel. Ce qui n'est pas possible dans Ni_2N où l'adsorption de N se fait en position pontée, alors que dans Ni_4N la présence du quatrième atome de Ni tend plutôt à affaiblir les liaisons Ni-N. De faibles oscillations de ΔE_2 apparaissent pour n >4 avec l'apparition d'un petit pic de stabilité pour n=8, qui d'ailleurs va se manifester dans l'énergie de fragmentation, du potentiel d'ionisation et de la dureté de l'agrégat Ni_8N (voir les paragraphes suivants).

Pour les agrégats purs Ni_n, ΔE_2(n) présente un petit pic à n=4, et deux pics relativement importants pour n=6 et n=9 indiquant leur relative stabilité. Nous rappelons que la géométrie la plus stable de l'agrégat Ni_6N correspond à une structure compacte octaédrique (FIG. 4.6)) alors que Ni_9 se présente sous forme d'un prisme trigonale trois fois chapeauté relativement compacte également (FIG. 4.9)

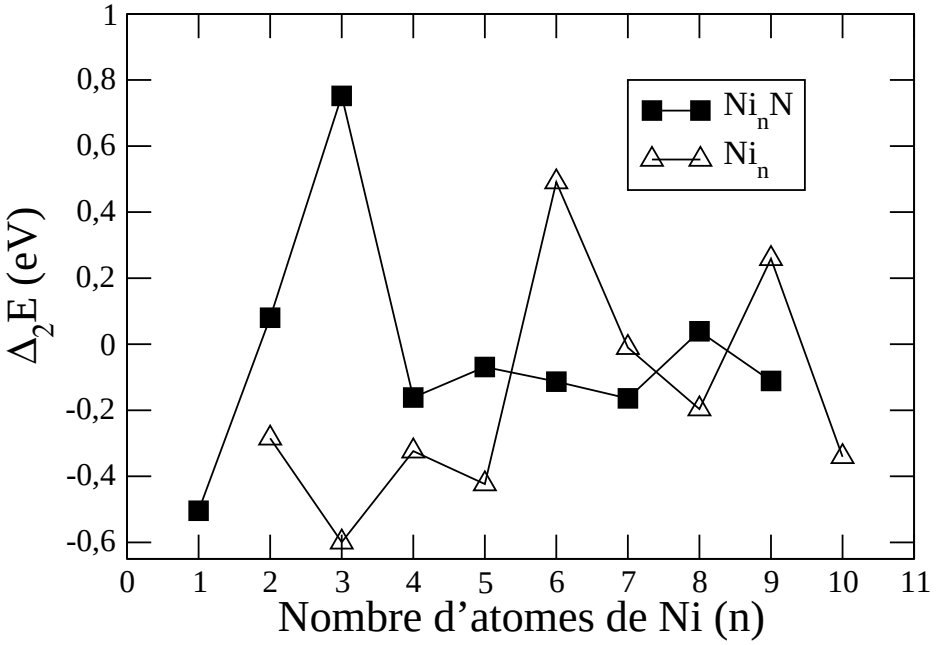

FIG. 4.13 – Différence d'énergie d'ordre 2 (ΔE_2) des agrégats Ni_nN et Ni_n, en fonction de la taille n=1-10.

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 Ni et pour l'autre, l'atome N dans la formation des agrégats dopés Ni_nN. Ces énergies représentées sur la figure 4.14 sont données par les relations suivantes

$$\Delta_N[Ni_nN] = E[Ni_n] + E[N] - E[Ni_nN], \tag{4.3}$$

$$\Delta_{Ni}[Ni_nN] = E[Ni_{n-1}N] + E[Ni] - E[Ni_nN]. \tag{4.4}$$

On peut voir (Fig. 4.14) que Δ_N est nettement supérieur à Δ_{Ni} pour toutes les tailles n considérées. Par conséquent, extraire un atome N d'un agrégat Ni_nN requiert plus d'énergie que d'extraire l'atome Ni le moins lié. Autrement dit, il est plus facile de dissocier un atome Ni qu'un atome N d'un agrégat Ni_nN ; ou encore, la liaison Ni-N est en général plus forte que la liaison Ni-Ni. Nous constatons également un grand pic dans l'énergie de dissociation d'un atome N de l'agrégat Ni_3N, en accord avec sa grande stabilité calculée à partir de $\Delta_2 E(n)$ (Fig. 4.13). Ceci confirme bien la forte liaison Ni-N dans cet agrégat. Un autre point concerne la relative instabilité de l'agrégat Ni_4N lors de la dissociation d'un atome de Ni, puisque l'énergie correspondante est la plus faible. Ceci peut s'expliquer par l'évolution de la longueur de liaison Ni-Ni(N) dans les agrégats Ni_nN avec n=1-5. La distance moyenne Ni-Ni augmente de 6% quand on passe de Ni_3N à Ni_4N puis décroît de 2% lorsqu'on passe de Ni_4N à Ni_5N (Fig. 4.11). C'est à dire que les atomes de Ni sont moins liés dans Ni_4N que dans ses voisins immédiats (n=3 et n=5).

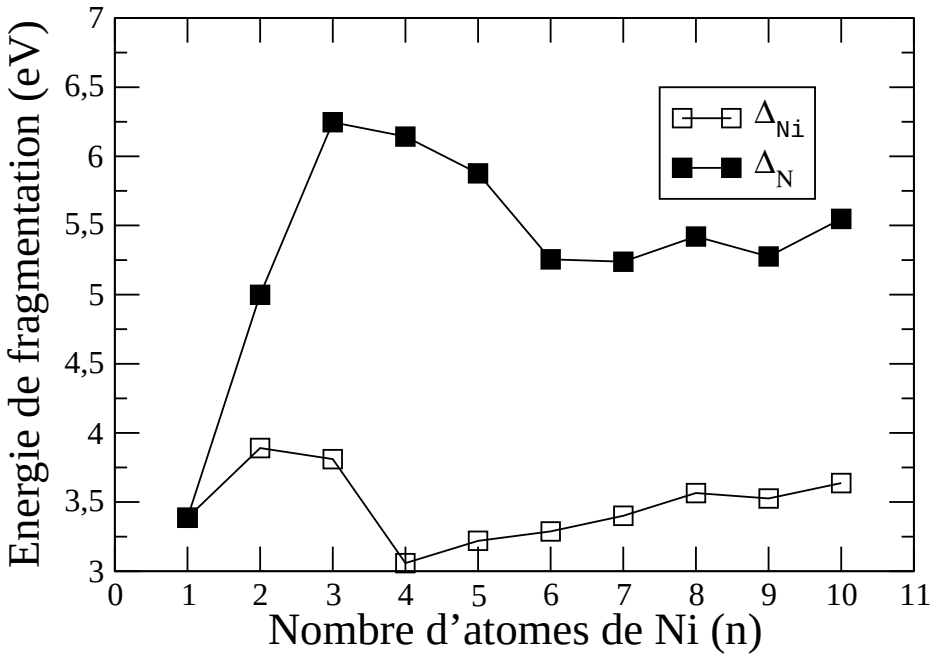

FIG. 4.14 – Energies de fragmentation Δ_{Ni} et Δ_N dans l'agrégat Ni_nN en fonction de la taille n=1-10.

4.2.4 Potentiel d'ionisation adiabatique

Le potentiel d'ionisation adiabatique (PIA) est donné par la différence des énergies totales des agrégats optimisés à l'état neutre et à l'état cationique. Il est représenté sur la figure 4.15 pour les agrégats dopés Ni_nN et purs Ni_n. Pour comparaison, nous avons également ajouté les valeurs expérimentales [113] mesurées pour les agrégats purs Ni_n. Il faut savoir que le PIA est mesuré expérimentalement par spectroscopie photo-électronique. On peut voir sur la figure 4.15 que les résultats de calculs de PIA pour les agrégats purs Ni_n sont en assez bon accord avec ceux des expériences. On trouve néanmoins des écarts de l'ordre de 6% pour les agrégats Ni_1, Ni_5 et Ni_7, mais ces résultats approchent mieux l'expérience que ceux calculés par ailleurs [99, 110, 114–116, 118, 122–124]. Cela donne plus

de crédit à la justesse des structures géométriques optimisées pour Ni_n. Il n'existe malheureusement pas de données expérimentales pour les agrégats Ni_nN pour comparaison, mais en vue des résultats obtenus pour les agrégats purs, on peut supposer la validité des calculs pour les agrégats dopés. En revanche, on peut tirer quelques conclusions ou tendances concernant le comportement de PIA avec la taille n, en le comparant avec celui des agrégats purs. Sur la figure 4.15, on note un accroissement général du potentiel d'ionisation avec le dopage (exception pour n=6), en accord avec l'augmentation de l'énergie de liaison (Fig. 4.12) des agrégats dopés par rapport aux systèmes purs. De plus, PIA décroît plutôt d'une façon monotone en fonction du nombre n d'atomes de nickel dans Ni_nN, comparé aux agrégats purs de Ni.

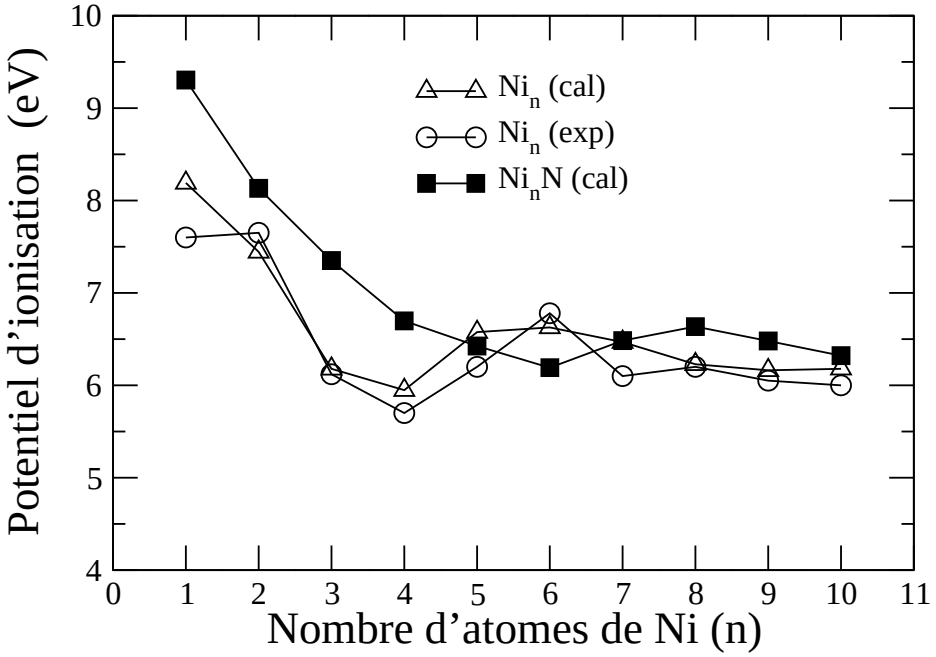

FIG. 4.15 – Potentiels d'ionisation des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10

Spin	Atome	Charge totale/atome	Charge par orbitale		
			$4s$	$3d$	$4p_{pol}$
↑	Ni	16.497*	1.530*	14.262*	0.705*
			$2s$	$2p$	$3d_{pol}$
↑	N	2.503*	0.804*	1.688*	0.011*
	Q_{tot}=	19.000*			
			$4s$	$3d$	$4p_{pol}$
↓	Ni	13.623	1.227	11.970	0.426
			$2s$	$2p$	$3d_{pol}$
↓	N	2.377	0.796	1.566	0.015
	Q_{tot}=	16.000			

TAB. 4.1 – Analyse des populations de Mulliken de l'agrégat neutre Ni_3N. Les flèches (↑) et (↓) indiquent la direction de la polarisation du spin. L'indice pol se réfère aux orbitales de polarisation.

Une analyse des populations de Mulliken dans les agrégats neutres et chargés positivement permet de déterminer le caractère orbital, le spin de l'électron éjecté lors du processus d'ionisation. En faisant cela pour l'agrégat le plus stable Ni_3N (Fig. 4.13), nous avons trouvé que l'électron est du type s émanant de la bande de Ni polarisée minoritairement en spin (TAB. 4.1, 4.2). Pour des agrégats de plus grande taille on pourrait s'attendre à une situation fort différente à cause du phénomène d'hybridation $s-d$ plus important. Cependant, un calcul analogue pour l'agrégat $Ni_{10}N$ dont le potentiel d'ionisation tend à se stabiliser avec n, donne lieu au même type d'électron éjecté (Nis) mais de spin majoritaire.

Spin	Atome	Charge totale/atome	Charge par orbitale		
			$4s$	$3d$	$4p_{pol}$
$\uparrow$	Ni	15.510^*	1.116^*	13.947^*	0.447^*
			$2s$	$2p$	$3d_{pol}$
$\uparrow$	N	2.490^*	0.816^*	1.657^*	0.017^*
	$Q_{tot} =$	18.000^*			
			$4s$	$3d$	$4p_{pol}$
$\downarrow$	Ni	13.644	1.059	12.222	0.363
			$2s$	$2p$	$3d_{pol}$
$\downarrow$	N	2.356	0.810	1.530	0.016
	$Q_{tot} =$	16.000			

TAB. 4.2 – Analyse des populations de Mulliken de l'agrégat ionisé Ni_3N^+. Les flèches ($\uparrow$) et ($\downarrow$) indiquent la direction de la polarisation du spin. L'indice pol se réfère aux orbitales de polarisation.

4.2.5 Affinité électronique adiabatique (AEA)

Elle est obtenue en calculant la différence entre les énergies totales des agrégats optimisés dans leurs états neutre et anionique. Comme pour l'énergie potentielle, nous avons également calculé l'affinité électronique verticale (AEV) où l'anion est supposée avoir la géométrie du neutre. Les résultats de calcul de AEA et AEV sont très peu différents ce qui laisse supposer que le changement de structure induit par l'ionisation est négligeable. La figure 4.16 donne l'évolution de AEA avec la taille n pour les deux types d'agrégats (Ni_nN et Ni_n). Les résultats de calculs de AEA pour les agrégats de nickel pur sont, en général, en bon accord avec ceux des expériences [109], exceptés pour n=1, 6 et 10 pour lesquels les écarts sont de l'ordre de 0.33 eV. L'affinité électronique des agrégats purs croît presque linéairement avec leur taille, alors que pour certains agrégats dopés (Ni_3N) et à un degré moindre Ni_8N, on constate une légère baisse par rapport à leurs voisins immédiats. Ceci est corrélé avec leurs relative stabilités observés dans le calcul de la différence d'énergie d'ordre 2 (FIG. 4.13).

4.2.6 Dureté des agrégats

Elle est définie comme la différence entre l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation (Fig. 4.17). Au vu des résultats de calcul de AEA et PIA, la dureté présente deux

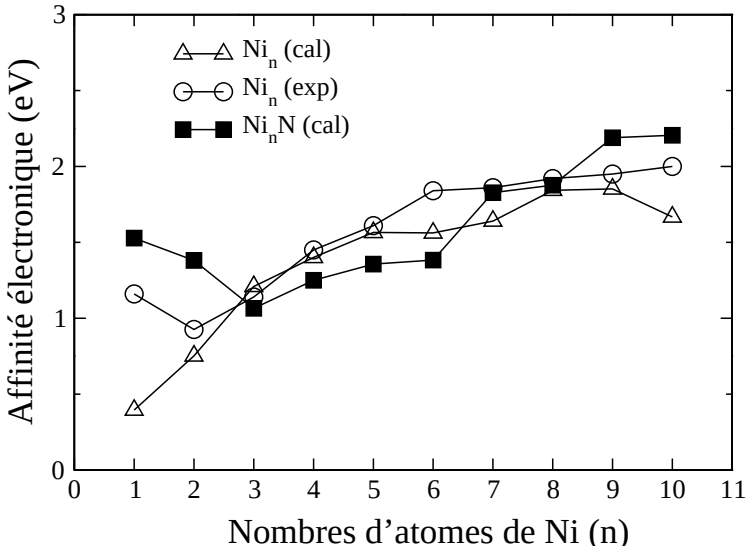

FIG. 4.16 – Affinités électroniques des agrégats Ni$_n$N et Ni$_n$ en fonction de la taille n=1-10

singularités (augmentation) pour Ni$_3$N et Ni$_8$N qui laisse supposer que ces deux agrégats sont les moins réactifs parmi tous les autres.

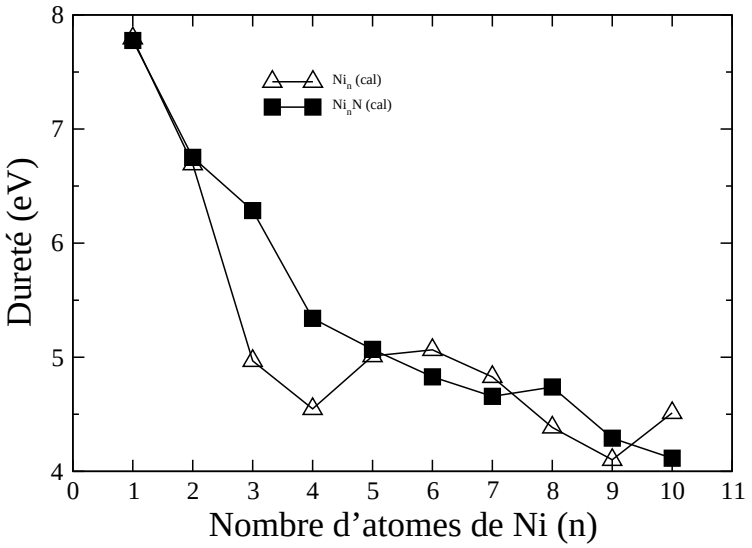

FIG. 4.17 – Dureté des agrégats Ni$_n$N et Ni$_n$ en fonction de la taille n=1-10

4.2.7 Propriétés magnétiques

Nous discutons maintenant le comportement magnétique des agrégats mixtes Ni$_n$N en comparaison avec celui des agrégats de nickel purs Le moment magnétique total en fonction de la taille n est illustré sur la figure 4.18. Nous avons également représenté les données expérimentales [117] disponibles pour les agrégats libres Ni$_n$ avec n=5-10. Nous rappelons que les mesures ont été faites pour des tailles comprises entre 5 et 700 atomes (voir discussion et figure 1.5 du chapitre 1). Un certain nombre de calculs des moments magnétiques de ces agrégats, utilisant différentes méthodes et approximations, ont été effectués dans le passé par différents auteurs [93, 102, 110, 116, 118–120, 125].

L'accord quantitatif entre la théorie et l'expérience n'est pas totalement satisfaisant, il dépend assez souvent de la méthode ou du modèle utilisé ainsi que de la taille de l'agrégat considéré. Les deux travaux théoriques parmi les plus cités dans la littérature, repose sur le modèle des liaisons fortes [102,125]. Les maxima et minima observés sur les diagrammes expérimentaux en fonction du nombre d'atomes n des agrégats de Ni (Fig1.5, chapitre 1) ont été expliqué, en partie, par le remplissage des couches atomiques successives. Il reste néanmoins que ce type de modèle est paramétré et donc sujet à discussion. Dans le cas présent, les moments magnétiques calculés pour les agrégats purs Ni_n, n=1-10 approchent mieux les résultats expérimentaux. Il n'en demeure pas moins quelques écarts pour certaines tailles (n=8-10), et qu'il faut plutôt considérer nos résultats d'un point de vue qualitatif.

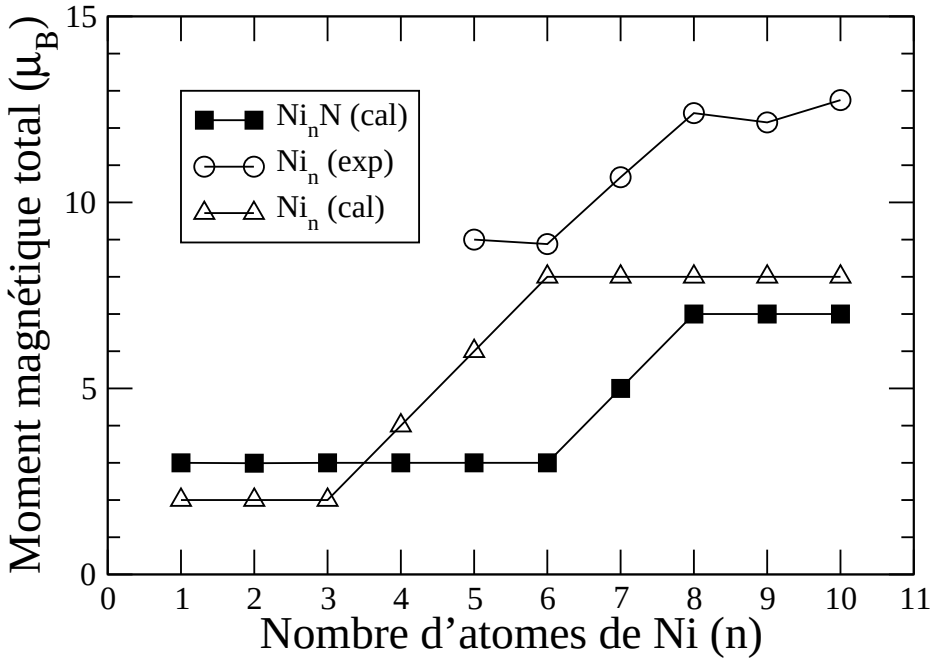

FIG. 4.18 – Moment magnétique total des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10

Comme pour l'expérience sur les agrégats de nickel (FIG. 1.5), il est généralement plus commode de représenter les moments magnétiques rapportés au nombre d'atomes de nickel des agrégats, afin de déterminer éventuellement les minima et les maxima qu'on appelle communément nombres magiques (Fig. 4.19). Pour les agrégats Ni_nN cette opération reste valable car le moment total est porté essentiellement par les atomes de Ni ; la polarisation induite dans l'azote est très faible. Au vu des résultats obtenus, on peut espérer par exemple que n=6 et n=8 soient un minimum et un maximum dans le spectre des moments des agrégats Ni_nN pour lesquels les expériences font défaut pour l'instant.

Nous revenons maintenant à l'analyse détaillée des résultats obtenus concernant le magnétisme des agrégats Ni_nN en les comparant à ceux des agrégats de Ni. Comme on peut le voir sur la figure 4.18, l'adsorption de l'azote réduit le moment magnétique total des agrégats purs Ni_n de taille $n > 3$ et inversement pour ceux de plus petites tailles. Le moment est constant (3 μ_B) de n=1 à n =6 atomes, atteint 5 μ_B pour n=7 puis redevient constant (7 μ_B) pour $n \geq 8$. Pour les agrégats purs, le moment est de 3 μ_B pour

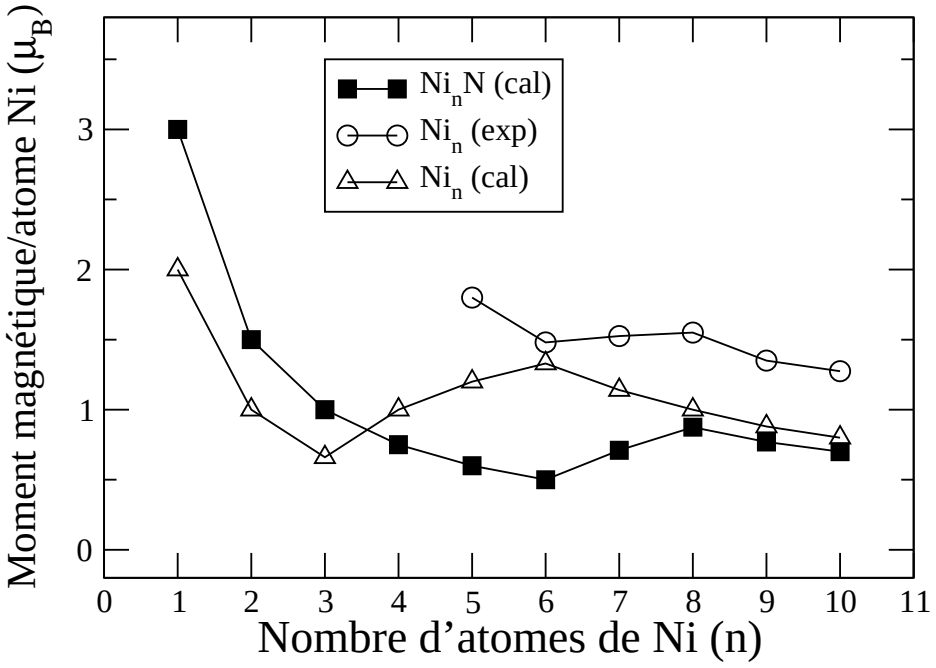

FIG. 4.19 – Moment magnétique par atome de nickel des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10

n=1-6, 5 μ_B pour n= 7 et augmente linéairement jusqu'à 7 μ_B pour $n \geq 8$. La diminution générale du moment magnétique lors de l'adsorption de l'azote pour les agrégats de tailles $4 \leq n \leq 10$ peut s'expliquer par l'effet d'hybridation entre les électrons sp de l'azote et les électrons d du nickel. Cet effet peut se comprendre en comparant les densités d'états des agrégats purs et dopés. A titre d'exemple, nous avons tracé les densités d'états des agrégats Ni_8 et Ni_8N sur la figure 4.20. Il faut noter que l'agrégat Ni_8N est caractérisé par une distance moyenne de la liaison Ni-Ni qui est augmentée de 2.5% par rapport à celle de l'agrégat Ni_8 mais tout en gardant la géométrie le l'agrégat hôte inchangée. C'est à dire que l'adsorption de N donne lieu à des relaxations localisées des distances inter-atomiques Ni-Ni sans déformation notable du réseau nickel. La figure 4.20 montre essentiellement que les états liants sp de l'azote, de spin majoritaire ou de spin minoritaire, sont plutôt localisés dans la zone des basses énergies. Mais il en résulte des réarrangements électroniques notables autour du niveau de Fermi pour la structure électronique de Ni_8N, comparée à celle de Ni_8. Le gap dans la bande des électrons de spin majoritaire de l'agrégat Ni_8 disparaît lors de l'adsorption de N. Le moment induit sur N est relativement faible (0.06 μ_B).

Nous avons également reporté les valeurs propres calculées pour les agrégats Ni_8N et Ni_8 sur la figure 4.21 pour bien illustrer le rétrécissement notable du gap de spin majoritaire dans Ni_8 après adsorption de N (Fig. 4.21). Alors que le spectre des valeurs propres des électrons de spin minoritaire n'a subi que des modifications minimes, celui des spin majoritaire fait apparaître des états qui étaient interdits dans le spectre de l'agrégat Ni_8.

4.2.8 Gap HOMO-LUMO des agrégats

Le caractère magnétique des agrégats considérés ici donne lieu à des gaps HOMO-LUMO (de l'anglais "Highest Occupied Molecular Orbitals" et Lowest Unoccupied Mo-

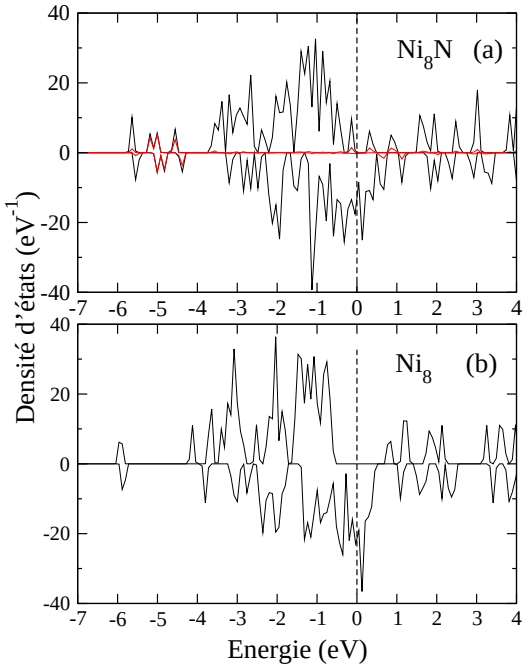

FIG. 4.20 – Densité d'états totale des atomes de nickel (en noir) et d'azote (en rouge) de l'agrégat Ni_8N (a), comparée à celle des atomes de nickel de l'agrégat Ni_8 pur (b)

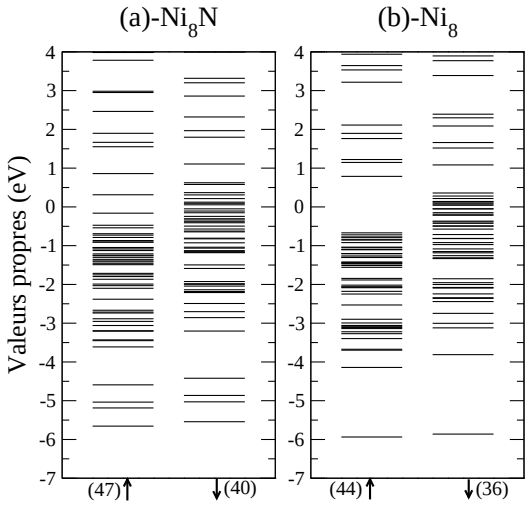

FIG. 4.21 – Valeurs propres des agrégats Ni_8N et Ni_8. Les chiffres portés sur les axes x correspondent aux nombres d'électrons calculés pour chaque polarisation de spin (↑) et (↓)

lecular Orbitals") différents pour les états électroniques de spin majoritaires et minoritaires. C'est une grandeur clé dans les phénomènes de transport électronique dépendant du spin (spintronique), quand les agrégats font jonction entre des électrodes portées à des tensions relativement basses. L'évolution des gaps HOMO-LUMO, pour les deux types de spin en fonction de la taille n des agrégats Ni_nN dans leurs états de base structurales est donnée sur la figure 4.22a. Comme pour toutes les autres propriétés électroniques discutées plus haut, l'agrégat Ni_3N présente une relative augmentation des deux gaps qui reflète sa grande stabilité structurale. Pour les autres, on observe une diminution des deux

gaps en fonction de leur taille, qui illustre bien la tendance des petits agrégats (taille finie) à caractère isolant à devenir métallique avec l'augmentation du nombre d'atomes. Cela se traduit tout simplement par une transition des niveaux moléculaires des petits systèmes vers des bandes d'énergie pour des agrégats de plus grande taille. Pour $n \leq 4$, les agrégats dopés présentent un gap de spin majoritaire HOMO-LUMO qui varie entre 1.00 et 1.60 eV, alors que les électrons de spin minoritaires sont caractérisés par un gap relativement faible, variant entre 0.09 et 0.45 eV (exception pour n=3).

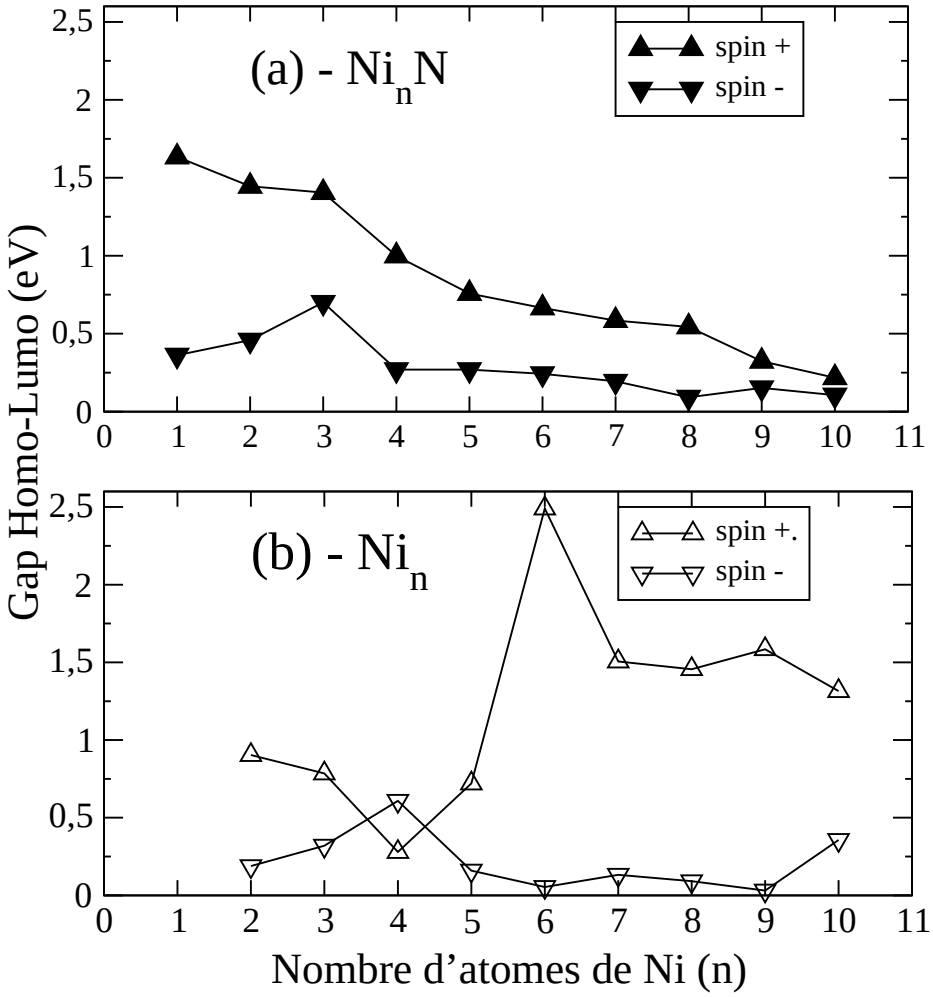

FIG. 4.22 – Gap HOMO-LUMO pour les électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire des agrégats Ni_nN et Ni_n en fonction de la taille n=1-10.

La situation est différente pour les agrégats purs Ni_n (Fig. 4.22b) où les grands gaps HOMO-LUMO de spin majoritaire sont obtenus pour des agrégats avec $n > 5$. Ni_6 présente le plus grand gap (2.49 eV) qui se reflète dans sa grande stabilité structurale (Fig. 4.13). Les gaps de spin minoritaire sont relativement petits et ne présentent pas de variation notable avec la taille n. En conclusion, l'adsorption de l'azote donne lieu à une variation (diminution) remarquable du gap de spin majoritaire HOMO-LUMO en fonction de

la taille n des agrégats Ni_nN, contrairement au gap de spin minoritaire qui reste constant (exception pour n=3). Ceci pourrait avoir des applications en spintronique puisque le conduction se fait selon un des deux canaux.

Conclusion

Dans cette thèse nous avons efféctués des calculs *ab initio* de propriétés structurales, électroniques et magnétiques des petits agrégats nickel-azote Ni_nN, n=1-10, à l'état libre. L'objectif principal de ce travail a porté sur l'effet de l'adsorption d'un atome d'azote sur les propriétés connues des agrégats de nickel pur. Pour cela nous avons utilisé le code SIESTA (de l'anglais "Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms").

En premier lieu, nous avons déterminé les structures géométriques les plus stables pour les agrégats de nickel pur Ni_n, n=1-11, par comparaison à celles qui ont été publiées par ailleurs. Ensuite, nous nous sommes attelés au calcul des géométries possibles des agrégats de nickel dopés par un seul atome d'azote, Ni_nN, n=1-10. Celles-ci sont obtenues à partir des isomères calculés pour les agrégats de nickel pur en considérant les différents sites possibles d'adsorption de l'atome d'azote. L'analyse structurale de ces agrégats montre, que contrairement à l'adsorption d'une molécule diatomique d'azote (résultats obtenus par d'autres auteurs), l'adsorption d'un seul atome donne lieu à des modifications notables de la structure Ni_n hôte pour n=4,5 et 6. Pour les autres agrégats les modifications sont plutôt localisées autour de l'atome d'azote sous forme de relaxation des distances inter-atomiques Ni-Ni. Quand c'est possibe, l'atome d'azote tend à être adsorbé sur les faces triangulaires (site creux) de telle façon à établir trois liaisons avec les atomes de Ni.

L'adsorption de l'azote donne lieu à une augmentation des énergies de liaison des agrégats Ni_nN, comparées à celles des agrégats de Ni pur. Elle tend donc à renforcer leur stabilité. Ceci est corroboré par l'augmentation de leur potentiel d'ionisation. Par ailleurs, les agrégats Ni_nN affichent une augmentation relative de la dureté de Ni_3N et Ni_8N qui semblent être les moins réactifs parmi les autres agrégats. Ces deux agrégats devraient être les plus abondants dans une éventuelle synthèse ou production à l'état libre, comparés aux agrégats adjacents (n=2,4 et n=7,9), vu les pics correspondants dans le spectre corrspondant à la différence d'énergie de second ordre ($\Delta_2 E$). En revanche, l'adsorption de N tend à réduire le moment magnétique des agrégats Ni_nN avec n >3 malgré l'augmentation des distances Ni-Ni. Ce phénomène a été expliqué, à partir de la densité d'états, par l'hybridation entre les orbitales sp de l'azote et d de Ni.

Nous avons également calculé l'évolution des gaps HOMO-LUMO correspondants aux électrons de spin minoritaires et majoritaires en fonction de la taille n des agrégats Ni_nN, comparés à ceux de Ni_n pur. Il a été trouvé que, contrairement aux gaps des électrons de spin minoritaire qui ont tendance à ne pas varier avec n (exception pour n=3), celui des électrons de spin majoritaire diminuent avec la taille n. Ceci peut avoir des applications en spintronique où ces agrégats pourraient jouer le rôle de jonction selective en spin entre deux électrodes.

Bibliographie

[1] S.J. Riley, and E.K. Parks, *Physics and Chemistry of finite systems : From clusters to Crystals* ; P. Jena, S.N. Khanna, B.K. Rao, Eds. Kluwer Academic : Dordrecht, The Netherlands, Vol. I, P 19 (1992).

[2] E.K. Parks, L. Zhu, J. Ho, and S.J. Riley, J. Chem. Phys. **100**, 7206 (1994).

[3] E.K. Parks, L. Zhu, J. Ho, and S.J. Riley, J. Chem. Phys. **102**, 7377 (1995).

[4] E.K. Parks, G.C. Niemann, K.P. Kerns, and J. Riley, J. Chem. Phys. **107**, 1861 (1997).

[5] E.K. Parks, G.C. Niemann, K.P. Kerns, and J. Riley, J. Chem. Phys. **108**, 3731 (1998).

[6] C. Paduani, Solid State Commun. **148**, 297 (2008).

[7] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Schirra, T. Schiestel, H. Schmidt, and R. Felix, J. Magn. Magn. Mat. **194**, 185 (1999).

[8] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, and R. Felix, J. Magn. Magn. Mat. 201, **413** (1999).

[9] A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, and Felix, J. Magn. Magn. Mat. **225**, 118 (2001).

[10] A. Jordan, T. Rheinlander, N. Waldofner, and R. Scholz, J. Nanopart. Res. **5**, 597 (2003).

[11] U. Gneveckow, A. Jordan, R. Scholz, V. Bruss, N. Waldofner, J. Ricke, A. Feussner, B. Hildebrandt, B. Rau, and P. Wust, Med. Phys. **31**, 1444 (2004).

[12] M. Johannsen, U. Gneveckow, L. Eckelt, A. Feussner, N. Waldofner, R. Scholz, S. Deger, P. Wust, S.A. Loening, and A. Jordan, Int. J. Hyperthermia, p. 1, (2005)

[13] R. Rauline, Eur. Pat. Appl. **0501**, 227A1 (To Michelin & Cie) (1992)

[14] M. Dreja, J. Noglich, and J. Josa, Tenside Surfactants Deterg. **180** (2004).

[15] M. Dreja, J. Noglich, and J. Josa, Henkel KGaA, The Surfactants & Detergents Division Newsletter (2004).

[16] E.J. Robbins, R.E. Leckenby, and P.E. Willis, Adv. Phys. **16**, 739 (1967).

[17] W.A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1967).

[18] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, and M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984).

[19] W. Ekardt, Phys. Rev. Lett. **52**, 1925 (1984) ; Phys. Rev. B **29**, 1558 (1984).

[20] Y. Abbe (éd.), *Similarities and differences between atomic nuclei and clusters, Tsukuba, 1997*, AIP Conf. Number 416, AIP, Woodbury, New-York, 1997 ; S.G. Frauendorf, F. Garcias, and C. Guet, Annu. Rev. Nucl. Part. Sci. **51**, 219 (2001).

[21] U. Näher, S. Bjornholm, S. Frauendorf, F. Garcias, and C. Guet, Phys. Rep. **285**, 245 (1997).

[22] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, vol. 25, Springer-Verlag, Berlin, (1995).

[23] H. Haberland (éd.), *Clusters of Atoms and Molecules I and II*, vol. 56, Springer-Verlag, Berlin, (1994).

[24] C. Ellert, M. Schmidt, C. Schmitt, T. Reiners, and H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 75, 1371 (1995) ; M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorff, and H. Haberland, Phys. Rev. Lett. **79**, 99 (1997).

[25] F. Chandezon, P.M. Hansen, C. Ristori, J. Pedersen, J. Westergaard, and S. Bjornholm, Chem. Phys. Lett. **277**, 450 (1997) ; J. Borggreen, F. Chandezon, O. Echt, H. Grimley, K. Hansen, P.M. Hansen, and C. Ristori, Eur. Phys. J. D **9**, 119 (1999).

[26] H. Fröhlich, Physica **4**, 406 (1937).

[27] F. Chandezon, B.A. Huber, and C. Ristori, Rev. Sci. Intrum. **65**, 3334 (1995).

[28] W.C. Wiley and I.H. McLaren, Rev. Sci. Instrum. **41**, 741 (1970).

[29] F. Chandezon, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1994).

[30] M.Y. Chou, A. Cleland, and M.L. Cohen, Solid State Commun. **52**, 645 (1984).

[31] S.E. Apsel, J.W. Emmert, J. Deng, and L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **76**, 1441 (1996).

[32] J.P. Bucher, D.C. Douglass, and L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **66**, 3052 (1991).

[33] D.C. Douglass, A.J. Cox, J.P. Bucher, and L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **71**, 923 (1993).

[34] D.C. Douglass, J.P. Bucher, and L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **68**, 1774 (1992).

[35] London, molecule H2, (1927).

[36] V. Minkine, B. Simkine, R. Miniaev, *Théorie de la Structure Moléculaire* Éditeur Mir, (1982).

[37] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1926)

[38] E. Fermi, Z. Phys. 48 :73, (1928).

[39] R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Moleculesi* (Oxford Univ. Press, Oxford-New York, 1989).

[40] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).

[41] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

[42] H.Esching, *Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems* (Akademie-Verlag, Berlin, 1988 ; Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1989).

[43] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

[44] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

[45] A.D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).

[46] J.P. Perdew, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).

[47] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[48] arXiv :1201.3679v1 [physics.chem-ph] 18 Jan (2012)

[49] J. Sun, M. Marsman, A. Ruzsinszky, G. Kresse, and J.P. Perdew, Phys. Rev. B **83**, 121410 (2011).

[50] A. Seidl, A. Gorling, P. Vogl, J.A. Majewski, and M. Levy, Phys. Rev. B **53**, 3764 (1996).

[51] J. Heyd and G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2004).

[52] D.R. Hamman, M. Schulter, and C. Chiang. Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

[53] G. P. Kereker, J. Phys. C **13**, L189 (1980).

[54] D. Vanderbilt., Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

[55] N. Trouiller and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

[56] S.G Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen, Phys.Rev. B **26**, 1738 (1982).

[57] L. Kleinman and M.D. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).

[58] P. E. Blochl, Phys. Rev. B **41**, 5414 (1990).

[59] P. Ordejon, E. Artacho, and J.M. Soler, Phys. Rev. B **77**, 3865 (1996).

[60] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D.J. Sanchez-Portal, J. Phys. : Condens. Matter **14**, 2745 (2002).

[61] P. Ordejon, Comput. Mater. Sci. **12**, 157 (1998).

[62] S. Goedecker, Rev. Mod. Phys. **71**, 1085 (1999).

[63] E. Anglada, J.M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho, Phys, Rev, B **66**, 205101 (2002).

[64] S.D. Kenny, A.P. Horsfield, and H. Fujitani, Phys. Rev. B **62**, 4899 (2000).

[65] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, and E. Artacho, Phys. Rev. B **64**, 235111 (2001).

[66] T. Ozaki, Phys. Rev. B **67**, 155108 (2003).

[67] J.P. Lewis, P. Ordejon, and O.F. Sankey, Phys. Rev. B **55**, 6880 (1997).

[68] W. Windl, O.F. Sankey, and J. Menendez, Phys. Rev. B **57**, 2431 (1998).

[69] E. Tsuchida and M. Tsukada, Phys. Rev. B **54**, 7602 (1996) ; E. Tsuchida and M. Tsukada, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3844 (1998).

[70] J.L. Fattebert and J. Bernholc, Phys. Rev. B **62**, 1713 (2000).

[71] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, A. Garcia, and J. M. Soler, Phys. Status Solidi B **215**, 809 (1999).

[72] O.F. Sankey, and D.J. Niklewski, Phys. Rev. B **40**, 3979 (1989).

[73] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Kohler, G. Seifert, and R. Kaschner, Phys. Rev. B **51**, 12 947 (1995)

[74] A.P. Horsfield, Phys. Rev. B **56**, 6594 (1997).

[75] C. Elsaesser, N. Takeuchi, K.M. Ho, C.T. Chan, P. Braun, and M. Fahnle, J. Phys. : Condens. Matter **2**, 4371 (1990).

[76] Q.L. Lu, Q.Q. Luo, L.L. Chen, and J.G. Wan, Eur. Phys. J. D **61**, 389 (2011).

[77] P. Blonski and J. Hafner, J. Phys. : Condens. Matter **23** 136001 (2011).

[78] Natarajan Sathiyamoorthy Venkataramanan, Royoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, and Yoshiyuki Kawazoe, J. Chem. Phys. A, **114**, 5049 (2010).

[79] F. Aguilera-Granja, R.C. Longo, L.J. Gallego, and A. Vega, J. Chem. Phys. **132** 184507 (2010).

[80] M. Piotrkowski, P. Piquini, and J.L.F. Da Silva, Phys. Rev. B **81**, 155446 (2010).

[81] M.D. Deshpande, Swapna Roy, and D.G Kanhere, Phys. Rev. B **76**, 195423 (2007).

[82] Mrinalini Deshpande, D.G. Kanhere, and Ravindra Pandey, Phys. Rev. A **71**, 063202 (2005).

[83] V.G. Grigoryan and M. Springborg, Phys. Rev. B **70**, 205415 (2004).

[84] H. Avci, M. Çivi, Z.B. Güvenç and J. Jellinek J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **36**, 3487 (2003).

[85] M.C. Michelini, R. Pis Diez, A.H Jubert, Int. J. Quantum Chem. **85**, 202 (2001).

[86] J.P.K. Doye and D.J. Wales, New J. Chem. **22**, 733 (1998).

[87] B.V. Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, and P. Jena, J. Phys. Chem. A **102**, 1748 (1998).

[88] M. Castro, C. Jamorski, D.R. Salahub, Chem. Phys. Lett. **271**, 133 (1997).

[89] A. Posada-Amarillas, I.L. Garzon, Phys. Rev. B, **54**, 11796 (1996).

[90] S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, and P. Jena, J. Phys. Chem. A **101**, 1072 (1997).

[91] N.N. Lathiotakis, A.N. Andriotis, M. Menon, and J. Connolly, J. Chem. Phys. **104**, 492 (1996).

[92] M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis, and A. Andriotis, Phys. Rev. B **50**, 8903 (1994).

[93] F.A. Reuse and S.N. Khanna, Chem. Phys. Lett. **234**, 77 (1995).

[94] M. S. Stave and A.E. DePristo, J. Chem. Phys. **20**, 3386 (1992).

[95] H. Brune and P. Gambardella, Surf. Sci. **603**, 1830 (2009).

[96] M. Wuttig and X. Liu, *Ultrathin Metals films-Magnetic and structural Properties*, (Springer Tracts in Modern Physics vol. 206)(Berlin : Springer, 2004)

[97] M.B.J. Knickelbein, J. Chem. Phys. **116**, 9703 (2002).

[98] M. Moskovits and D.P. DiLella, J. Chem. Phys. **72**, 2267 (1980).

[99] H. Basch, M. D. Newton, and J. W. Moskowitz, J. chem. Phys. **73**, 4492 (1980).

[100] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, A. Garcia, J.M. Soler, Phys. Status. Solidi B **215**, 809 (1999). ==> CITE PLUS HAUT

[101] F.A. Reuse, S.N. Khanna, B.V. Reddy, and J. Buttet, Chem. Phys. Lett. **267**, 258 (1997).

[102] Bouarab, S. ; Vega, A.N. ; Lopez, M. J. ; Iniguez, M. P. ; Alonso, J. Phys. Rev. B **1996**, 55, 13279.

[103] M. Calleja, C. Rey, and M.M.G. Alemany, L.G. Gallego, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler, Phys. Rev. B **60**, 2020 (1999).

[104] CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. D.R. Lyde, 71st Edition(CRC Press, Boca Raton, FL, 1990).

[105] M.D. Morse, G.P. Hansen, P.R.R. Langridge-Smith, L. -S. Zhen, M.E. Geusic, D.L. Michalopoulos, R.E. Smalley, J. Chem. Phys. **80**, 5400 (1984).

[106] J. Ho, M.L. Polak, K.M. Ervin, and W.C. Lineberger, J. Chem. Phys. **99**, 8542 (1986).

[107] J.C. Pinegar, J.D. Langenberg, C.A. Arrington, E.M. Spain, and M.D. Morse, J. Chem. Phys. **102**, 666 (1995).

[108] T. Trickel, E. F. Cromwel, Y. T. Lee, and A. H. Kung, J. Chem. Phys. **91**, 6006 (1989).

[109] J.C. Rienstra-Kiracofe, G.S. Tsschumper, H.F. Schaefer, S. Nandi, and G.B. Elison, Chem. Rev. **102**, 231 (2002).

[110] B.V. Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, and P. Jena, J. Phys. Chem. A **102**, 1748 (1998).

[111] J. Ho, M.L. Polak, K.M. Ervin, and W.C. Lineberger, J. Chem. Phys. **99**, 8542 (1993).

[112] M. J. Lopez and J. Jellinek, Phys. Rev. A **50**, 1445 (1994).

[113] M.B. Knickelbein, S. Yang, and S. J. J. Riley, Chem. Phys. **93**, 94 (1990).

[114] G. Blyhodder, Surf. Sci. **42**, 249 (1974).

[115] H. Adachi, M. Tsukuda, and C.J. Satoko, Phys. Soc. Jpn. **45**, 875 (1978)

[116] N. Rosch, L. Ackerman, and G. Pacchioni, Chem. Phys. Lett. **199**, 275 (1992).

[117] S.E. Apsel, J.W. Emmert, J. Deng, and L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **76**, 1441 (1996).

[118] M. Tomonari, H. Tatewaki, and T.J. Nakamura, Chem. Phys. **85**, 2975 (1986).

[119] S.P. Walch, J. Chem. Phys. **86**, 5082 (1997).

[120] A.N. Andriotis, N. Lathiotakis, and M. Menon, Chem. Phys. Lett. **260**, 15 (1997).

[121] F.A. Reuse, S.N. Khanna, Chem. Phys. Lett. **234**, 77 (1995).

[122] M.A. Nygren, P.E.M. Siegbahn, U. Wahlgren, and H. Akeby, J. Phys. Chem. **96**, 3633 (1992).

[123] A. Wolf and H.H. Schmidtke, Int. J. Quantum Chem. **18**, 1187 (1980).

[124] G.M. Pastor, J. Dorantes-Davila, and K.H. Bennemann, Chem. Phys. Lett. **148**, 459 (1988).

[125] F. Aguilera-Granja, S. Bouarab, M.J. Lopez, and A. Vega, J.M. Montejano-Carrizales, M.P. Iñiguez and J.A. Alonso, Phys. Rev. B **57**, 12469 (1998).