REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

Mémoire
Présenté pour obtenir le diplôme de Master
En physique des matériaux

Par :

BENNISSANE Rachida

ZAOUI Zakiya

Thème :

« Etude ab–initio des propriétés de Ferro spinelle Fe_3O_4 »

Soutenu publiquement le 18 /06 /2018 devant le jury composé de :

S.HAIRECHE	MCB	U. MEDEA	Président
M. DEHBAOUI	MCB	U. MEDEA	Examinateur
H.LACHENANI	MAA	U. MEDEA	Examinateur
A.R BENREKIA	MCB	U. MEDEA	Encadreur

Année universitaire 2017/2018

Remerciement

Je commence par remercier **ALLAH** mon seigneur pour m'avoir donné la santé et la patience durant tous mes parcours, affin d'accomplir ce modeste de travail.

Nous souhaitons remercier avant tout notre promoteur Dr **BENREKIA Ahmed Redha** qui a permis la réalisation de ce mémoire dans les meilleures conditions, et qui a été pour nous le modèle d'accomplissement personnel et professionnel. Nous saluons sa compétence, sa patience et ses judicieux conseils. nous avons énormément appris de lui, dont l'intuition scientifique et le sens de la direction ont su orienter notre travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse : Monsieur **S. HAIRECHE** qui a accepté de présider le jury de ce mémoire, nous le remercions vivement ; Monsieur **M.DEHBAOUI** et Madame **H. LACHENANI** qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

A toutes celles et ceux qui ont contribué au déroulement de ce travail, et qui m'ont apporté leurs connaissances, qu'ils trouvent ici mes remerciement les plus vifs.

Enfin, tous mes remerciements, ma reconnaissance et ma gratitude à mes très chers parents et à toute personne ayant contribué de prés ou loin à l'accomplissement de ce travail, sans oublier mes amis(es).

dédicace

Je dédié ce travail à :

A mes parents

Ils ont toujours été les étoiles de mon ciel et ont illuminé mon chemin depuis ma naissance, je ne les remercierai jamais asse (ma mère et mon père que ALLAH me les garde) m'ont permis a atteindre les Études supérieures;

À mes frères : Hacen, Farouk et Ziad.

À ma sœur et sa petite famille.

Je dédie ce mémoire à mon mari **Rabah** pour sa patience, son encouragement et son soutien. À tout sa famille surtout sa mère qui ma poussée pour atteindre mon travail, à ses sœurs **Khira** et **Warda**.

À mes amie : Sanaa, Imane, Sarah, Ilhem

A mon binôme Zakiya.

A toutes les personnes qui m'ont enseignée le savoir durant toute ma scolarité ainsi que ceux qui m'ont aidée à élaborer ce travail surtout Sarah et Ilham je dis merci.

À tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis mon premier cycle d'étude jusqu'à maintenant.

Rachida

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à : A mes parents Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde, à toi mon père.

A la mémoire de la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, que Dieu te garde dans son vaste paradis ; Maman que J'adore.

À ma famille En l'honneur de la continuité de la vie, souvenirs du passé, joies du présent, et espoir d'avenir
Saddam,sohila,haiziya,amel,sara et Feriel,zino,sifo,mayssoune .

À tous mes collègues et mes amies.

Zakiya

الملخص

الهدف من هذا البحث هو الدراسة الابتدائية لاوكسيد الحديد المغناطيس(eF_3O_4) وذلك بالاعتماد على طرق المبدأ الأول المبنية على نظرية الدلالية الكثافة (TFD) من خلال طريقة الموجة المستوية المعززة (WAP) المطبقة بواسطة برنامج الحساب (PSAV) الذي بدوره يعتمد على(ADL +U) للتبادل و الارتباط . قمنا بتحديد الخصائص البنيوية (الهيكلية)، الاهتزازية، الإلكترونية والمغناطيسية لمعرفة خصائص مادتنا.

الكلمات الدالة : دلالية الكثافة,أكسيد الحديد المغناطيس ,التمغنط الحديدي

Résumé

Le but de cette recherche c'est l'étude ab initio de ferro spinelle Fe_3O_4. En utilisant des méthodes du premier principe basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) implémentée dans le code de calcul VASP. En choisissant l'Approximation (LDA+U) pour l'échange et corrélation, nous avons déterminé les propriétés structurelles, vibrationnelles, électronique et magnétique de Fe_3O_4 pour caractériser ce matériau.

Mots clés: DFT, magnétite, ferrimagnétique.

Abstract

The goal of this research is the ab initio study of ferro spinel Fe_3O_4. Using First Principle methods based on density functional theory (DFT) through the augmented plane wave (APW) method as implemented in the VASP computationnal code. By choosing the (LDA + U) approximation for the exchange and correlation, we have determined the structural, vibrational and magnetic properties of Fe_3O_4.

Key***words:*** DFT, magnetite, ferrimagnetic.

Table des matières

Dédicace ……..i

Remerciements…….. ii

Résumé ……iii

Tables des figures…….vii

Liste des tableaux…….. ix

Introduction générale……..1

Chapitre I : Considérations sur les oxydes de fer de structure spinelle « Fe_3O_4 »

I.1 .Introduction…….……..3

I.2. La structure spinelle…….……..3

I.3. L'entourage des atomes dans la maille à partir des plans……..…….…5

I.4 : La magnétite Fe_3O_4……10

I.4.1.Structure atomique de la magnétite Fe_3O_4…….……..……10

I.4.2.Comment les atomes de magnétite participent dans ça structure ...……..13

I.5 .Rappel sur le magnétisme……15

Références……..……...18

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II .1 .Problématique……...……21

II .2 .Base des calculs…….…….…….22

II. 3.L'équation de Schrödinger…….……...22

II.4.Approximation de Born-Oppenheimer……..23

II. 5. Approximation Hartree-Fock (HF)……24

II.5.1.Produit Hartree……...24

II.6.L'état fondamental……25

II.7. Théorie de la fonctionnelle de densité……25

II.8.Théorèmes de Hohenberg-Kohn……26

II .8.1.Première théorème……26

II.8.2.Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn……..27

II.9.Les équations de Kohn et Sham…..27

II. 10 .Fonctionnelles d'échange et de corrélation……28

II.11.L'approximation de la densité locale (LDA)……29

II-12 .Approximation de la densité de spin locale (LSDA) ……....30

II.13 .Les fonctionnelles hybrides……31

II.14.L'approximation de la densité locale avec la correction d'Hubbard (LDA+U) ……..32

II.15.Résolution des équations de Kohn-Sham……33

II.16. La méthode des ondes planes augmentées (APW)……..34

II.16-1 .Le théorème de Bloch et les ondes planes…….34

II-16-2 .Les pseudo-potentiels…….35

II.17. L'outil de travail (Le code VASP)…….36

II.17-1.Présentation du code VASP……..37

Conclusion……37

Références ..……..40

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Méthode de calcul……..39

III.2 : Etude des propriétés structurales de Fe_3O_4……...39

III.3 : Les propriétés vibrationnelle……43

III.3.1. Le constant élastique……43

III.3.2.Les modes normaux de vibration…….…….45

III.4. Etude des propriétés électroniques et magnétiques…… 45

III .4.1. Structure de bandes d'énergie et densité d'états……..46

Référence…….…….…….54

Conclusion générale ……56

Table des figures

Figure I.1: La maille élémentaire d'une structure spinelle d'âpres Mornet [2]. ……4
Figure I.2: La maille élémentaire de structure spinelle quand on devise sur 3sites : A, B et les atomes d'oxygène O [16] …….…….…….4
Figure I.3: Les liaisons entre les sites et les positions des ions dans deux cubes adjacents ..…5
Figure I.4: Les proches voisins des atomes de magnétite ……..…..……...6
Figure I.5: La maille primitive et le réseau d'oxygène dans Fe3O4, avec A représenté le site tétraédrique et B un site octaédrique ……..……...…….7
Figure I.6: Définition du paramètre de déformation u…….....7
Figure I.7: Paramètre "u" relatif aux atomes d'oxygène : c'est la distance d'un ion oxygène à la face du cube ……..……..8
Figure I.8: Cristal de Magnétite, Muséum d'Histoire Naturelle, Washington, Etats-Unis …..10
Figure I.9: Structure atomique de la magnétite (maille cubique) ….…….……..….11
Figure I.10: Structure cubique de la magnétite décomposée plan par plan dans la direction [001] ….…….…… ……..11
Figure I.11: Empilement cubique de la magnétite le long de l'axe [111]……..…...12
Figure I.12: L'atome de l'oxygène et la relation entre les autres atomes ….....13
Figure I.13: La distribution des sites dans la magnétite…**……..**….14
figure I.14: La structure de la magnétite …..….……..….15
Figure I.15: Représente le schéma de moment magnétique (paramagnétique)……...…….16
Figure I.16: Représente le schéma de moment magnétique (ferromagnétique et antiferromagnétique)…….16
Figure I.17: Représente le schéma de moment magnétique (ferrimagnétique) …….....……17
Figure III.1: La structure cristalline de Fe_3O_4……..…..……...……41
Figure III.2: Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de Fe_3O_4 par la méthode LDA+U……...42
Figure III.3: Les structures de bandes de Fe_3O_4 en fonction des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les deux cas de spin-up et de spin down respectivement 46
Figure III.3.1: La structure de bande totale par l'approximation LDA+U……...46

Figure III.4: Densité d'état de chaque élément deFe_3O_4…….……..47
Figure III.5: Représente la densité d'état de Fe^{2+}……48
Figure III.6: Représente la densité d'état de Fe^{3+} ……...48
Figure III.7: Représente la densité d'état de O^{2-} .....…….49
Figure III.8: Les densités d'états des éléments de Fe_3O_4 par LDA+U……...…….50
Figure III.9: Les interactions double échange et super échange…….……..51
Figure III.10: Echange d'électron entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}……..52

Liste des tableaux

Tableau I.1: Distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction de paramètre de maille a et de paramètre u (u est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A ; R_0 est le rayon de l'ion oxyde) ……..……..8

Tableau I.2 : Présente les déférentes ferrites spinelle avec le paramètre de maille a et pour u de chaque matériaux ……..9

Tableau I.3: Représente les déférences entres les comportements magnétiques…..……17

Tableau III.1: Les coordonnées des ions de Fe3O4 …….……39

Tableau III.2: Les Positions des atomes dans la maille de la magnétite……..……40

Tableau III.3: La comparaison de paramètre de maille théorique et le résultat d'âpres la méthode LDA+U……..42

Tableau III.4: La valeur et le dérive du bulk modulus B0 ……...43

Tableau III.5: Le résultat de calcul de constante élastique…….……..44

Introduction générale.

Les matériaux ferrimagnétiques (grenats et spinelles) présentent un grand intérêt tant du point de vue fondamental que d'un point de vue des applications. De nombreux dispositifs technologiques utilisent leurs propriétés magnétiques (bandes magnétiques, tête d'enregistrement, aimants permanents, radiotélévision, ...), c'est pourquoi ces matériaux font l'objet de nombreuses recherches fondamentales et appliquées.

La magnétite, de formule chimique Fe_3O_4, est la ferrite la plus anciennement connue et son minerai naturel existe sur notre terre depuis plusieurs milliers d'années. C'est un matériau toujours d'actualité, il fait l'objet de nombreuses études, par exemple pour le géomagnétisme et le biomagnétisme.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la nature de ce matériau en faisant un étudie son état fondamental par un calcul ab initio. L'étude de ce matériau et ses propriétés se fait par la résolution de l'équation de Schrödinger. La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système formé de N corps conduit à la résolution d'un système formé de 3N équations. L'intérêt de cette étude est la densité électronique à 3 dimensions. On applique la théorie de la fonctionnelle densité DFT, dans laquelle le système réel des électrons est remplacé par un système d'électrons fictifs sans interactions plongés dans un potentiel extérieur.

Ces deux systèmes ont la même densité électronique pour l'état fondamental, donc pour bien travailler il faut résoudre un nombre important d'équations. La résolution du système est basée sur les méthodes itératives. Nous cherchons à caractériser le ferro-spinelle dite magnétite, ainsi notre travail est organisé comme suit :

- Dans le chapitre I, nous présentons les donnes cristallographiques d'une structure spinelle et leur distribution atomique pour mieux comprendre la structure de la magnétite. Après nous expliquons la structure cristalline de Fe_3O_4. Nous exposons brièvement un petit rappel sur le magnétisme pour connaitre son comportement magnétique.
- Le chapitre II, présente les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité et nous donnons une description de la méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW). Nous avons utilisé la méthode PAW (Projected Augmented Waves) pour la résolution des équations de KS implémentée dans le code VASP acronyme de (Vienna Ab-initio Simulation Package). Cette méthode est particulièrement intéressante puisqu'elle ne nécessite que peu de moyens numériques tout en gardant une bonne précision pour le calcul. Les résultats obtenus dans le cadre des approximations de la densité locale (LDA+U) sont la base de notre travail car cette fonctionnelle est la mieux adaptée pour cette classe de matériau.

- Dans le chapitre III, nous exposons les résultats de nos calculs des propriétés de l'état fondamental de la magnétite. Nous avons présenté les propriétés structurales : géométriques et électroniques, vibrationnelles (constantes élastiques et les modes normaux) et magnétiques.
- Nous terminons ce mémoire par une conclusion et des prospections.

Chapitre I : Ferro spinelle

Chapitre I

Considérations sur les oxydes de fer de structure spinelle « Fe_3O_4 »

I.1 Introduction

Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés, car ils sont omniprésents dans la nature, ils sont faciles à synthétiser avec un faible coût. A ce jour, il existe 16 types différents d'oxydes de fer, des matériaux affichant un large éventail de propriétés. Parmi les polymorphes les plus étudiés la magnétite (Fe_3O_4).

Historiquement, l'espèce minérale « magnétite Fe_3O_4 » est le plus ancien aimant, utilisé par l'homme grâce à ces propriétés magnétiques remarquables.

Nous présentons dans ce chapitre, les données structurales de la spinelle et la distribution atomique. Nous expliquons la structure la plus importante de notre travail la magnétite. Nous explicitons les déférents oxydes de fer et les transfères entre eux.

Les oxydes de fer peuvent être considérés comme des solides ioniques constitués d'anions oxygène et de cations métalliques. L'oxygène se trouve dans son état d'oxydation (-2), tandis que le fer existe dans ses états d'oxydation (+2) et (+3). L'électroneutralité du matériau impose trois formules des oxydes de fer :

- Fe_2O_3 comportent uniquement des ions Fe^{3+}.
- FeO comporte seulement Fe^{2+}.
- La magnétite Fe_3O_4 contient 2 ions Fe^{3+} et un ion Fe^{2+} par formule.

I.2 La structure spinelle

Les spinelles de formule générale $(A)(B)_2(X)_4$, ou A, B représentent les cations divalent et trivalent respectivement et X un anion. La maille de structure spinelle dans les oxydes ce compose des : anions O^{2-} qui forment un réseau cubique a faces centrées et les autres cationiques définissent des sites tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par A et les sites octaédriques par B. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A, Des cations occupent seulement 8 sites A et 16 sites B .La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 [1].

La maille conventionnelle contient 8 maille primitive, la plus petite maille cubique contient 8 groupes formulaires de type AB_2O_4, c'est-à-dire on divise la maille de paramètre *a* en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes a/2. Nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. (Figure I.1) :

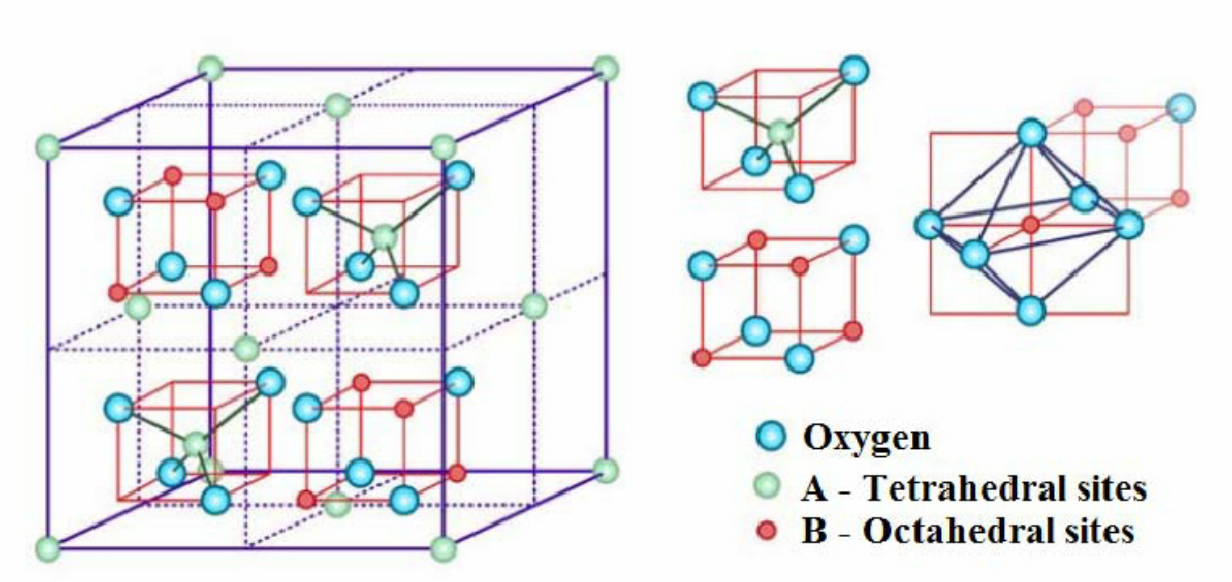


Figure I.1: La maille élémentaire d'une structure spinelle d'âpres Mornet [2].

Cette structure peut être décrite comme un enchainement des octaèdres et des tétraèdres. Les octaèdres sont reliés entre eux par les côtés par contre les tétraèdres par les sommets c'est-à-dire chaque tétraèdre est relié à 12 octaèdres. Pour bien comprendre cette structure, nous étudions la maille primitive de paramètre *a*/2.

La figure I.2 montre la distribution des atomes avec les positions des cations et des anions dans quatre octants adjacents. Alors que les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants (ils forment les sommets d'un tétraèdre) inscrit dans un cube d'arête *a*/4.

La structure cristalline de ferrite spinelle

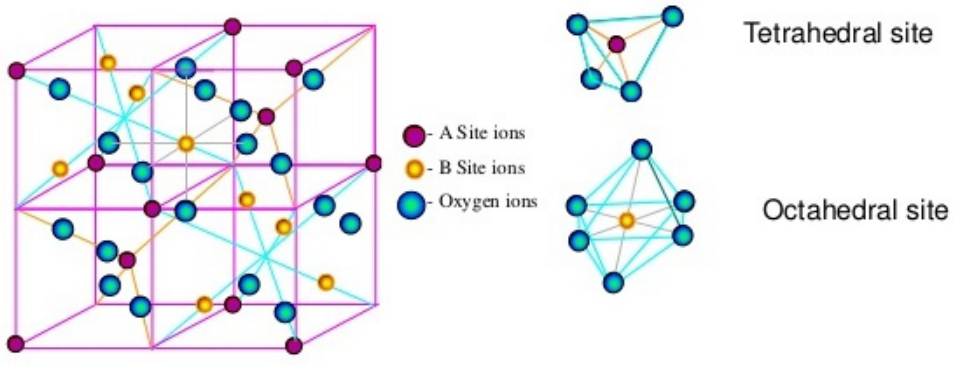


Figure I.2: La maille élémentaire du spinelle devise en 3 sites : A, B et les atomes d'oxygène O [16].

I.3. L'entourage des atomes dans la maille à partir des plans réticulaires.

Les positions des liaisons des sites d'après les plans réticulaires [hkl] sont :

La liaison de site A avec O sont dans la direction [111], autant que la liaison entre le site B et O est dirigée dans la direction [001], en conséquence dans cette direction il y a des plans ne contenant que des sites A et l'autre plans ne contenant que des sites B. [3]

Dans un premier temps on dit que l'oxygène forme un réseau CFC, cette approximation n'est pas vraiment juste a cause de la taille des sites A qui sont très petits par rapport au rayon ionique des cations, les atomes d'oxygène se déplace à long des directions [111] en l'absence de u=3/8.

L'environnement de chacun des ions 6 par des ions oxygène perd sa symétrie cubique et prend une symétrie trigonale. Une mesure de ce déplacement est le paramètre "u" que l'on définit par la distance d'un ion oxygène à la face du cube qui est égale à : $a.u$. En effet, pour la magnétite, le paramètre u est égal à 0,379±0,001. Dans le cas d'un réseau cfc idéal, on a : u_{id} = 3/8.

La figure I.3 ci-dessous montre les laissons des ces sites.

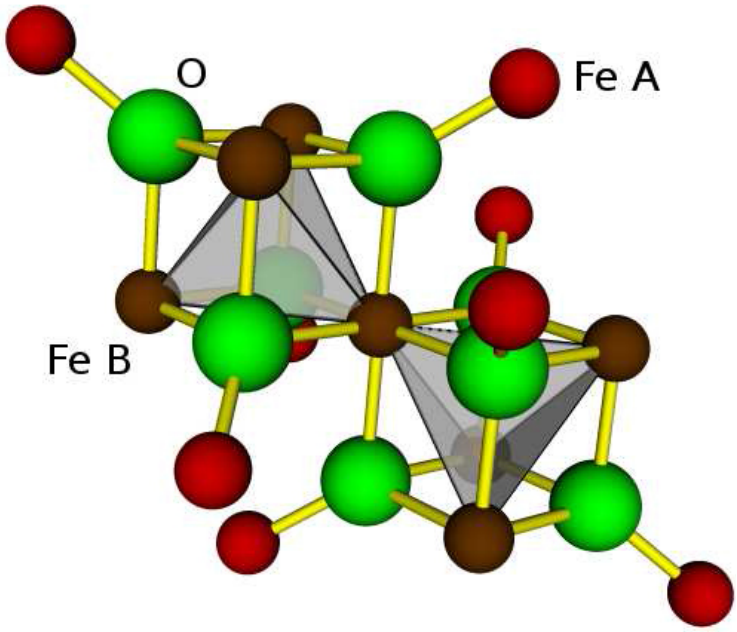


Figure1. 3: Les liaisons entre les sites et les positions des ions dans deux cubes adjacents. [19]

Les relations entre les sites sont expliquées par cette figure :

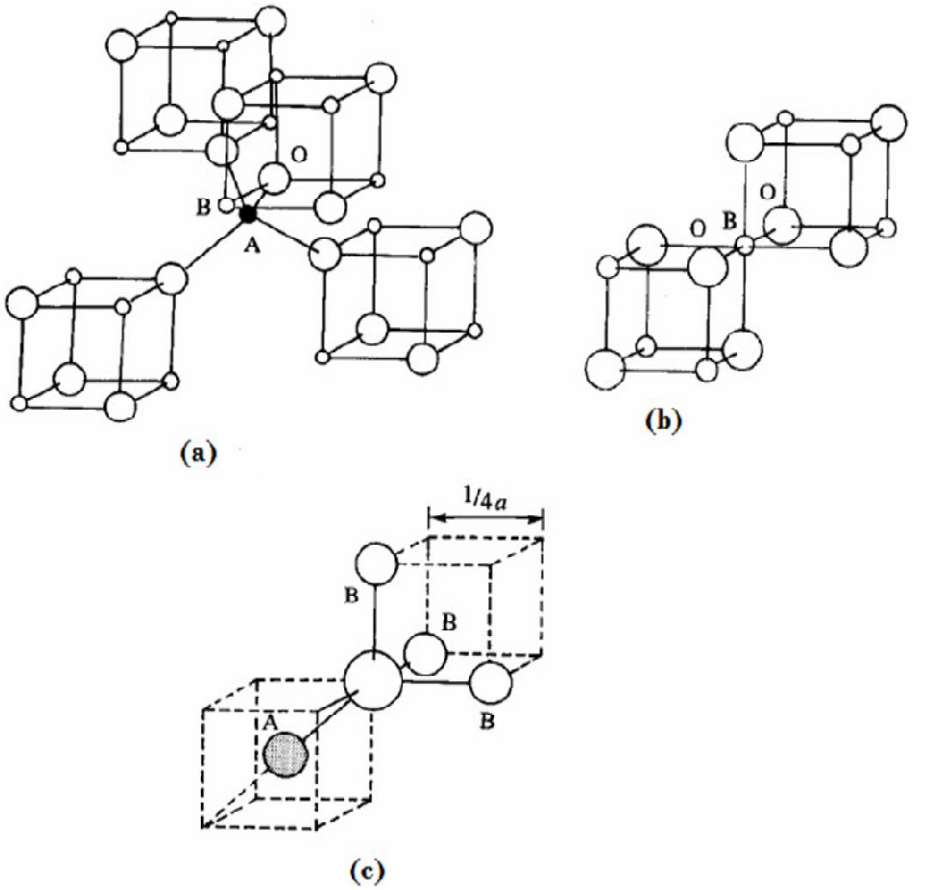


Figure I.4: Proches voisins de: (a) site tétraédrique, (b) site octaédrique et (c) un site d'anion. [4]

Puisque les atomes d'oxygène ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau CFC. Le paramètre *u* détaille leurs positions, il est déterminé par la valeur $u = 0.375$, elle reflète des ajustements de la structure pour avoir la différence de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques.

Le paramètre de maille *u* peut être donnée en employant le centre de symétrie, les atomes sont situés à (0.125, 0.125, 0.125) [4], si on prendre la maille élémentaire comme une origine. Dans ce cas, la valeur idéale de *u* est 0.25.

La figure ci-dessous représente réseau cubique cfc d'oxygène et sites cationiques :

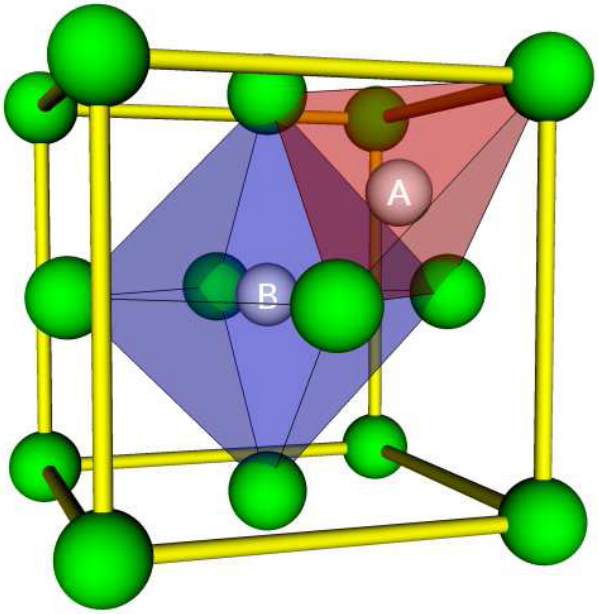


Figure 1.5: La maille primitive et le réseau d'oxygène dans Fe_3O_4, avec A représente le site tétraédrique et B un site octaédrique. [33]

La majorité des spinelles en positions idéale ont leur paramètre *u* entre 0.375 et 0.385.

Le déplacement de *u* augmente si les anions des sites tétraédriques sont déplacés forcément dans la direction [111] en conséquence il y a un espace dans les sites des cations A, car ils sont presque toujours plus grand que l'espace idéal grasse à l'assemblage compact des oxygènes [4].

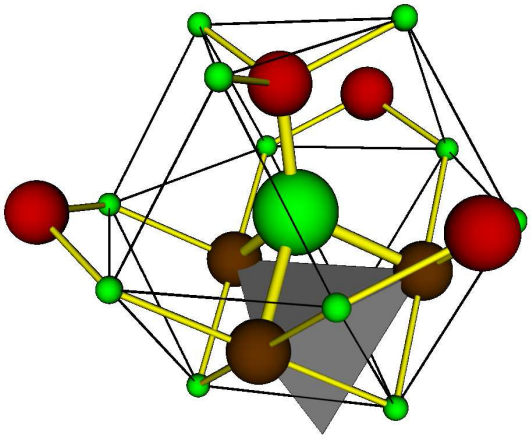


Figure 1.6: Environnement d'un ion oxygène dans Fe_3O_4. [19]

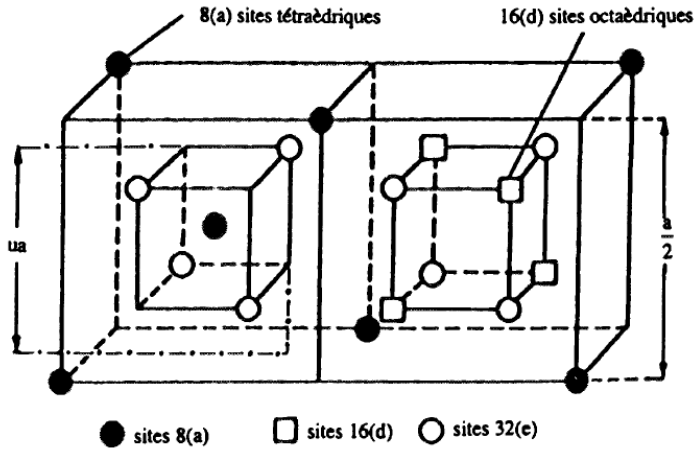


Figure 1.7: Paramètre "*u*" relatif aux atomes d'oxygène : c'est la distance d'un ion oxygène à la face du cube. [4]

Tableau I.1 suivant montre les distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction de paramètre de maille :

Tétra-tétra distance A-A	$a\frac{\sqrt{3}}{4}$
Tétra-octa distance A-B	$a\frac{\sqrt{11}}{8}$
Octa-octa distance B-B	$a\frac{\sqrt{2}}{4}$
Tétra–O distance A-O	a $\sqrt{3}$(u - 0.25)
Octa–O distance B-O	a $[3\mathbf{u^2}\text{-}2.75u+\frac{43}{64}]^{1/2}\sim$a $(\frac{5}{8}-$ u)
O-O arête du tétraèdre	$a\sqrt{2}(2u - 0.5)$
O-O arête du octaédrique partagée O-O	$a\sqrt{2}(1 - 2u)$
O-O arête du octaédrique non partagée O-O	$a\ [4\boldsymbol{u^2}\text{-}3u+\frac{11}{12}]^{1/2}$
Rayon tétraédrique Rayon octaédrique	$a\sqrt{3}(u - 0.25)-\boldsymbol{R}_0$ $a\ [3\boldsymbol{u^2}\text{-}2.75u+\frac{43}{64}]^{1/2}-\mathbf{R}_o\sim a\ (\frac{5}{8}-u)\ -\mathbf{R}_o$

Tableau I.1: Distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction du paramètre de maille *a* et du paramètre *u* (*u* est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A ; R_0 est le rayon de l'ion oxyde) [17].

Nous avons plusieurs types de structure spinelle ; a partir de la manière dont se répartissent les cations A et B dans les sites interstitiels.

La nomenclature des structures spinelles est de forme : $(A_{1-x}B_x)\,[A_xB_{2-x}]O_4$.

D'où les cations entre crochets étant dans les sites octaédriques et ceux entre parenthèses en sites tétraédriques. La formule générale pour une structure mixte à savoir la variable x.

- Dans le cas où x = 0 on retrouve la structure normale.
- Pour x = 1 a une structure inverse.
- pour la formule (B)[AB]X4 et dites mixtes.

Le placement des ions A et B en sites tétraédriques ou octaédriques dépend de l'énergie de stabilisation par le champ cristallin. Par conséquent Il y a des différents composés dans la structure spinelle ; la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite (γ-Fe_2O_3) et autres :

	Distribution	a (Å)	*u*
Normale	$(Cd)[Fe_2]$	8.7050	0.3935
	$(Zn)[Fe_2]$	8.4432	0.3865
Inverse	(Fe)[Co Fe]	8.3500	0.381
	(Fe)[Cu Fe][a]	8.3690	0.380
	$(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]$	8.3940	0.3798
	$Fe[Li_{0.5}Fe_{1.5}]$	8.3300	0.3820
	Fe[Ni Fe]	8.3390	0.3823
Mixte	$Mg_{1-\delta}\,Fe_\delta\,Mg_\delta Fe_{2-\delta}$	8.3600	0.3820(δ = 0.1)
	$Mn_{1-\delta}\,Fe_\delta\,Mn_\delta Fe_{2-\delta}$	8.5110	0.3865(δ = 0.85)
	$Mo_{1-\delta}\,Fe_\delta\,Mo_\delta Fe_{2-\delta}$	8.5010	0.3751(δ = 0.5)

Tableau I.2: Les déférentes ferrites spinelle et leurs paramètres de maille *a* et *u* pour chaque élément spinelle [8].

I.4 La magnétite

La magnétite (Fe_3O_4) est un minéral de couleur noire, opaque à l'aspect métallique [5]. Son nom est reconnu par l'International Minéralogie Association (I.M.A.). Elle forme une série avec la magnesioferrite ($MgFe_2O_4$) et la Jacobsite ($MnFe_2O_4$). La magnétite a une histoire très ancienne et ses propriétés continuent encore aujourd'hui, de fasciner. L'origine de la découverte de la magnétite est assez incertaine. Une tradition, rapportée par Pline l'ancien, voudrait que son nom provienne du nom d'un Berger grec, Magnes, fils d'Eole, qui aurait remarqué ce matériau sur le mont Ida en Crète en constatant qu'il était attiré par les clous de ses chaussures et la pointe de sa houlette. Magnés donna également son nom à la province de Magnésie (Grèce) [6].

Il y a 2500 ans, Thalès de Milet connaissait déjà les propriétés attractives de la magnétite avec le fer, et Pline l'ancien savait qu'elle pouvait communiquer ces propriétés à un morceau de fer.

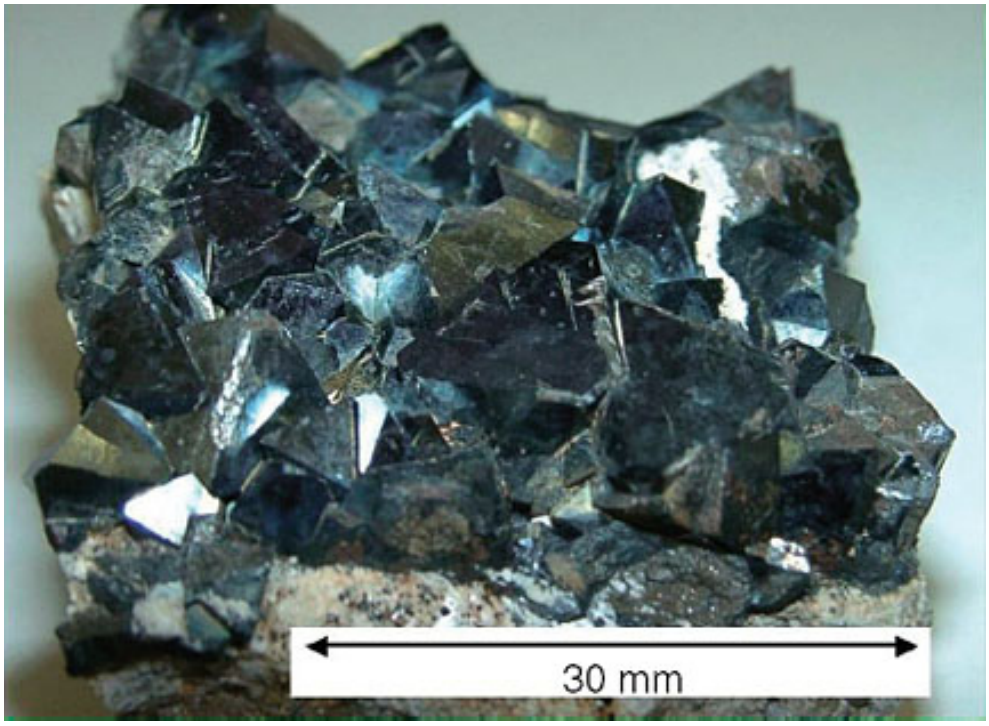


Figure I.8: Cristal de Magnétite. [6]

I.4.1. Structure atomique de la magnétite Fe_3O_4 :

Dans le comportement magnétique la magnétite est reliée à la famille du Ferrimagnétisme [7]. La magnétite appartient à la famille des ferrites, Bragg et Nishikawa [Bragg W. H. en 1915 ; Nishikawa S. en 1915] c'est les premiers qui ont déterminés la structure de la magnétite Fe_3O_4 à l'aide de la diffraction des rayons X [8]. Elle est connue pour cristalliser à haute température

(T > 120 K) dans une structure spinelle de type AB_2O_4. Cette structure peut être considérée comme une structure cubique de 56 atomes (soit 8 formules unités) et de paramètre de maille 0.8397 nm [9]. Elle est composée d'un sous réseau cubique faces centrées (*CFC*) d'atomes d'oxygène dont les sites tétraédriques (sites *A)* et les sites octaédriques, sites *B*, sont occupés par les cations de fer dans les proportions respectives de 12.5% et 50% [7]. La magnétite a une structure spinelle inverse, pour laquelle chaque maille élémentaire se compose de 8 atomes de Fe^{2+}, 16 atomes de Fe^{3+}, et 32 atomes d'O^{2-} [10].

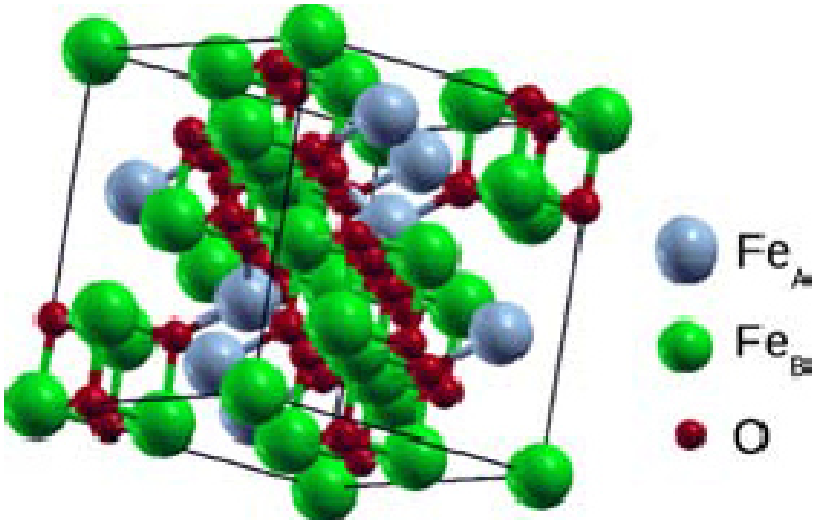


Figure I.9: *Structure atomique de la magnétite (maille cubique)* [6].

Les atomes de Fe_A sont Fe^{2+}, les Fe_B sont Fe^{3+} et l'oxygène par des sphères plus petites et de couleur rouge.

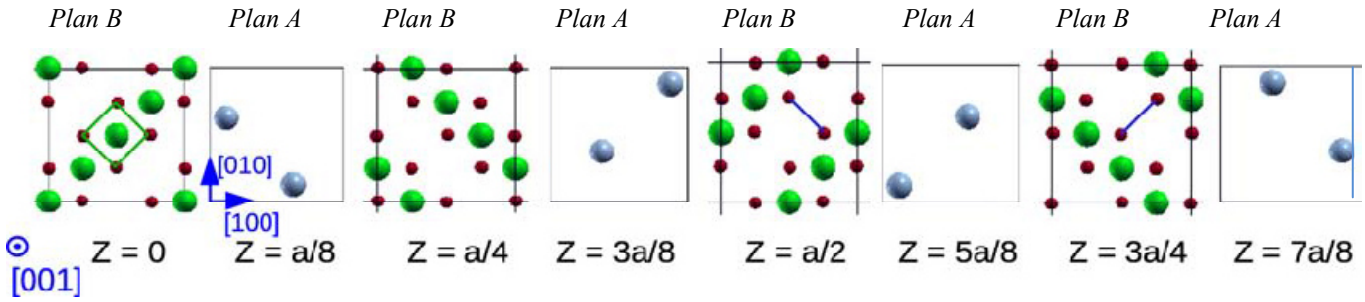


Figure1.10: Structure cubique de la magnétite décomposée plan par plan dans la direction [001]. [6]

Dorénavant, nous appliquerons dans les figures représentant des structures atomiques le même code couleur que celui de la figure 1.9.

- Les traits bleus représentent un site tétraédrique.
- Les traits verts représentent un site octaédrique.
- Des pointilles entourant les deux atomes d'oxygène hors de ce plan, l'atome de fer occupant ce site est repère par la notation.

Dans les directions de type [001] (voir figure 1.10), la magnétite est composée d'une alternance de plans contenant 2 atomes de Fe_A (plans *A*) et de plans contenant à la fois 8 atomes d'oxygène et 4 de Fe_B (plans *B*). L'arrangement atomique dans les différents sites fait apparaitre dans cette direction 4 plans *A* et 4 plans *B* identiques mais non superposables, car décales les uns par rapport aux autres. La structure spinelle de la magnétite présente de plus des distorsions du réseau d'oxygène définies par le paramètre $u = 0{,}379$ (ce paramètre *u*, qui apparait dans le tableau 1.2, permet de caractériser la distorsion ; il serait égale à 0,375 si le réseau des atomes d'oxygène n''etait pas distordu).

Comme nous le verrons par la suite, les ions de fer sont présents dans la magnétite avec 2 degrés d'oxydation différents par exemple, quand nous avons observés la distribution des atomes sur le plan [111] on a :

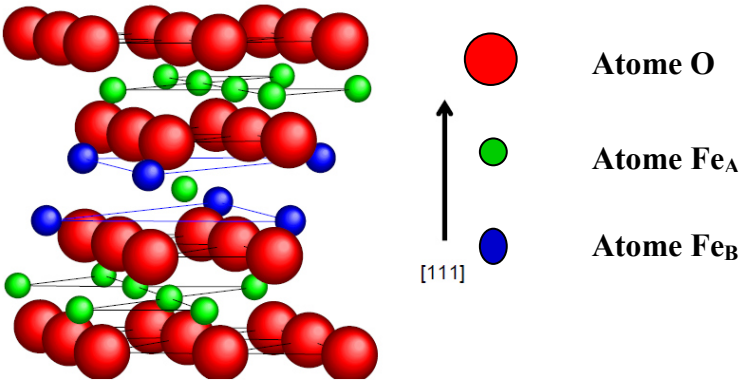


Figure I.11: Empilement cubique de la magnétite le long de l'axe [111] [19].

La figure I.12 représente l'environnement atomique d'un atome d'oxygène et les angles entre les liaisons chimiques qui sont formées par cet atome d'oxygène.

Les valeurs des angles sont respectivement :

- Fe*A*-oxygène-Fe*B* =123.712˚ [6].
- Fe*B*-oxygéne- Fe*B*=92.173˚ [6].

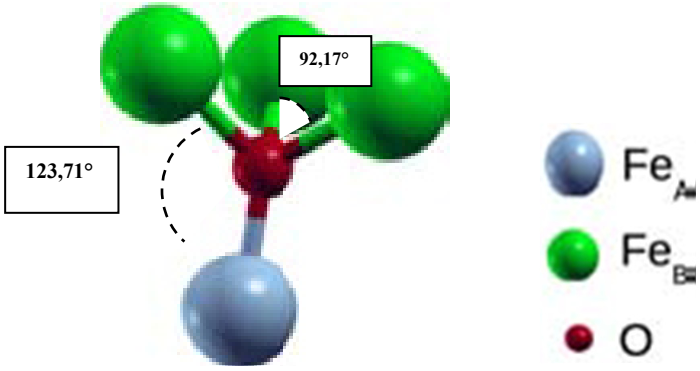


Figure I.12: L'atome de l'oxygène et la relation entre les autres atomes [6].

Les distances interatomiques entre ces atomes sont :

- Oxygène et Fe*A* = 0.188 nm [6].
- Oxygène et Fe*B*=0.206 nm [6].

I.4.2.Comment les atomes de magnétite participent dans ça structure ?

On dit la structure spinelle inverse ou normale quand les ions divalents occupent respectivement des sites octaédriques ou des sites tétraédriques du réseau cubique faces centrées. Dans la magnétite, les sites B contiennent à la fois des ions Fe^{2+}et Fe^{3+}, et les sites A sont occupés par des ions Fe^{3+}; c'est pourquoi on rencontre parfois la notation (Fe^{3+}) $[Fe^{2+}Fe^{3+}]$ O_4.

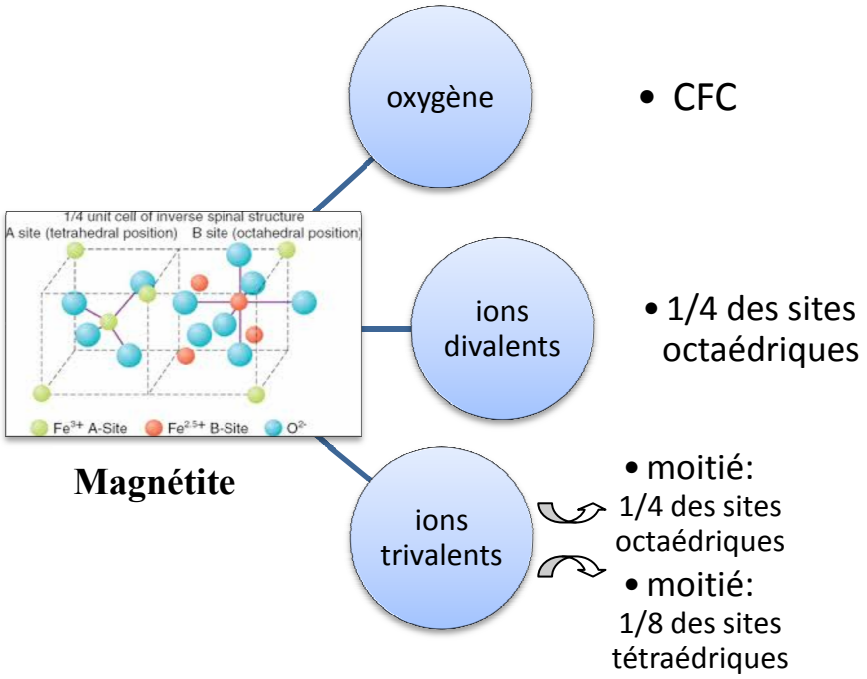


Figure I.13: La distribution des sites dans la magnétite.

La moitié des huit petits cubes est occupée par des tétraèdres AO_4, où A est un ion métallique en site tétraédrique, et l'autre moitié est occupée par des cubes de formule B_2O_4 où B représente un ion métallique en site octaédrique. Ces deux types de blocs alternent le long des trois directions de l'espace du réseau cfc.

- Des sites tétraédriques (ou sites A) entourés de quatre atomes d'oxygène.
- Des sites octaédriques (ou sites B) entourés de six atomes d'oxygène.

La complexité de la maille de Fe_3O_4 de part ses nombreux sites *A* et *B* vacants rend l'apparition de défauts structuraux très probables .parmi ces défauts nous avons les lacunes. Lorsque les sites A ou B sont occupés par plusieurs types d'atomes ou contiennent des lacunes, un ordre sur les sites A ou les sites B peut apparaitre, diminuant la symétrie spatiale, la figure ci-dessous représente la difficulté de la structure cristalline de magnétite [11].

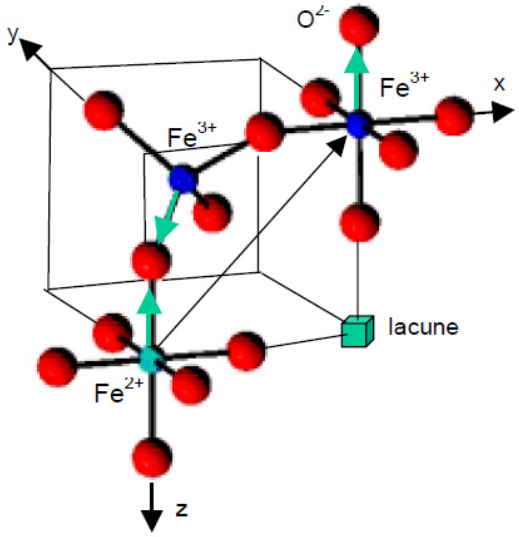


Figure 1.14: La structure de la magnétite [18].

- Les ions O^{2-} sont aux positions cfc
- 1 ion Fe^{2+} sur 4 a disparus (lacune)
- 1 ion Fe^{2+} sur 4 restes inchangés (position et charge)
- 2 ions Fe^{2+}ont récupéré la charge du Fe^{2+} disparus et sont devenus Fe^{3+}
- La flèche représente un déplacement électronique responsable de la conductivité de la magnétite.

La formule détaillée de la magnétite peut ainsi être écrite $[Fe3+]_A[Fe2+,Fe3+]_BO_4^{2-}$. D'après cette formule, on peut constater que trois types de cations ($Fe^{3+}{}_A$, $Fe^{2+}{}_B$ et $Fe^{3+}{}_B$) sont présents dans des proportions équivalentes[12].

L'électron supplémentaire contenu par les ions $Fe^{2+}{}_B$ étant largement délocalisé, les charges des cations Fe^{3+} et Fe^{2+} en site *B* peuvent être approximativement moyennées en $Fe^{2,5+}$ *B* [20].

I.5.Rappel sur le magnétisme

Les propriétés magnétiques des systèmes sont étudiées à partir de la nature des interactions s'instaurant au sein de la structure. Elles sont déterminées a partir des mouvements des charges positives sur les noyaux et des charges négatives sur les électrons. Le magnétisme engendré par les électrons est 100 à 1000 fois plus important que celui dû aux noyaux. Le spin d'un électron est comparable à une petite barre aimantée. De même, la circulation de charge autour du noyau (le mouvement orbital est semblable à l'aimantation d'un solénoïde. Ainsi l'électron est peut interagir avec un champ magnétique et il produit une levée de dégénérescence de spin et d'orbitales.

Magnétisme dans les solides

- les moments magnétiques orbitaux (liés aux axes du cristal) sont gelés par les liaisons entre voisins.
- les électrons participant à la liaison créent des paires de spins antiparallèles (le moment magnétique total est nul).

Donc les propriétés magnétiques changées à partir le moment magnétique.

I.4.1. Quelques déférences entres les propriétés magnétique

- ***Paramagnétique***

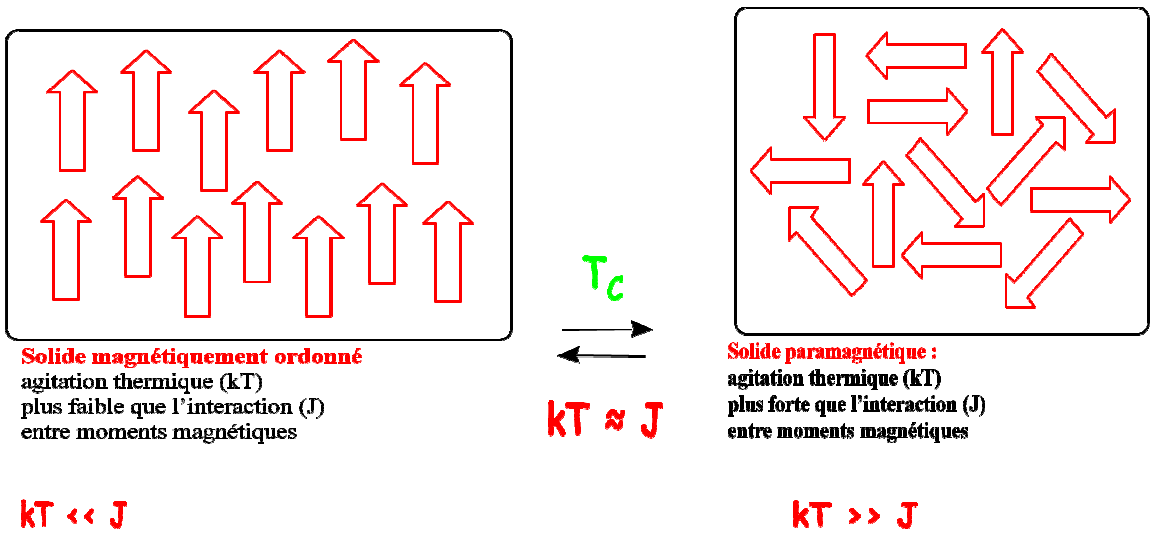


Figure I.15: Représente le schéma de moment magnétique (paramagnétique).

- ***Ferromagnétique et antiferromagnétique***

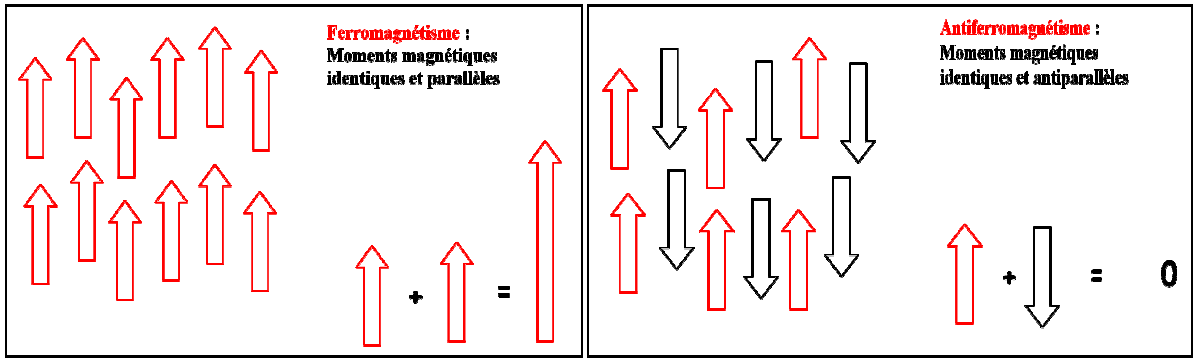


Figure I.16: Représente le schéma de moment magnétique (ferromagnétique et antiferromagnétique).

- ***Ferrimagnétique***

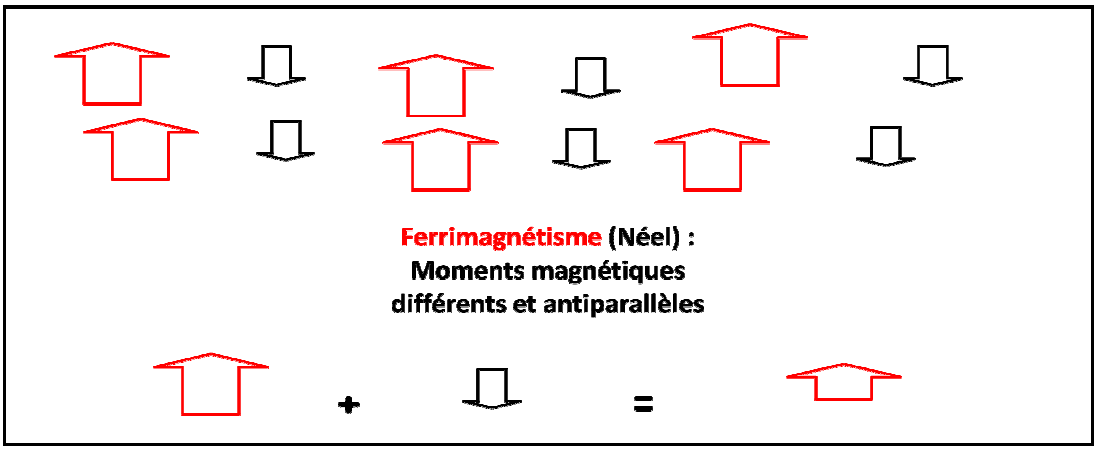


Figure I.17: Représente le schéma de moment magnétique (ferrimagnétique) [21].

Le tableau suivant explique ces déférences :

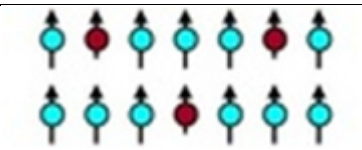
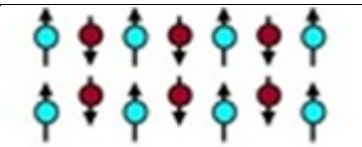
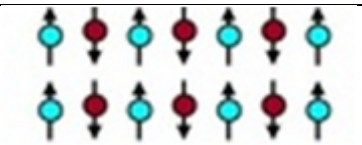
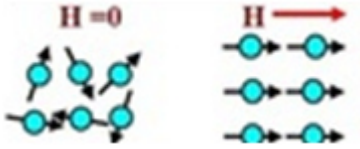
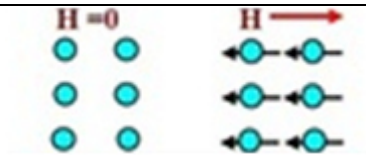
Types	Moments magnétiques	Figures explicatives	Des exemples
ferromagnétique	Parallèles Mêmes modules M = *a* + b		Fe, Co, Ni Gd, Dy
ferrimagnétique	Antiparallèles Déférents modules M = *a* - b > 0		Magnétite Yttrium $GdCo_5$
Antiferromagné-tique	Antiparallèles Mêmes modules M = *a* - b = 0		Chromium NiO FeMn
Paramagnétique	les spins ont tendance à s'aligner parallèlement à un champ magnétique externe		Oxygène Sodium calcium
diamagnétique	les spins ont tendance à aligner l'antiparallèle sur un champ magnétique externe		Superconduc-teur nitrogène

Tableau I.3: Représente les déférences entres les comportements magnétiques.

Les références

[1] Pauly, M. (1900). *Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnétotransport* (Doctoral dissertation, Strasbourg).

[2] Mornet, S. (2002). *Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).

[3] Fonin, M., Pentcheva, R., Dedkov et al..(2005). Surface electronic structure of the Fe_3O_4 (100): Evidence of a half-metal to metal transition. *Physical Review B*, *72*(10), 104436.

[4] Derradji, S. A. H. N. O. U. N. E. *Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de structure spinel NiFe2O4* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider de Biskra).

[5] R. Kalai Selvan, C.O. Augustin, C. Sanjeeviraja, D. Prabhakaran, Solid State Comm137 512–516 (2006).

[6] Arras, R. (2010). *Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe_3O_4/MgO(001)* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

[7] Ortiz Hernandez, G. (2013). *Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

[8] Belakroum, K. Magnétisme et structure dans le système spinelle Cu y Cr y Zr 2-y Se4 (1.00< y< 1.30).

[9] Blaney, L. (2007). Magnetite (Fe3O4): Properties, synthesis, and applications.

[10] Hébert, C. (2017). *Films minces nanocomposites ZnxFe1-xO1+ δ: phases wurtzite, sel gemme et spinelle* (Doctoral dissertation, Paris 6).

[11] Gota-Goldmann, S. (2008). HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES.

[12] Antonov, V. N., Harmon, B. N., Antropov, V. P., Perlov, A. Y., & Yaresko, A. N. (2001). Electronic structure and magneto-optical Kerr effect of Fe_3O_4 and Mg^{2+}-or Al^{3+}-substituted Fe_3O_4. *Physical Review B*, *64*(13), 134410.

[13] Massoud, T. (2012). *Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

[14] Meillon, S. (1996). *Etude des nouvelles proprietes de la magnetite et de l'hematite apres transformation par irradiation et par mecanosynthese* (Doctoral dissertation, Paris 11).

[15] Snoek, J. L. (1951). Conférence sur les propriétés magnétiques des ferrites. *Journal de Physique et le Radium*, *12*(3), 228-238.

[16] C. Lemire, R. Meyer et al , The surface structure of Fe3O4(111) films as studied by CO adsorption, Surface Science 572 (2004) 103–114 .

[17] R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales,

[18] SOUMEUR, D. (2012). SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE NANOCOMPOSITES POLYANILINE–MAGNETITE (Doctoral dissertation, usto).

[19] Carvello, B. (2006). Transport électronique et transport dépendant du spin dans Fe3O4 et à ses interfaces (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).

[20] Walsh, A., Wei, S. H., Yan, Y., Al-Jassim, M. M., Turner, J. A., Woodhouse, M., & Parkinson, B. A. (2007). Structural, magnetic, and electronic properties of the Co-Fe-Al oxide spinel system: Density-functional theory calculations. Physical Review B, 76(16), 165119.

[21] Villaina, F., Verdaguerb, M., & Gadetc, V. Comment le magnétisme vient aux molécules… et le monde merveilleux qui en résulte.

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Chapitre II :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT). Cette méthode est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier Equation de Schrödinger. La résolution de cette équation reste très difficile, donc il faut faire des approximations nécessaires pour maitriser facilement cette équation. Elle est largement utilisée comme un outil puissant pour étudier les propriétés en physique, en chimie et dans la science des matériaux.

Pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps en utilisent La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT), en générale pour traiter les études des systèmes poly électroniques corrélés mais en particulier utiliser pour des solides cristallins.

II .1 -Problématique

L'étude de l'état solide en physique d'un cristal périodique c'est une étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques [1].

La résolution d'équation de Schrödinger peut être établie d'une manière simple. Qui décrivant un système cristallin périodique, ce système composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin $\boldsymbol{\sigma_i}$. Si positionnés à:

$$\overrightarrow{\mathbf{R}} = \left\{\overrightarrow{\mathbf{R_I}}\,; \mathbf{I} = \mathbf{1}, \dots \mathbf{N_n}\right\} \ \textbf{et à} \ \overrightarrow{\mathbf{r}} = \{\vec{\mathbf{r}}_\mathbf{i}; \boldsymbol{\sigma}_\mathbf{i}\}; \ \ \mathbf{i} = \mathbf{1}, \dots \mathbf{N_e} \text{Respectivement}$$

$$\hat{\mathbf{H}}\boldsymbol{\Psi}(\overrightarrow{\mathbf{R}}, \overrightarrow{\mathbf{r}}) = \mathbf{E}\boldsymbol{\Psi}\left(\overrightarrow{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}\right) \text{(II.1)}$$

L'hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux. Où dans le cas simple.

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}}_\mathbf{n}\left(\overrightarrow{\mathbf{R}}\right) + \hat{\mathbf{T}}_\mathbf{e}(\vec{\mathbf{r}}) + \hat{\mathbf{U}}_\mathbf{nn}(\overrightarrow{\mathbf{R}}) + \hat{\mathbf{U}}_\mathbf{ee}(\vec{\mathbf{r}}) + \hat{\mathbf{U}}_\mathbf{ne}(\overrightarrow{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}\,) (\mathbf{II.2})$$

$\hat{\mathbf{T}}_\mathbf{n}$: Energie cinétique du noyau.

$\hat{\mathbf{T}}_\mathbf{e}$: Energie cinétique des électrons.

$\hat{\mathbf{U}}_\mathbf{nn}$: Interaction coulombienne entre noyaux.

$\hat{\mathbf{U}}_\mathbf{ee}$: Interaction coulombienne entre électrons.

$\hat{\mathbf{U}}_\mathbf{ne}$: Interaction coulombienne entre noyaux et électrons.

La représentation analytique s'annonce une tâche difficile à solution d'un tel problème exige de reformuler en employant les théorèmes et les approximations adaptés [2].

II .2-Base des calculs

Parmi les approches numériques La théorie de la fonctionnelle de la densité, qu'on notera DFT pour "Density Fonctionnel Theory, C'est une méthode dite de premier principe. Elle est largement utilisée en physique, en chimie et dans la en science des matériaux. Cependant elle permet de calculer la structure électronique de système comprenant un grand nombre d'ions en utilisant relativement peu de puissance de calcul [3].

II. 3-L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de d´écrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction Ψ ($\vec{r}$, t) à valeurs complexes, appelée fonction d'onde [4]. Cette fonction satisfait :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r},t) \quad \text{(II.3)}$$

Où : $\vec{\mathbf{r}}$est le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace.

V($\vec{\mathbf{r}}$): est l'énergie potentielle de la particule étudiée.

$\overrightarrow{\boldsymbol{\nabla}}$: est le vecteur gradient dont les trois composantes sont (∂/∂x, ∂/∂y, ∂/∂z).

i : désigne le nombre imaginaire pur fondamental.

m : est la masse de la particule.

Lorsqu'on définit l'Hamiltonien associé au système Considéré (atome, molécule, solide), l'équation de Schrödinger reste générale et relativement simple. Toute sa complexité, et sa puissance s'expriment, elle contient des termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques, ainsi que des termes décrivant l'interaction coulombienne électron-noyau, électron-électron, et noyau-noyau. Les inconnues à déterminer sont la fonction d'onde et l'énergie E associée [5].

Soit :

$$\widehat{H}_T = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{n-e} + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{n-n} \quad \text{(II.4)}$$

$\widehat{\mathbf{T}}_{\mathbf{n}} = -\frac{\hbar^2}{2\mathbf{M_K}}\sum_{\mathbf{K}}^{\mathbf{N}} \Delta_{\mathbf{K}}$:est l'énergie cinétique des N noyaux de masse$\mathbf{M_K}$.

$\widehat{\mathbf{T}}_{\mathbf{e}} = -\frac{\hbar^2}{2\mathbf{m_e}}\sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{n}} \Delta_{\mathbf{i}}$:est l'énergie cinétique des N noyaux de masse $\mathbf{m_e}$.

$\widehat{\mathbf{V}}_{\mathbf{n-e}} = -\sum_{\mathbf{K=1}}^{\mathbf{N}}\sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{n}} \frac{\mathbf{Z_K\, e^2}}{\mathbf{R_{ki}}}$: **est une énergie potentielle attractive noyau − électron**.

$\widehat{\mathbf{V}}_{\mathbf{e-e}} = \sum_{\mathbf{i}>j}^{\mathbf{n}} \frac{\mathbf{e^2}}{\mathbf{r_{ij}}}$:est l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

$\widehat{\mathbf{V}}_{\mathbf{n-n}} = \sum_{\mathbf{K}>L}^{\mathbf{N}} \frac{\mathbf{Z_K Z_L e^2}}{\mathbf{R_{KL}}}$: **est une énergie potentielle répulsive noyau − noyau**.

L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces Électrostatiques d'interaction: répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons). Malheureusement, en raison du degré élevé de complexité il est impossible de résoudre cette équation sans appliquer quelques approximations [6].

Donc on utilise l'équation de Schrödinger comme base des démonstrations. Afin de calculer l'évolution temporelle du système, on prend comme point de départ l'équation de Schrödinger. Pour les systèmes quantiques non relativistes, la validité de cette équation n'est plus à faire.

II.4-Approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (la masse du proton qui est le noyau le plus léger est de 1800 fois plus grande que celle de l'électron) Selon Born Oppenheimer [7], ce qui fait que leur mouvement est très lent par rapport à celui des électrons.

Donc on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.4) devient [8] :

$$\mathbf{H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e}} \quad \text{(II .5)}$$

Max Born (1882-1970) [9] et Robert Oppenheimer (1904-1967) [10], ont introduite une approximation qui permet de traiter les électrons et les noyaux d'un système d'une façon séparée.

Dans cette approximation appelée également l'approximation adiabatique, on admet que les noyaux sont immobiles, et on traite alors les distances internucléaires comme des paramètres [11]. Est

qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante [12] :

$$\boldsymbol{\Psi(R,r) = \Psi_n(R)\,\Psi_e(r)} \qquad \text{(II.6)}$$

$\boldsymbol{\Psi_n}$est la fonction d'onde nucléaire.

$\boldsymbol{\Psi_e}$est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II .5) dont les premières sont celles de Hartree-Fock, Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité

II. 5- Approximation Hartree-Fock (HF)

En 1928 Hartree considère que les électrons comme des fonctions d'ondes où chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, la fonction d'onde électronique du système s'écrit comme le produit de spin-orbitales des solutions mono-électroniques supposées normalisées [13].

$$\boldsymbol{\Psi_{elec}}\textit{(1, 2,..., n)} = \boldsymbol{\varphi_1(1)\varphi_2(2)\ldots\ldots\varphi_n(n)} \text{(II.7)}$$

II.5.1-Produit Hartree

En 1928 Hartree s'est basé sur ces données transformer la fonction d'onde à N électrons en N fonctions d'onde à 1 électron mais qui dépendent cette fois ci des coordonnées d'espaces et de spin de chaque électron .

$$\boldsymbol{\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \ldots, \vec{x}_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\ldots\chi_k(x_N)} \text{(II.8)}$$

Cependant, cette fonction d'onde souffre de deux défauts principaux : elle ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons et ne respecte pas non plus le principe d'exclusion de Pauli [7].

Donc en 1930 l'approche Hartree-Fock, appliquée pour la première fois aux atomes [15] on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater, car on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien, ce déterminant construit à partir de n fonctions d'onde mono-électroniques $\boldsymbol{\Psi_i}$pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

Ce n'est qu'avec la représentation de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater que ce problème a été résolu :

$$\boldsymbol{\varphi}(\vec{\boldsymbol{x}}_1, \vec{\boldsymbol{x}}_2, \ldots \vec{\boldsymbol{x}}_n) = \frac{1}{\sqrt{n_!}} \begin{bmatrix} \boldsymbol{\chi}_1(\vec{\boldsymbol{x}}_1) & \cdots & \boldsymbol{\chi}_n(\vec{\boldsymbol{x}}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \boldsymbol{\chi}_1(\vec{\boldsymbol{x}}_n) & \cdots & \boldsymbol{\chi}_n(\vec{\boldsymbol{x}}_n \end{bmatrix} \text{(II.9)}$$

$\frac{1}{\sqrt{n_!}}$: est un facteur de normalisation valable si les fonctions spin-orbitales sont elles-mêmes normées.

$\boldsymbol{\chi_i}$: est une fonction spin-orbitale, produit d'une orbitale d'espace $\boldsymbol{\varphi}$ par sa fonction de spin associée

Donc la méthode de hartree-Fock permet de résoudre l'équation de Schrödinger par un processus auto-cohérent car elle exprime la fonction d'onde comme un déterminant de Slater en cherchant les meilleurs spin-orbitales conférant au système l'énergie la plus basse conformément au principe variationnelle.

II.6-L'état fondamental

L'énergie d'un système électrique en interaction dans un potentiel est exprimée seulement en fonction de densité électronique, C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de thomas [21] et de Fermi [22]. En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique, c'est un concept fondamental de la fonctionnelle de la densité [21,22].

Cependant ce modèle comportait quelques points faibles, il manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie exacte et plus élaborée. Ils ont formellement établi la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental [23].

II. 7 - Théorie de la fonctionnelle de densité

Parmi les techniques de calcul ab initio pour trouver ce minimum d'énergie, Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à N électrons, définie sur un espace à 3N dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R pour d'écrire l'état fondamental du système [24].

La densité électronique ρ(r) étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en r. On a :

$$\rho(r) \geq 0 \quad \text{avec} \quad \rho(r \to \infty) = 0 \qquad \text{(II.10)}$$

et :

$\int \boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{dr}$=N (II.11)

sur laquelle les techniques de calcul DFT se base à cette propriété, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998 [25].

Le but de La DFT c'est de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Honberg et Kohn[20].

II.8-Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

II -8-1,.Première théorème

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental$\boldsymbol{\rho_0}$ $(\vec{\boldsymbol{r}})$[23].

Ce théorème démontre qu'il y a une correspondance entre la densité électronique $\boldsymbol{\rho_0}(\vec{\mathbf{r}})$à l'état fondamental du système polyélectronique et le potentiel externe Vext $(\vec{\boldsymbol{r}})$. L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$\boldsymbol{E}[\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}})] = \boldsymbol{V_{ne}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}})] + \boldsymbol{T}[\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}}) + \boldsymbol{V_{ee}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}})] \qquad \text{(II.12)}$$

En posant :

$$\boldsymbol{V_{ne}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}})] = \int [\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}})]\, \boldsymbol{V_{ext}}(\vec{\boldsymbol{r}})\boldsymbol{d}\vec{\boldsymbol{r}} \qquad \text{(II.13)}$$

$$\boldsymbol{F}[\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}})] = \mathrm{T}\,[\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}})] + \boldsymbol{V_{ee}}[\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}})] \text{(II.14)}$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$\boldsymbol{E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}\,) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}} \qquad \text{(II.15)}$$

Ou $\boldsymbol{F[\rho(\vec{r})]}$ *:* est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tous les termes indépendants du potentiel externe.

Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

II-8-2.Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationelle analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde$\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = \mathbf{0}$

mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left.\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi}\right|_{\rho_{0(\vec{r})}} = \mathbf{0} \qquad \text{(II.16)}$$

$\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$:Est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $\boldsymbol{E[\rho(\vec{r})]}$:$\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = \mathbf{0}$

Pour un potentiel $\boldsymbol{V_{ext}(\vec{r})}$ • et un nombre d'électrons M donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental$\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$[4].

II-9.Les équations de Kohn et Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn utilisant le théorème de Hohenberg et Kohn, se base sur une résolution de problèmes mono électroniques afin de traiter les électrons d'un système non homogène. On considère un système fictif d'électrons indépendants sous un champ effectif moyen. Le potentiel $\boldsymbol{V_{eff}}$est choisi pour que la densité électronique du système fictif identique à celle du système réel.

donc on peut résumé cette approche par l'idée suivante :

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, Représentées par des fonctions d'ondes mono particules, $\boldsymbol{\varphi_j(r)}$, telles que le gaz de particules fictives présentes à l'état

fondamental la même densité électronique, donc la même énergie E[ρ] que le gaz électronique réel. Cette idée constitue la base des calculs ab initio par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, Les fonctions d'ondes $\boldsymbol{\varphi_j(r)}$sont solutions des équations de Kohn-Sham [4].

$$\forall \boldsymbol{j\epsilon[1;N]}\left[\boldsymbol{T'_e(r)+V_{eff}(r)}\right]\boldsymbol{\varphi_j(r)=\varepsilon_j\varphi_j(r)} \quad \text{(II.17)}$$

$\mathbf{T'_e(r)}$: L'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction.

$\boldsymbol{\varepsilon_J}$: Énergie de l'état$\boldsymbol{\varphi_j(r)}$.

-Les particules fictives subissent un potentiel effectif " $\boldsymbol{V_{eff}}$" somme de trois potentiels :

$$\boldsymbol{V_{eff}(r)=V_{ext}(r)+V_H(r)+V_{XC}(r)} \quad \text{(II.18)}$$

Avec $\boldsymbol{V_H(r)}$: Le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les Particules de gaz électronique.

$\boldsymbol{V_{XC}(r)}$: *Le* potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$\boldsymbol{V_H(r)=e^2\int\frac{\rho(r')}{|r-r'|}d^3r'} \quad \text{(II.19)}$$

$$\boldsymbol{V_{XC}(r)=\frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(r)}} \quad \text{(II.20)}$$

La résolution les équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel"$\boldsymbol{V_{XC}(r)}$" ne présente pas de formulation explicite.

$$\boldsymbol{\rho(r)=\sum_{i=1}^{N_e}|\varphi_i(r)|^2} \quad \text{(II.21)}$$

$\boldsymbol{\rho(r)}$: Densité électronique du système.

Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces trois équations.

II- 10 .Fonctionnelles d'échange et de corrélation

L'énergie d'échange et corrélation, regroupée sous le terme $\mathbf{E_{xc}}$[n], représente la plus grande difficulté de la théorie. Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents système.

Dans l'approché de Kohn et Sham (KS), on a le terme d'échange et de corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, ceci dit l'énergie$\mathbf{E_{xc}}$[n] peut être écrite sous la forme d'une manière plus explicite [23].

$$\boldsymbol{E_{xc}(n(\vec{r}))} = \int \boldsymbol{d^3 r n(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}([n]\vec{r})} \text{(II.22)}$$

$\boldsymbol{E_{xc}(n(\vec{r}))}$: Est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point $\boldsymbol{\vec{r}}$, elle dépend de $n(\vec{r})$ dans le voisinage *de* $\boldsymbol{\vec{r}}$.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction D'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en" $\frac{\mathbf{1}}{|r-r'|}$". Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations [24].

II-11.L'approximation de la densité locale (LDA)

Elle consiste à supposer que le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité ´électronique locale. On considère que le système que l'on ´étudie se comporte localement comme un gaz homogène d'´électrons de densité$\boldsymbol{n(\vec{r})}$. L'énergie d'échange et de corrélation vaut donc :

$$\boldsymbol{E_{xc}^{LDA}} = \int \boldsymbol{\varepsilon_{xc}}\,[\boldsymbol{n}[(\vec{\boldsymbol{r}})]\boldsymbol{n}(\vec{\boldsymbol{r}})\boldsymbol{d^3}\vec{\boldsymbol{r}} \qquad \text{(II.23)}$$

Ou: $\boldsymbol{\varepsilon_{xc}}[\boldsymbol{n}(\vec{\boldsymbol{r}})]$ Correspond à l'´énergie d'´échange et de corrélation par ´électron, pour un gaz d'´électrons Homogène de densité$\mathbf{n}(\vec{\mathbf{r}})$.

Pour les quels la densité électronique varie lentement comme par exemple pour des métaux simples d'électrons quasi libres. L'expérience a cependant montré qu'elle donnait ´également des résultats

relativement Corrects pour des variations plus importantes de n ($\vec{r}$)comme dans le cas de matériaux avec des liaisons *covalentes* ou pour les métaux de transition [26].

L'énergie d''échange et de corrélation locale $\boldsymbol{\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]}$de l''équation (II.23) peut ensuite être décomposée en deux termes correspondant respectivement à l'énergie d'échange locale et l'énergie de corrélation locale.

$$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_C[n]} \quad \text{(II.24)}$$

L''énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle formulée par Dirac :

$$\boldsymbol{\varepsilon_x[r_s] = -\frac{3}{4\pi r_s}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad \text{(En Hartree)} \qquad \text{(II.25)}$$

$$\boldsymbol{r_s = \left(\frac{3}{4\eth n}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{1}{a_0}}$$

$\mathbf{a_0}$: Est le rayon de Bohr et n la densité du gaz d'électrons homogène.

Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée pour réaliser l'interpolation des simulations Monte-Carlo de Cerperley et Alder [28], Pour l'énergie de corrélation, Des valeurs numériques et pour des gaz d'électrons homogènes ont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. L'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de Métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques [29].

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA) et l'implémentation de cette méthode à la DFT est souvent appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Locale (LSDFT) [30].

II-12 .Approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Pour un système avec des électrons non appariés, il faut alors distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spin dans la formulation de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de Local Spin Density Approximation (LSDA).

L'introduction de spin consiste à considérer deux densités "$\boldsymbol{\rho_{\uparrow}(\vec{r})}$" et "$\boldsymbol{\rho_{\downarrow}(\vec{r})}$" dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (up et down) pour l'échange et corrélation $\boldsymbol{V_{xc}[\rho(\vec{r})]}$

Le terme d'échange et corrélation dans cette formule prend alors la forme :

$$\boldsymbol{E_{xc}^{LSDA}\left(\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})\right)=\int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})]d^{3}(\vec{r})} \quad (\boldsymbol{II.26})$$

$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})]}$: Est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. La majorité des para métrisations de ces fonctionnelle LSDA ont été obtenues n calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour déférentes densités électroniques données [31].

II-13. Les fonctionnelles hybrides

Le principe sur lequel sont fondées ce type de fonctionnelles c'est de partir de l'expression de l'échange-corrélation des fonctionnelles GGA et de lui ajouter un certain pourcentage de l'échange vrai ou exacte, qui est l'échange Hartree-Fock. La quantité exacte de l'échange Hartree-Fock est déterminée d'une façon semi-empirique. Les résultats obtenus avec ce genre de fonctionnelles montrent que ces derniers sont les meilleures dans la description des structures électroniques de molécules et de propriétés associées [14].

Parmi les fonctionnels hybrides les plus connues, on cite celles de Becke: B3LYP. En 1993, Becke [33] a montré que si une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock (HF) exacte était réintroduite, il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT, en particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée. Becke a employé la théorie de la connexion adiabatique pour appuyer son approche.

Dans ce cadre il a montré que la fonctionnelle d'échange corrélation peut être corrigée par une combinaison linéaire d'un système de référence Kohn-sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant. Becke a donc choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B3.

$$\boldsymbol{E_{xc}} \quad \boldsymbol{=E_{xc}^{LDA}+a_0\left(E_x^{exact}-E_X^{LDA}\right)+a_x\Delta E_x^{B88}+a_c\Delta E_C^{PW91}} \text{(II.27)}$$

Où les coefficients $\boldsymbol{a_0}$,$\boldsymbol{a_x}$, *et* $\boldsymbol{a_c}$, sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.

$\boldsymbol{E_x^{exact}}$: Représente ici l'énergie d'échange exact obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock.

Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient $\boldsymbol{a_0}$ peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation. A ce titre, l'équation ci-dessus représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de trouver la limite du gaz d'électrons uniforme.

Grâce à cette approximation, la précision sur l'énergie est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisées [34].

$$\boldsymbol{E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{lyp} + (1-c)E_c^{LSDA}}\text{(II.28)}$$

La fonctionnelle hybride (II.28) la plus utilisée est connue sous le nom de B3LYP et a été proposée par Stephens en 1994.

Avec a = 0.20, b = 0.72, et c = 0.81, le paramètre représente la « force du couplage » Entre les électrons pour un système sans interaction et pour le système réel. Les paramètres a,b et c sont des quantités semi-empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules[35].

II-14.La approximation de la densité locale avec la correction d'Hubbard (LDA+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte [29].

A été initialement proposée pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Dans le modèle d'Anderson les électrons sont traités en deux sous-systèmes, un premier sous-système qui considère que les électrons d ou f sont localisés, alors que le deuxième sous-système considère que les électrons sont délocalisés. Dans le premier sous-système, les électrons d-d ou f-f sont décrits par un terme d'énergie U qui correspond au terme introduit par Hubbard.

L'idée principale de la méthode LDA+U est la même que pour le modèle d'impureté d'Anderson ou le modèle de Hubbard: séparer les électrons en deux sous-systèmes, les électrons d localisés pour les quels interaction de Coulomb d - d est prise en compte via un terme de Hubbard, et les électrons s, p délocalisés d'écrit par un potentiel à un électron indépendant de I 'orbitale (LDA). Il s'agit donc de modifier la partie de l'énergie LDA qui est responsable de L'interaction entre les électrons localisées en se bastant sur un Hamiltonien modèle de type Hubbard on introduit donc une correction pour les états localisées, et la fonctionnelle de l'énergie devient [36].

$$\boldsymbol{E[n, n_i] = E^{LDA}[n] + \Delta E_{cor}[n_i]}\text{(II.29)}$$

Où n est la densité de charge totale.

$\boldsymbol{n_i}$: L'ensemble des occupations des orbitales des états localisés.

Donc $\Delta \boldsymbol{E_{cor}}$est d'écrit de la forme :

$\boldsymbol{\Delta E_{cor}[n_i] = -E_{dd}^{LDA}[n_d] + E^{H}[n_i]}$(II.30)

Où $\boldsymbol{E_{dd}^{LDA}}$est L'interaction électron-électron pour les états localisés n LDA (nous prendrons dans la suite de ce travail l'exemple d'une couche d).

$$\boldsymbol{E^{LDA+U}[n] = E^{LDA}[n] + E^{U}[n_i^{\sigma}] - E^{dc}[n_i^{\sigma}]}\text{(II.31)}$$

$\boldsymbol{E^{dc}}$ $\boldsymbol{[n_i^{\sigma}]}$: S'appelle le terme «double comptage». Parce que nous ajoutons explicitement le Terme Hubbard, nous devons supprimer la contribution énergétique de ces orbitales inclus dans la LDA fonctionnelle afin de ne pas compter deux fois leurs contributions.

$\mathbf{E^{dc}[n_i^{\sigma}]}$ Approximé comme valeur de champ moyen du terme de Hubbard comme dans le DFT [37].

II-15.Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (II-17) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\boldsymbol{\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij}\, \Phi_j(\vec{r})} \qquad \text{(II.32)}$$

Où les $\boldsymbol{\Phi_j}$ $\boldsymbol{(\vec{r})}$ sont les fonctions de base.

Les $\boldsymbol{C_{ij}}$ les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $\boldsymbol{C_{ij}}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

On commence par injecter la densité de charge initiale $\boldsymbol{\rho_{in}}$pour diagonaliser l'équation séculaire :

$\boldsymbol{(H - \varepsilon_i s)c_i = 0}$(II.33)

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ out est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-21).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités $\boldsymbol{\rho_{in}}$*et* $\boldsymbol{\rho_{out}}$ de la manière suivante :

$$\boldsymbol{\rho_{in}^{i+1}} = (\mathbf{1}-\boldsymbol{\alpha})\boldsymbol{\rho_{in}^{i}} + \boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\rho_{out}^{i}} \quad \text{(II.34)}$$

i: Représente la $\boldsymbol{i^{éme}}$ itération et α un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [24].

II-16. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Après plusieurs modifications faites par Anderson [12]. Slater en 1937 a développée la méthode APW (Augmented Plane Wave). Elle repose sur un principe où le potentiel est représenté sous une forme appelée «muffin-tin» et où ce potentiel est sphériquement symétrique. Dans cette méthode il faut prendre compte des considérations suivantes: près du noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement ; par contre entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et la fonction d'onde sont lisses. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques sphériques séparées par des espaces vides [6].

II-16-1 .Le théorème de Bloch et les ondes planes

Dans un cristal les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. Le système de taille infinie peut être décrit de manière finie. Soit $\vec{\boldsymbol{L}}$ un vecteur du réseau cristallin, le potentiel effectif, les fonctions d'ondes et la densité électronique obéissent à la même périodicité et on peut écrire :

$$\boldsymbol{V_{eff}}\left(\vec{\boldsymbol{r}}+\vec{\boldsymbol{L}}\right) = \boldsymbol{V_{eff}}(\vec{\boldsymbol{r}}) \quad \text{(II. 35)}$$

$$\boldsymbol{\rho}\left(\vec{\boldsymbol{r}}+\vec{\boldsymbol{L}}\right) = \boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}}) \quad \text{(II.36)}$$

$$\boldsymbol{\Psi}\left(\vec{\boldsymbol{r}}+\vec{\boldsymbol{L}}\right) = \emptyset(\vec{\boldsymbol{r}}) \quad \text{(II.37)}$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes $\boldsymbol{\Psi_i}$sous forme de fonction de Bloch.

$$\boldsymbol{\Psi_i}(\vec{\boldsymbol{r}}) = \boldsymbol{f}(\vec{\boldsymbol{r}})\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{i}\vec{\boldsymbol{K}}.\vec{\boldsymbol{r}}} \quad \text{(II.38)}$$

Où $\vec{\boldsymbol{K}}$ est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. La fonction périodique $\boldsymbol{f}(\vec{\boldsymbol{r}})$ peut-être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes $\vec{\boldsymbol{G}}$ du réseau réciproque :

$$\boldsymbol{f_i}(\vec{\boldsymbol{r}}) = \sum_{\vec{\boldsymbol{G}}} \boldsymbol{C_{i,\vec{G}}}\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{i}\vec{\boldsymbol{G}}.\vec{\boldsymbol{r}}} \quad \text{(II. 39)}$$

On peut alors écrire la fonction d'onde $\boldsymbol{\Psi_i}$ comme une somme d'ondes planes :

$$\boldsymbol{\Psi_i}(\vec{r}) = \boldsymbol{C_{i,\vec{K}+\vec{G}}} e^{i(\vec{K}+\vec{G}).\vec{r}} \text{(II.40)}$$

Théoriquement la série est infinie, cependant on peut la limiter en posant une condition sur l'énergie cinétique définie par :

$$\boldsymbol{E_{cin}} = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{K}+\vec{G})^2 \quad \text{(II.41)}$$

Où m est la masse de l'électron.

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, le nombre d'onde est limité par une énergie de coupure $\boldsymbol{E_{cut-off}}$, telle que :

$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{K}+\vec{G})^2 < \boldsymbol{E_{cin}}$ (II. 42)

La résolution se fait de manière itérative, la convergence de la solution permet de fixer la valeur de $\boldsymbol{E_{cut-off}}$ après quelque test.

Cette approche permet de réduire le nombre des N équations de Kohn-Sham .Le théorème de Bloch permet donc de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie [29].

II-16-2 .Les pseudo-potentiels

La plus part des propriétés chimiques ainsi que physiques dépendent des électrons périphériques et ceci comme si l'atome ou l'ion est formé par un noyau et des électrons qui lui sont fortement liés dits électrons de cœur et de quelques électrons dits périphériques ou de valence définissant les propriétés de l'ion. Cette observation justifie l'approximation suivante dite des pseudo-potentiels dont le rôle est de remplacer les électrons du cœur et le potentiel du noyau par un potentiel effectif agissant sur les pseudo-fonctions d'ondes plutôt que sur de véritables fonctions d'ondes de valence.

On va considérer que les électrons de cœur restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. L'approximation du pseudo potentiel consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur [29].

La méthode PAW possède la simplicité des méthodes pseudo-potentiel, mais décrit néanmoins correctement la fonction d'onde dans la région d'augmentation proche des noyaux, donc pour réaliser des calculs de structure électronique en utilisent cette méthode [38].

II-17. L'outil de travail (Le code V ASP)

II-17-1.Présentation du code VASP

Nous avons utilisé le code VASP, acronyme du logiciel de calculs Vienna Ab initia Simulation Package (VASP).

VASP est un logiciel commercial développé à l'Université de Vienne en Autriche. Il permet d'effectuer des calculs de dynamique moléculaire en utilisant une approche Ab Initia de la mécanique quantique. Il implémente des algorithmes DFT en utilisant des ensembles d'ondes planes. Il permit le calcul de nombreuses propriétés et est en évolution continue. Il permet de caractériser la matière dans l'état Solide et de surface et calculer les propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles, diélectriques optiques et magnétiques. Il peut utiliser des potentiels PAW ou pseudo-potentiel (pour décrire les noyaux atomiques). Les calculs ont montré que la méthode PAW est particulièrement bonne pour les systèmes magnétiques [3].

Le logiciel est fourni sous la forme de code source écrit en Fortran. Le travail de compilation et d'exécution de logiciel fut une partie importante afin d'être en mesure de réaliser les présents travaux, mais ne sera pas discuter d'avantage [3].

Le code VASP fait appel à des algorithmes de type gradient conjugué pour relaxer les structures.

Pour exécuter les tâches voulues, il faut disposer au minimum de 4 fichiers d'entrée, à savoir INCAR, POTCAR, POSCAR et KPOINTS.

- Le fichier INCAR, c'est le fichier contenant ce qu'il doit calculer et comment il doit calculer.
- Le fichier POTCAR, c'est le fichier contenant les potentiels utilisés comme base primaire à la résolution de l'équation de Schrödinger.
- Le fichier POSCAR, c'est le fichier contenant les positions des atomes constituants le matériau à caractériser.
- Le fichier KPOINTS, c'est le fichier contenant soit les coordonnées des points k pour la structure de bandes électroniques, soit le nombre des points k pour le maillage de la grille des points k.

A la fin du calcul, des fichiers de sortie sont générés. Pour chaque propriété, il y a les fichiers les plus importants. En général on a :

- Le fichier CHGCAR renferme la charge électrique dans le volume.
- Le fichier CONTCAR renferme la structure finale du système.

- Le fichier DOSCAR contient la densité d'états DOS et la densité partielle d'états en unité "nombre d'états / cellule unité"
- Le fichier EIGENVAL contient les valeurs propres Kohn-Sham pour tous les points-k, à la fin de la simulation.
- Le fichier OUTCAR contient toutes les informations de départ et les Valeurs des grandeurs cherchées telles que les constantes élastiques ... etc.

Il faut noter que VASP est en constant d´enveloppement. De nouvelles techniques sont implémentées comme par exemple l'approximation GW, qui vise une meilleure description des états excites (qui sont mal traités par la DFT).

Le fichier OSZICAR contient les étapes de la convergence.

- Le fichier PROCAR contient la fonction d'onde et sa projection s, p et d de chaque bande pour des calculs statiques.
- Le fichier WAVECAR
- Le fichier XDATCAR contient les étapes successives de l'optimisation de la structure géométrique.

Le fichier vasprun.xml contient toutes les informations de la structure de départ et la décomposition de la fonction d'onde totale. Il est utilisé par P4VASP pour générer les structures électriques (bandes et dos).

Conclusion

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Elle utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Dans cette étude, les calculs DFT ont été réalisés à l'aide d'une approche de type pseudo potentiel. Ses fondements et ses différents exemples ont été décrits. Enfin, le code VASP est capable de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini est présenté.

Les références

[1] Bassani, F., &Parravicini, G. P. (1975). Electronic states and optical transitions in solids.

[2] BOUDALIA, N. (2012). Etude Ab-Initio des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium BeX (X= S, Se, Te).

[3]Gobeil, J. (2015). Étude de la diffusion de l'hydrogène dans des alliages $Pd_{1-x}Cu_x$ par des méthodes Monte-Carlo et des simulations ab initio (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières).

[4]Akriche,A.(2016) . Etude des propriétés physiques des de type HEUSLER X2MnY(X=Co, Ni .Y=Sn, Al, Ge) par la méthode FP-LMTO. Université Des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf .

[5]Chambaud, G. (2014). Chapitre 11. La modélisation en chimie: des atomes aux systèmes complexes. In Modéliser & simuler–Tome 2 (pp. 359-424). Editions Matériologiques.

[6] Larbi, K. A. H. A. L. (2011). Etude des Propriétés Electroniques des Matériaux Ferromagnétiques (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran).

[7]Nour, Z. (2011). Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des matériaux nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques (Doctoral dissertation, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie).

[8] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der physik, 389(20), 457-484.

[9] Matthew, J. A. D. (1978). Max Born 1882-1970. Physics Education, 13(4), 251-4.

[10]Bacher, R. F. (1972). Robert Oppenheimer (1904-1967).

[11] Aicha, B, A, H, N, E, S, (2014). Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran).

[12] BOUBENDIRA, K. (2015). étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires Al 1-x B x P, Al 1-x B x As, Al 1-x B x Sb (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar de Annaba).

[13] Hartree, D. R. (1928, January). The wavemechanics of an atomwith a non-coulomb central field. Part II. Someresults and discussion. In MathematicalProceedings of the Cambridge Philosophical Society (Vol. 24, No. 1, pp. 111-132). Cambridge UniversityPress.

[15]Perdew, J. P., Burke, K., &Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Physicalreviewletters, 77(18), 3865.

\[16]Parr, R. G., & Berk, A. (1981). The bare-nuclearpotential as harbinger for the electrondensity in a molecule. In Chemical Applications of Atomic and MolecularElectrostaticPotentials (pp. 51-62). Springer, Boston, MA.

[17]Mermin, N. D. (1965). ND Mermin, Phys. Rev. 137, A1441 (1965). Phys. Rev., 137, A1441.

[18] Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomicfields. In MathematicalProceedings of the Cambridge Philosophical Society (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge UniversityPress.

[19] Fermi, E. (1927). Statisticalmethod to determinesomeproperties of atoms. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6(602-607), 5.

[20]Anisimov, V. I. (1993). VI Anisimov, IV Solovyev, MA Korotin, MT Czyżyk, and GA Sawatzky, Phys. Rev. B 48, 16929 (1993). Phys. Rev. B, 48, 16929.

[21] Blanco, M. A., Francisco, E., & Luana, V. (2004). GIBBS: isothermal-isobaricthermodynamics of solidsfromenergycurvesusing a quasi-harmonic Debye model. Computer Physics Communications, 158(1), 57-72.

[22]Blanco, M. A., Pendás, A. M., Francisco, E., Recio, J. M., & Franco, R. (1996). Thermodynamicalproperties of solidsfrommicroscopictheory: applications to MgF2 and Al2O3. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 368, 245-255.

[23]Monir, M. E. A. (2016). Etude des Propriétés Physico-chimiques des Semi-conducteurs II-VI dopés par un Elément de Transition.

[24] Eddine, K. D. (2013). Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites CuInX2 (X= S, Se, Te) (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran).

[25] Abid, M. O. H. A. M. E. D., Aissaoui, A. G., Dehiba, B, O, U, B, E, K, E, U, R, &Tahour, A. H. M. E. D. (2007). Robustesse de la commande adaptative de vitesse d'une machine asynchrone. REVUE ROUMAINE DES SCIENCES TECHNIQUES SERIE ELECTROTECHNIQUE ET ENERGETIQUE, 52(2), 241.

[26]Arras, R. (2010). Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe3O4/MgO (001) (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

[27]Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analyticrepresentation of the electron-gascorrelationenergy. PhysicalReview B, 45(23), 13244.

[28]Ceperley, D. M., &Alder, B. J. (1980). Ground state of the electrongas by a stochasticmethod. PhysicalReviewLetters, 45(7), 566.

[29]Lardjane, S. (2013). Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt (Doctoral dissertation, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard).

[30]Raouf, B.(2015).Etude de quelques problèmes quantiques dans le cadre de formalisme de la DFT et la TDFT (Doctoral dissertation, Université Mustapha Ben Boulaid Batna 2).

[31]Jaafar, A. (2010). Etude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement structural et chimique dans les alliages et couches minces à base de métaux de transition: Application au système CoAu (Doctoral dissertation, Strasbourg).

[32]Kandaskalov, D. (2013). Etude théorique de défauts ponctuels et complexes dans les métaux: application au fer-cc et nickel-cfc (Doctoral dissertation).

[33]Becke, A. D. (1993). Density-functionalthermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of chemicalphysics, 98(7), 5648-5652.

[34]Kherrouba,A . M. (2016).Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition. Université Mentouri de Constantine.

[35]Perron,H.(2007) . Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO2 et de NiF e2O4. Université Paris Sud-Paris XI.

[36]Bengone, O. (2000). Étude des propriétés électroniques et structurales de NiO massif et des surfaces NiO (001) et NiO (111) (Doctoral dissertation, Metz).

[37]Côté, M. Introduction to DFT+ U. International SummerSchool on NumericalMethods for CorrelatedSystems in Condensed Matter, Université de Montréal,(May 26 to Jun. 6, 2008), 23.

[38]Benrekia,A. (2014).Etude des propriétés Diélectriques, Piézo-électriques et hydrostatiques des matériaux ferroélectriques KNbO3, SrTiO3 et KTaO3. Université Djilali liabes faculté des sciences sidi bel Abbes.

Chapitre III : Résultats et discussions

Chapitre III : Les propriétés fondamentales de la magnétite

Dans ce chapitre nous représentons les propriétés de l'état fondamental de la magnétite à partir du calcul qui est fait par code vasp (par la méthode de PAW et l'approche LDA+U). Pour étudier les propriétés de ce matériau on considéré ses propriétés structurales géométriques, propriétés vibrationnelles (constantes élastiques et modes de vibrations normaux), électroniques (structure de bandes et densité d'états électroniques), propriétés magnétiques.

III.1. Méthode de calcul

Nous avons réalisé un travail de calcul numérique basé sur la théorie de la *DFT*, afin d'examiner les différentes propriétés structurales, vibrationnelle, électroniques et magnétiques du matériau Fe_3O_4 et les calculs sont effectués par un étude ab-initio en utilisant le logiciel *VASP*. APW est la méthode utilisée pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation à travers l'approximation *LDA+U*.

III.2. Etude des propriétés structurales de Fe_3O_4.

Parmi les étapes les plus importantes dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales. L'optimisation de la structure Fe_3O_4 et à partir de la minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille nous permet d'obtenir les propriétés structurales.

Le but de ces propriétés structurales est :

- Déterminer les paramètres de structure du matériau a_0 et les positions des atomes.
- Prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

	Direction X	Direction Y	Direction Z
Ion de Fe^{2+} 1 ⟶ 8	0.000	0.000	0.000
Ion de Fe^{3+} 9 ⟶ 24	0.625	0.625	0.625
Ion d'O2- 25 ⟶ 56	0.383	0.383	0.383

Tableau III.1: Les coordonnées des ions de Fe_3O_4.

D'abord, les postions des atomes de Fe_3O_4 dans nos maille conventionnelle sont :

Atome	Site	Position	Symétrie ponctuelle
Fe_A	(8a)	000 ; 1/4,1/4,1/4 ; CFC	$\bar{4}$ 3m
Fe_B	(16d)	5/8,5/8,5/8 ; 5/8,7/8,7/8 7/8,5/8,7/8 ;7/8,7/8,5/8; *CFC*	$\bar{3}$m
O	(32e)	*uuu ;* $u\bar{u}\bar{u}$ *;* 1/4−*u,* 1/4−*u,* 1/4−*u* 1/4−*u,* 1/4+*u,* 1/4+*u* ;$\bar{u}\bar{u}u$;$\bar{u}u\bar{u}$ 1/4+*u* ,1/4−*u* ,1/4+*u* ; 1/4+*u* ,1/4+*u* ,1/4−*u ; CFC*	3m

Tableau III.2: Les Positions des atomes dans la maille de la magnétite.[6]

Avec *u* : est une valeur correspond au décalage de sous système de l'oxygène dans le système de Fe_3O_4.

D'ailleurs, la magnétite a une structure spinelle inverse **(**B AB X4**)**, sa maille conventionnelle contient 56 atomes .la maille élémentaire de la magnétite est un arrangement cubique face centré (cfc) Son groupe d'espace cubique est $Fd\bar{3}m$ (n°227), de paramètre de maille est *a*= 8,340 Å.[14]

Nous avons utilisées les donnés suivantes :

- ECUT énergie de coupure ENCUT = 500 eV
- Force inférieure à 10 −6 eV/Å
- Grille de point K est 10 10 10

Les critères de convergence pour la structure électronique sont :

- ECUT énergie de coupure ENCUT = 500 eV
- Grille de point K est 15 15 15

Après l'optimisation nous avons les résultats du tableau (III,1) avec:

u = (0,383-0,250) = 0,133

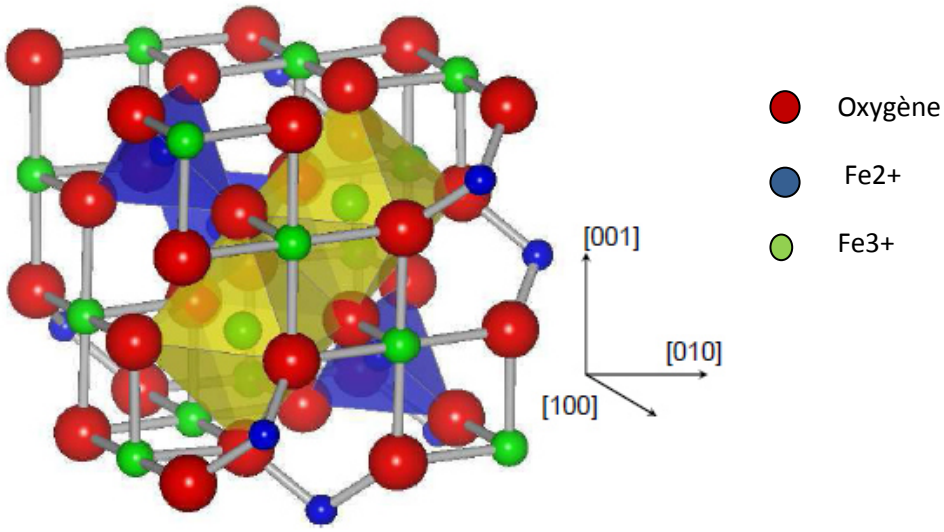


Figure III.1: La structure cristalline de Fe_3O_4. [14]

Nous avons fait une optimisation de la maille de Fe_3O_4, d'abord nous avons calculé l'énergie totale correspondante à chaque valeur de volume en utilisant les approximations de *LDA* +U. Ensuite, pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre, nous avons tracé le courbe de la minimisation d'énergie totale du notre système en fonction du volume, en utilisant le logiciel (*Origine Pro8)* et en faisant un ajustement du courbe obtenue par l4 équation de Murnaghan [1, 2].

L'équation d'état empirique de Murnaghan est utilisée pour déterminer les propriétés structurales du composé, notamment de minimiser l'énergie totale du système et les paramètres d'équilibre structuraux optimisés,; comme le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et la première dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression (B').

O n a donc l'équation de Murnaghane qui étude la variation de l'énergie en fonction du volume :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'.(B'-1)}\left[B_o\left(1-\frac{V0}{V}\right)+\left(\frac{V0}{V}\right)B'_o-1\right] \qquad \text{(III.1)}$$

Avec :

E(V) : c'est l'énergie totale à l'état fondamentale en fonction du volume.

E_0 : c'est l'énergie minimale de système.

V_0 : c'est le Volume de la maille conventionnelle de magnétite en état d'équilibre, il est donné par : $V_0 = a^3$ (III.2)

B_0 : c'est le module de compressibilité évalué. Il représente une pression *P*. Il est défini par :

$$B_0 = V_0 \frac{\delta P}{\delta V} = \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \qquad \text{(III.3)}$$

B'$_0$; c'est la dérivée de *B* par rapport à la pression P, déterminé par la relation :

$$B' = \frac{dB}{dP} \qquad \text{(III.4)}$$

Le paramètres de maille à l'équilibre a_0, le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' sont donnés l'ajustement Murnaghan reportés dans la figure sous dessous :

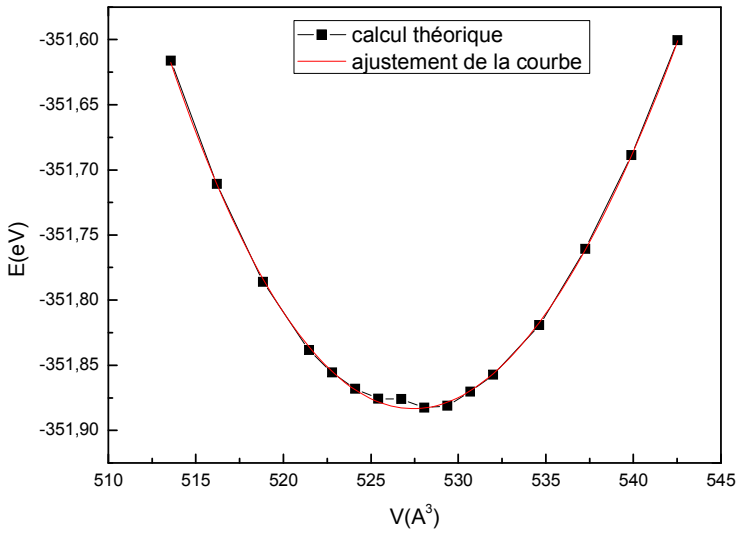


Figure III.2: Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de Fe_3O_4 par la méthode LDA+U.

Nous remarquons que nos résultats calculés par l'approximation LDA+U est plus proches des résultats théoriques et expérimentales.

	Calculé	Expérimental [11]	Autre [10]	Erreur relative
Le paramètre de maille (Å)	8,0794	8,3970	8.396	3,8%

Tableau III.3: La comparaison de paramètre de maille théorique et le résultat d'après la méthode LDA+U.

Le bulk modulus B0 (Gpa)	Le dérivé du bulk modulus
222	4,1

Tableau III.4: La valeur et le dérivé du bulk modulus B_0 [10].

Le résultat obtenu est presque égale a le résultat théorique et la légère différence est a cause de la méthode utilisé.

III.3. Les propriétés vibrationnelle :

Nous avons étudié ces propriétés pour avoir la stabilité de système (c'est-à-dire nous choisissons la structure la plus stable).

A cette raison nous déterminons les constantes d'élastiques et les modes normaux de notre système.

III.3.1. La constante élastique :

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumit à des contraintes mécaniques extérieures. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

Soit V_0 le volume de la structure S à l'équilibre. On fait subir à S une déformation ϵ. Le développement en série de Taylor de l'énergie donne :

$$E(\epsilon)=E(0)+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial E}{\partial \epsilon i}+\frac{1}{2}\sum_{i,j}^{6}\frac{\partial^2 E}{\epsilon i \epsilon j}\epsilon_i \epsilon_j \qquad \text{(III.5)}$$

A l'équilibre la dérivée première est nulle et il ne reste que les termes d'ordre supérieur et on arrive à ce que la densité d'énergie est une forme quadratique dans un espace à 6 dimensions. e = $\frac{E}{V}$ alors on a :

$$\boldsymbol{e} = \frac{1}{2} C_{ij}\, u_i\, u_j \qquad \text{(III.6)}$$

La stabilité mécanique exige que la valeur de « ***e*** » soit positive pour toute contrainte non nulle. Ceci implique que tous les subdéterminants sont strictement positifs [4].

La loi de Hook relie la contrainte et la déformation par les constantes élastiques. La structure cubique possède seulement trois constantes élastiques indépendants, C_{11}, C_{12} et C_{44}, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre qui sont générées par l'application de trois types déférents de déformation. La première équation est la formule du module de compressibilité dans le système cubique.

La stabilité mécanique d'un système cubique ne nécessite que les critères de la stabilité [5] :

$$C_{11} > 0$$

$$\det \begin{pmatrix} C11 & C12 \\ C31 & C22 \end{pmatrix} > 0 \qquad \text{(III .7)}$$

.

.

.

$$\text{Det}\begin{pmatrix} C11 & . & . & . & C16 \\ . & & & & . \\ C61 & . & . & . & C66 \end{pmatrix} > 0 \qquad \text{(III .8)}$$

Ces conditions pour contrôler la stabilité de système.

- ***Pour la structure cubique***

Le calcul du tenseur d'élasticité se réduit aux calculs de C_{11}, C_{12} et C_{44}

Les conditions de stabilité deviennent :

- $C_{11} > 0$
- $C_{11} - C_{12} > 0$
- $C_{44} > 0$

Le calcul des constantes élastiques donne les résultats suivants :

C_{ij}	Valeur (GPa)
C_{11}	315,9
C_{12}	186,7
C_{44}	88,8

Tableau III.5: Le résultat de calcul de constante élastique.

Donc nos résultats vérifient les conditions de stabilité exigées sur les constantes élastiques.

III.3.2.Les modes normaux de vibration.

L'étude des modes normaux de vibration gagne de l'importance car ils reflètent la structure et sa stabilité dynamique. M. Born et K. Huang [6] montre qu'un cristal est stable pour toute petite déformation si tous les modes normaux présentent des fréquences réelles i.e. les valeurs propres de la matrices dynamique sont positives.

Nous calculons la fréquence et nous obtenons pour la plus petite fréquence la valeur suivante :

$$\frac{f}{i} = 3{,}6512\ cm^{-1} \qquad \text{(III.9)}$$

f : la fréquence de système

i : le nombre imaginaire

La valeur imaginaire de fréquence est très faible, alors la structure est stable.

III.4. Etude des propriétés électroniques et magnétiques.

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de matériau (conducteur, semi-conducteur ou bien isolant), le comportement magnétique (diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, ferrimagnétique). Les propriétés électroniques et magnétiques d'un système solide à l'état fondamental sont dues à la différence de populations des niveaux spin up et spin down.

III .4.1. Structure de bandes d'énergie et densité d'états :

La structure de bande est une représentation dans l'espace réciproque soumis à la relation de dispersion, qui nous aide à mieux comprendre le phénomène de conduction (la nature de matériau soit conducteur ou bien semi conducteur).

La méthode *LDA+U* présentée dans cette partie s'avère être une combinaison de l'approximation *LDA* et de ce type de modèle : une correction est apportée localement, uniquement sur les orbitales ***d*** dans le cas qui nous intéresse.

Les figures (III.3*)* et (III.3,1*)* représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental.

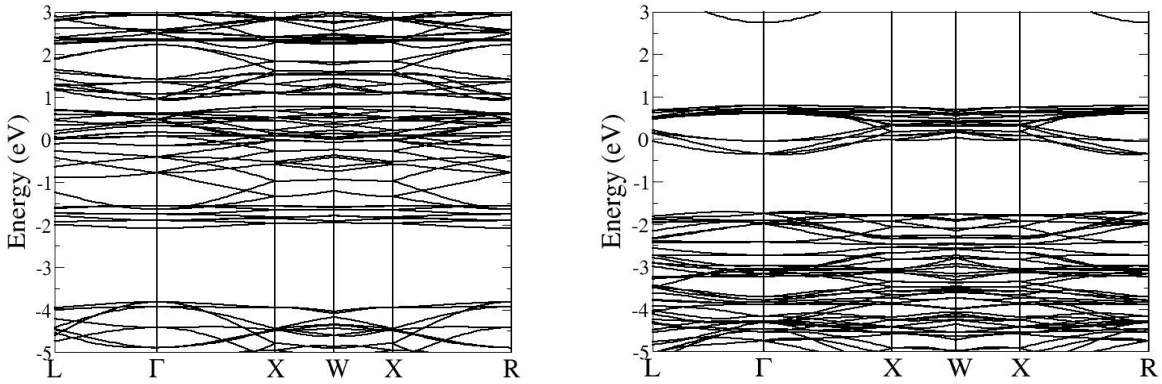


Figure III.3: Les structures de bandes de Fe_3O_4 en fonction de point de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les deux cas de spin down et spin-up respectivement.

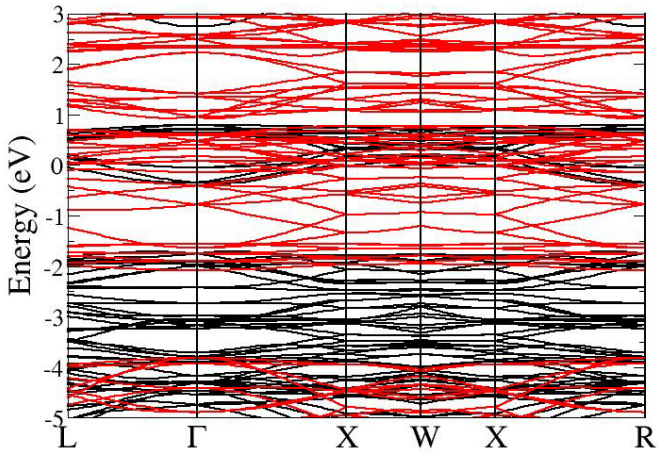


Figure III.3.1: La structure de bande totale par l'approximation LDA+U.

Dans la figure (III.3.1), la structure de bande totale ne contient pas un gap donc le matériau est un conducteur. À niveau de Fermi, on voit que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont très proche, on ne trouve pas un gap à tous les points des symétries, ce qu'explique le comportement d'un conducteur de ce matériau.

D'autre part, d'après les recherches il ya trois cas pour définir la nature de Fe_3O_4 :

- **1ere cas : semi métallique**

Il faut obtenus une structure de spin à un gap (semi conducteur) et l'autre n'a aucun gap (métal) [8].

- **2ere cas : semi conducteur**

Si les deux structures des bandes up et down ont un gap [9].

- **3eme cas : conducteur**

Si les deux structures des bandes n'ont aucun gap, comme notre cas.

Les figures sont complétées avec les densités d'états correspondantes (III.4, 5) obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham (avec LDA+U) au moyen de la méthode PAW pour le Fe_3O_4.

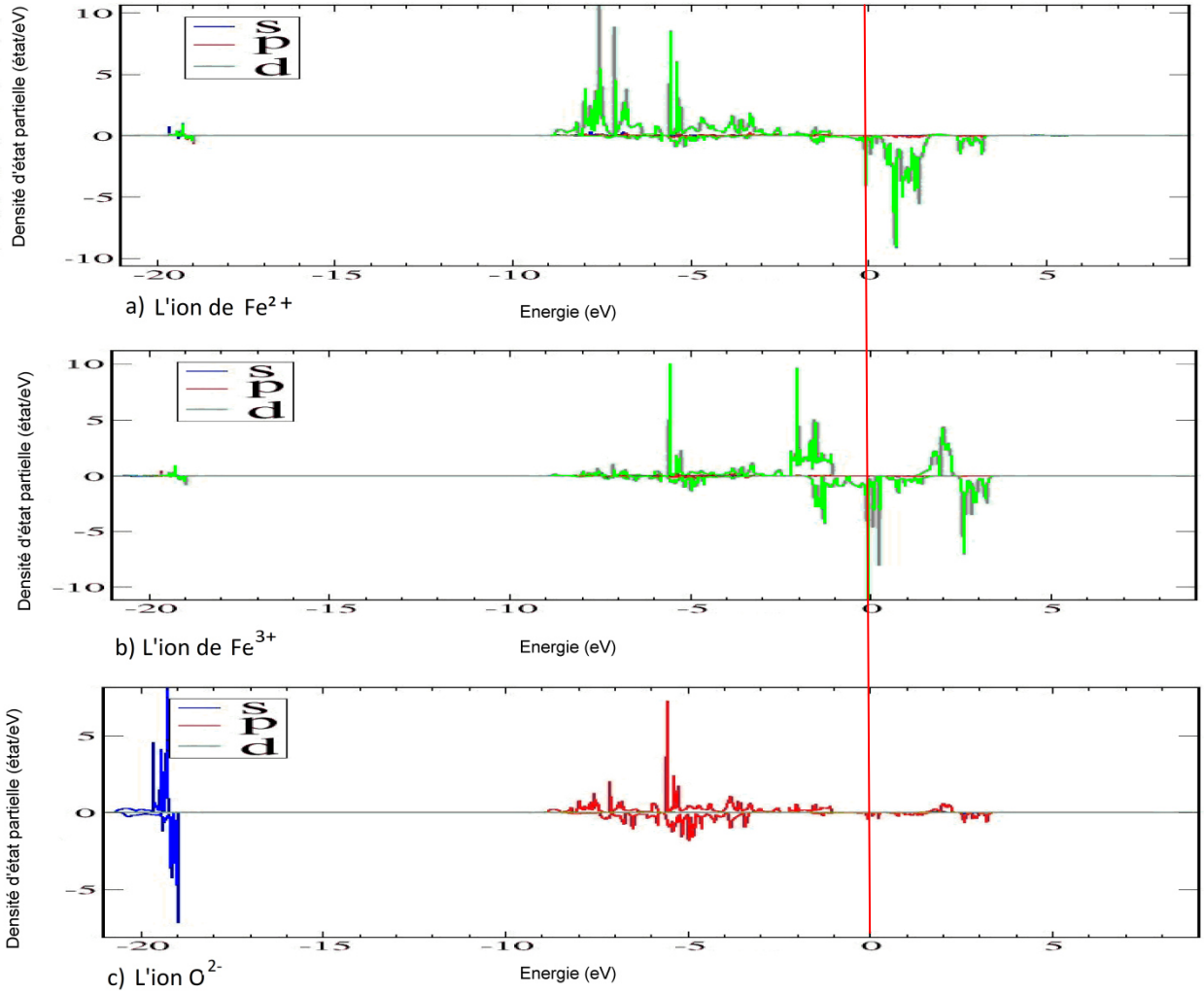


Figure III.4: Représente la densité d'état projeté de chaque élément de Fe_3O_4.

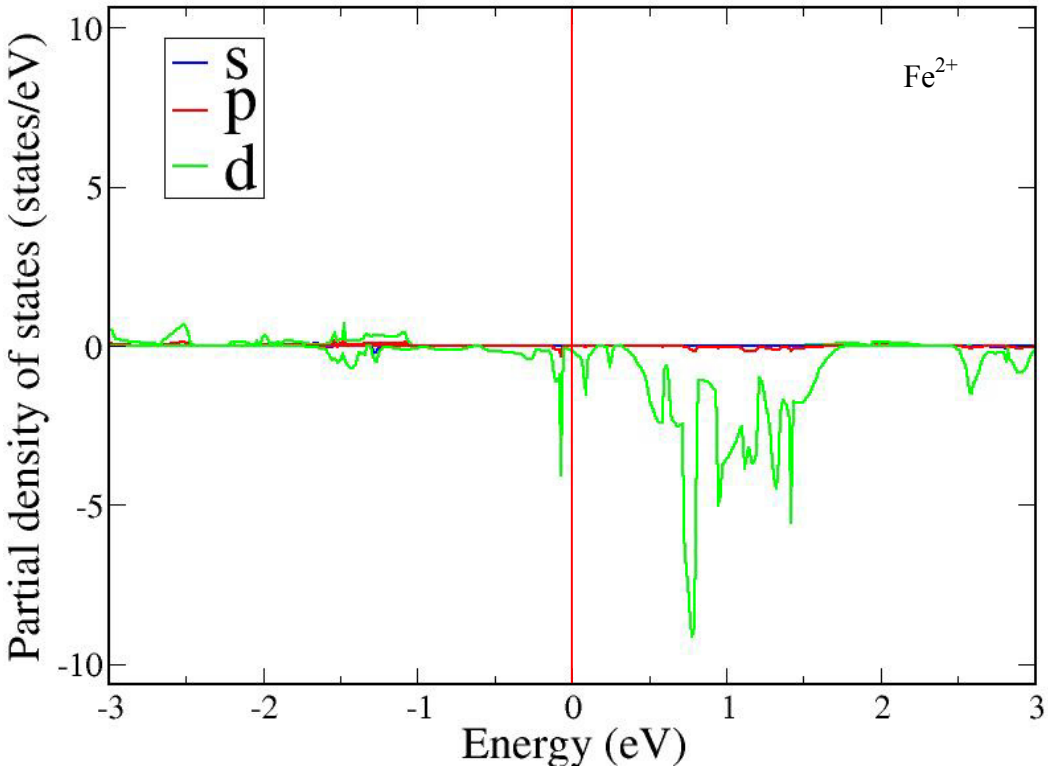


Figure III.5: Représente la densité d'état de Fe^{2+}.

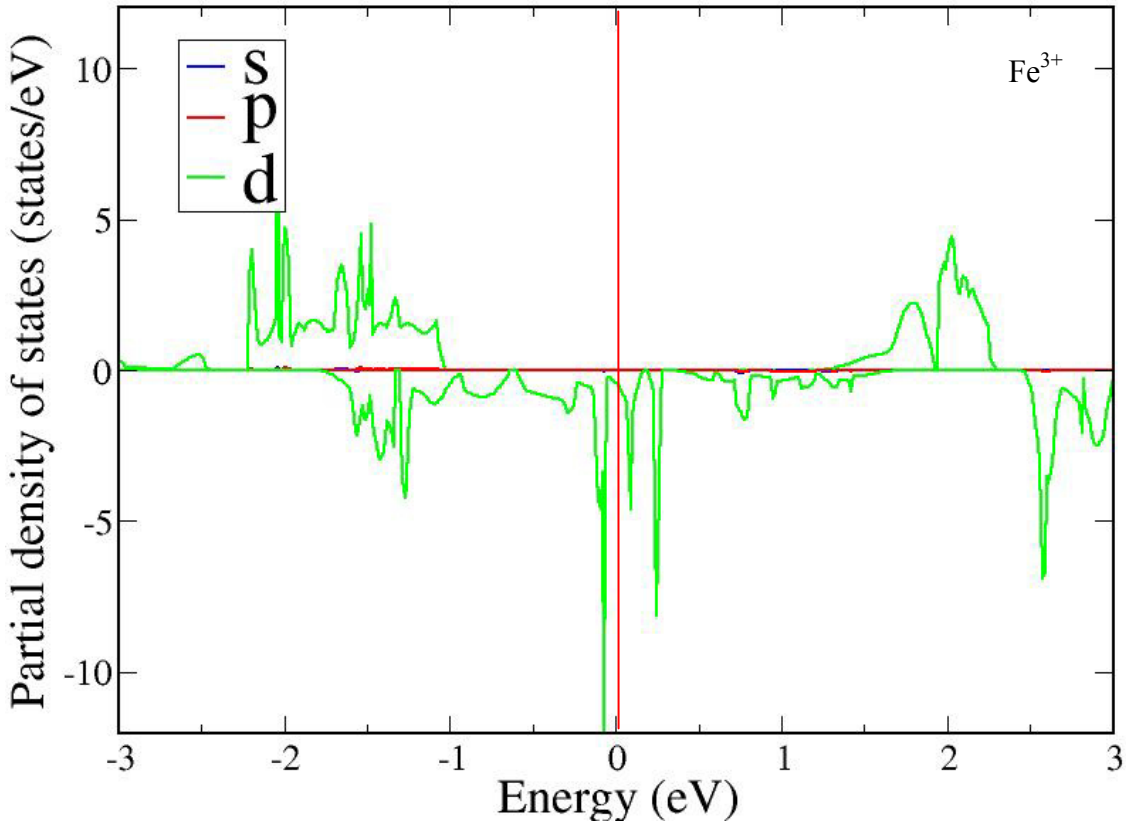


Figure III.6: Représente la densité d'état de Fe^{3+}.

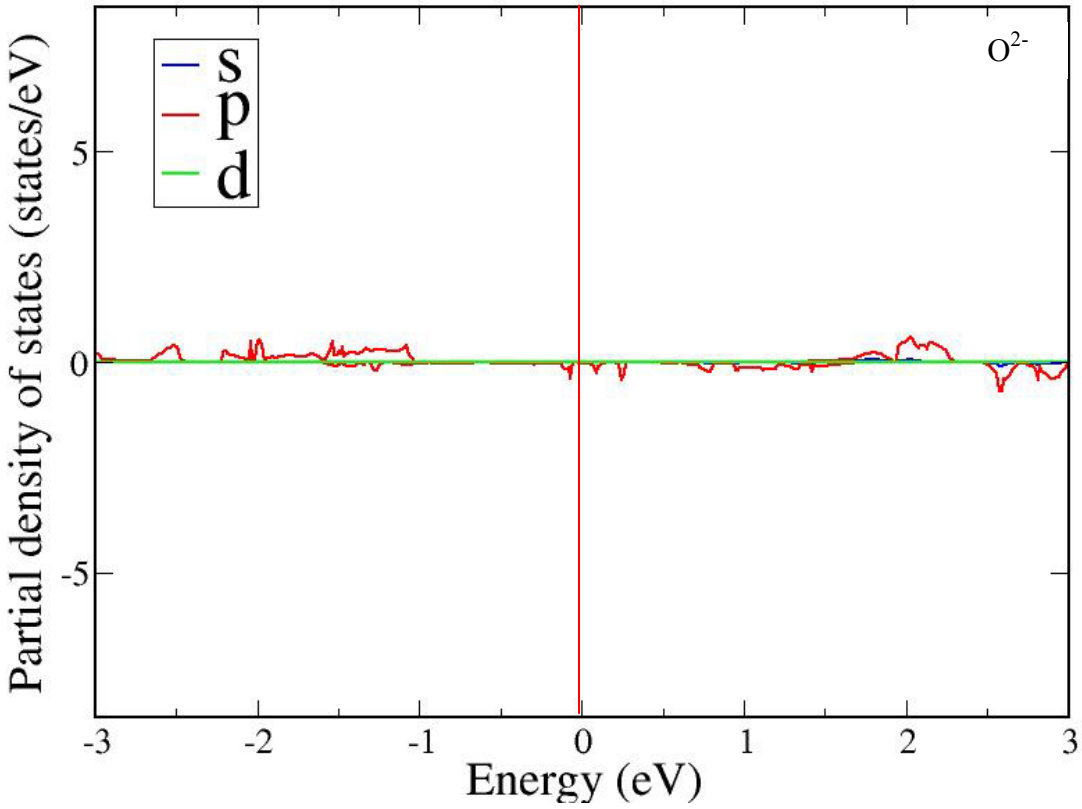


Figure III.7: Représente la densité d'état d'O2- .

Les états d qui contribuent fortement à la densité d'état dans la gamme d'énergie comprise entre -9 eV jusqu'à 3,2 eV pour chacun 2 atomes Fe^{2+} et Fe^{3+} pour les électrons de spin majoritaire. Alors que les électrons de spin minoritaire sont entre -19 eV jusqu'à -18 eV pour les atomes de fer.

Nous avons observés que il ya une faible contribution aux l'état p et s pour l'oxygène. Le spin minoritaire comprise dans la gamme d'énergie entre -21 eV jusqu'à -19 eV et le spin majoritaire entre -9 eV jusqu'à 3,2 eV.

C'est la symétrie entre populations de spin up et spin down qui montre l'absence ou la présence de l'aspect magnétique.

Dans le cas général, la comparaison entre la densité d'état d'un Fe_3O_4 permet d'avoir une idée sur le mécanisme physique de la formation d'états un conducteur. Le nombre des états des spins minoritaires (*down*) et des spins majoritaires (*up*) [7]. Les électrons de valence de couche *d* (configurations *3d*) de Fe_3O_4 qui a donné les propriétés nous intéresse. D'abord dans le premier graphe de Fe^{2+} les électrons d'état *d* up a majorité de participation que les électrons d'état down (max «état up =11, max down= -9).

Deuxième graphe de Fe^{3+} les électrons de l'état down sont des majoritaire de participation de couche valence que les électrons up.

Finalement, le graphe d'oxygène on a la participation des électrons de l'état s moins que l'état p et les spins up plus que down.

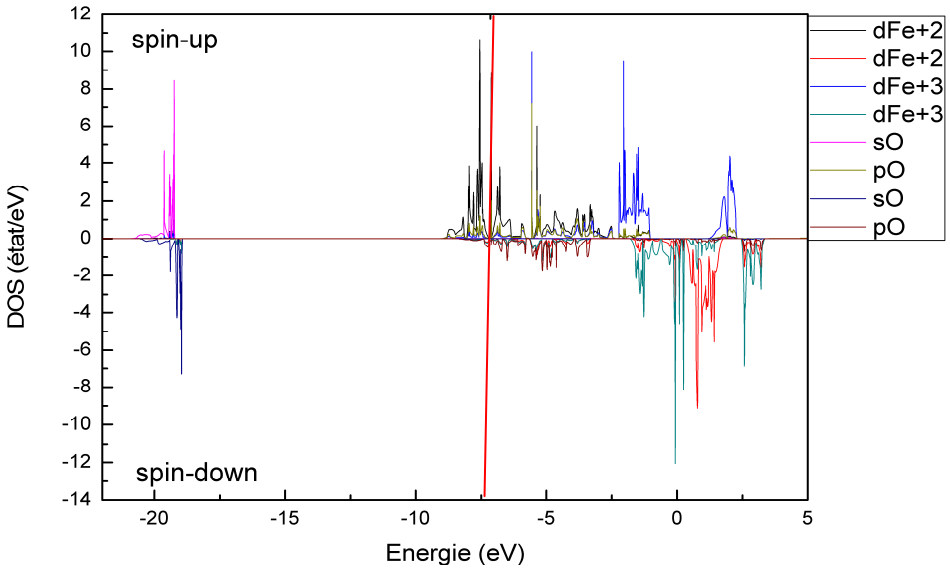


Figure III.8: Les densités d'état des éléments de Fe_3O_4 par LDA+U.

D'après ce graphe, les piques de Fe^{3+} down sont le max de tous les piques. Donc les propriétés se basé sur cette état de densité plus que les autres ($Fe2^{+}$ et O^{2-}).

Ensuite on a une hybridation entre les états d de fer et p d'oxygène par super échange et double échange.

La magnétite en dehors de les propriétés est un semi conducteur dans le cas réel car à partir d'une certaine température les électrons peuvent « sauter » des ions Fe^{2+} vers Fe^{3+} dans les mêmes sites octaédriques et contribuer à une conduction électronique dite « par hopping ».

Les ferrites peuvent combiner à l'oxyde de fer et les autres oxydes métalliques ces composés sont magnétiques avec des températures de curie comprises entre 300et 600 C^{o}.

C'est le physicien français LOUIS Néel qui à explique leur propriétés par la théorie des ferrimagnétismes. Il a montré que les interactions d'échanges entre les moments de spin des cations entrainent un alignement parallèle des moments dans chaque sites A et B du spinelle moins que des interactions de super échange par l'ion d'oxygène ionisaient un antiparallélisme des moments entre les sites A et B par couplage antiferromagnétique de telle sorte que la configuration magnétique

était alors :

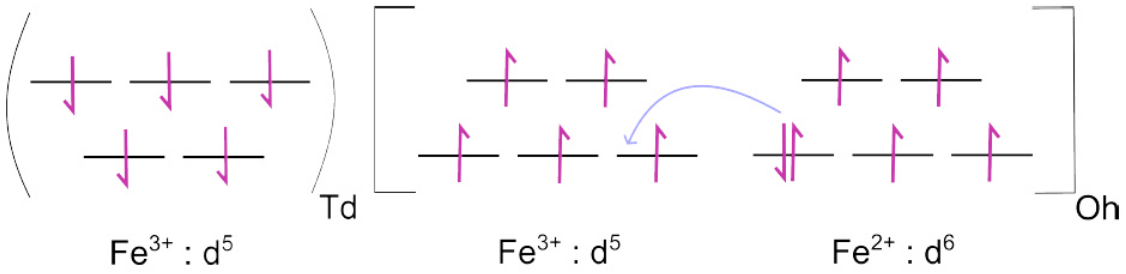


Figure III.9: Les interactions double échange et super échange.

Les configurations électroniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont respectivement: $(4s)^2(3d)^6$ et $(4s)^2(3d)^5$. Leur couche (3d) partiellement remplie donne à ces ions leur magnétisme, ceci donne donc pour Fe^{3+} un moment de spin de 5 μ_B et un moment orbital nul, du fait de sa couche à demi remplie, et pour Fe^{2+} un moment de spin de 4 μ_B et un moment orbital de 2 μ_B.

Dans les oxydes magnétiques et mêmes conducteurs, les moments magnétiques peuvent être considérés comme des spins localisés portés par les cations. Ces moments sont couplés par un mécanisme premier voisin c'est-à-dire les deux cations liés à un même ion oxygène sont couplés indirectement par l'intermédiaire de cet oxygène.

En effet. Certaines configurations des moments des différents ions permettent une délocalisation plus importante des électrons et sont donc plus favorables. La géométrie des orbitales sp de l'oxygène dans une structure spinelle est discutée car l'oxygène et les deux ions de fer sont proches de l'orbitale hybride sp3.

L'interaction de super échange met en jeu les 2 électrons d'une orbitale 2p de l'oxygène, et favorise l'état qui leur permet d'optimiser leur énergie en se délocalisant simultanément.

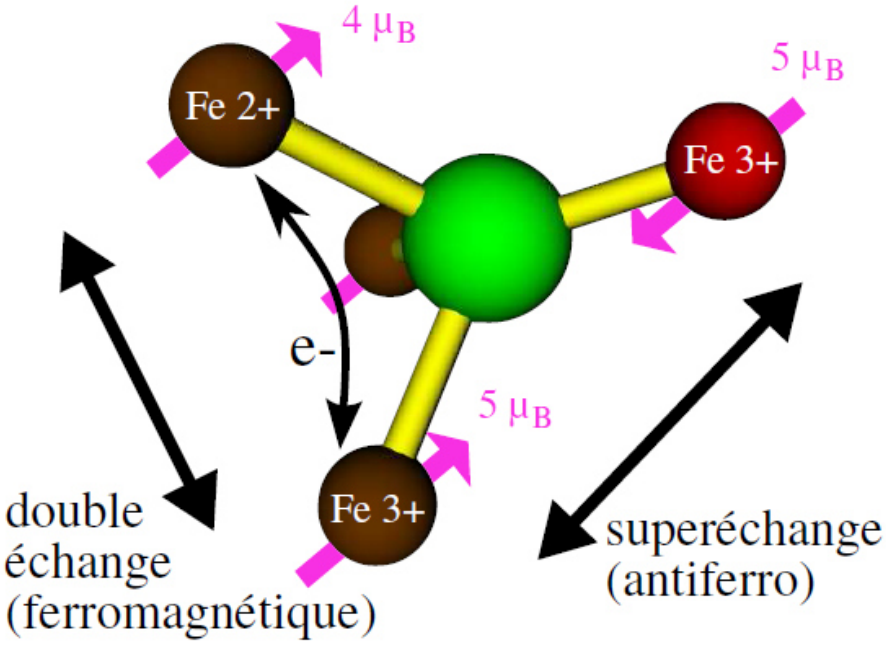


Figure III.10: L'échange d'électron entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}.

Le couplage magnétique entre les cations dans un oxyde ne se fait pas par échange direct, mais par médiation des anions oxygène. L'ordre magnétique d'un oxyde à valence mixte est ainsi déterminé par la combinaison du double et du super échange. Le super-échange est basé sur une hybridation des orbitales du ligand et celles des cations métalliques. Le couplage (signe, intensité) dépend de la nature chimique des cations, de la distance cation-O et de l'angle cation-O-cation.

Si le super-échange suffit à décrire les interactions magnétiques dans les oxydes isolants, il n'en est pas de même pour les oxydes conducteurs à valence mixte tels que Fe_3O_4. Il faut alors recourir au mécanisme du double échange,

Le principe du double échange consiste en deux transferts simultanés d'électrons. Les orbitales du ligand étant toutes pleines, l'électron arrivant sur le ligand doit avoir le même spin que l'électron qui, en quittant le ligand, rend disponible une orbitale.

Nous calculons le μ_B de nos système nous obtenons la valeur suivante :

$$\begin{cases} \mu_{B1} = -4{,}086\ \mu_B & \text{pour } Fe^{2+} \\ \mu_{B2} = 3{,}894\ \mu_B & \text{pour } Fe^{3+} \\ \mu_{B3} = 0{,}082\ \mu_B & \text{pour } O^{2-} \end{cases}$$

Le moment magnétique total est :

$\mu_B = 8\times (\mu_{B1}) + 16\times (\mu_{B2}) + 32\times(\mu_{B3})$

$\mu_B = 32{,}24\ \mu_B$

$\mu_B = 4{,}03\ \mu_B$ alors que la valeur expérimentale est de $4{,}07\ \mu_B$ [12].

Nous conclurons finalement que le Fe_3O_4 est un matériau conducteur, ensuite est un matériau ferrimagnétique a cause l'hybridation entre les électrons de valence des ions de fer.

Nos matériau est :

- conducteur parce qu'il n'a pas un gap dans ca structure.
- ferrimagnétique car il ya une hybridation entre ces ions de fer.

Les références

[1] VG Tyuterev and Nathalie Vast. Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy. *ComputationalMaterials Science*, 38(2) :350–353, 2006.

[2] R Gaudoin and WMC Foulkes. Ab initio calculations of bulk moduli and comparison with experiment.*Physical Review B*, 66(5) :052104, 2002.

[3] FD Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9) :244–247, 1944.

[4] Max Born, Kun Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon
Press (1954).

[5] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford University Press, Oxford, 1985.

[6] Gauge Fields in Solids. Hagen Kleinert.Woeld Scientific.

[7] GustavoMDalpian, Su-HuaiWei, XG Gong, Antônio JR da Silva, and A Fazzio. Phenomenological band structure model of magnetic coupling in semiconductors. *Solid state communications*, 138(7) :353–358, 2006.

[8] Belakroum, K. Magnétisme et structure dans le système spinelle Cu y Cr y Zr 2-y Se4 (1.00< y< 1.30).

[9] S. Brice-Profeta, Thèse de doctorat**,** Université Pierre et Marie Curie (2004)

[10] Fonin, M., Pentcheva, R., Dedkov, Y. S., Sperlich, M., Vyalikh, D. V., Scheffler, M., ... & Güntherodt, G. (2005). Surface electronic structure of the Fe 3 O 4 (100): Evidence of a half-metal to metal transition. Physical Review B, 72(10), 104436.

[11] Arras, R. (2010). *Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe_3O_4/MgO(001)* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

[12] Meillon, S. (1996). *Etude des nouvelles proprietes de la magnetite et de l'hematite apres transformation par irradiation et par mecanosynthese* (Doctoral dissertation, Paris 11).

[13] Pauly, M. (1900). *Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnétotransport* (Doctoral dissertation, Strasbourg).

[14] Bataille, A. (2005). Etude des propriétés physiques des films de Fe3O4 épitaxiés et de la polarisation en spin à l'interface Fe3O4/γ-Al2O3 (Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI).

Conclusion générale

Durant ce travail nous avons caractérisé la ferro spinelle dite magnétite de formule Fe_3O_4. Ceci est fait par l'étude des propriétés structurales, vibrationnelles,, électroniques et magnétiques. Le calcul de ces propriétés est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Nous avons choisis la méthode APW avec approximation LDA+U. Ce calcul est réalisé par le code VASP.

Il se trouve que nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques précédant. Nous estimons que ce travail soit la base des prochaines études pour caractériser et prévoir d'autres matériaux.

Dans la troisième partie le travail s'est focalisé sur l'analyse des résultats obtenu par le calcul ab initio, d'abord les propriétés structurelles et vibrationnelle pour connaitre la stabilité de notre système. Ensuite, l'étude des propriétés magnétiques est réalisée pour connaitre la nature de Fe_3O_4.

- La structure de bande montre qu'il s'agit d'un conducteur parce qu'il n'a pas un gap. Cette résultat n'est proche des valeurs théoriques et expérimentales des précédents recherches. Le calcul de la densité d'état partielle montre qu'il y a une hybridation entre les électrons d des atomes de fer et des électrons p d'oxygène.
- Il y a une antisymétrie entre la population des états de spin up et celle de spin down de magnétite ce qui confirme que de Fe_3O_4 a un comportement ferrimagnétique.
- Le calcul de moment magnétique montre que Fe_3O_4 a un moment magnétique proche du moment magnétique de Fe^{2+}.

Le travail effectué s'inscrit dans l'étude ab-initio pour déterminer les propriétés des matériaux, il ouvre la voie à de nouvelles recherches fondamentales des matériaux et leur incorporation technologique.