

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DE LA MATIERE DE
DIMENSIONNALITE REDUITE
MEMOIRE DE MASTER

Thème :

**Étude *ab initio* d'agrégats
d'osmium (Os_n , $n=1,\dots,6$) et de fer sur une
surface d'osmium (001).**

Proposé et dirigé par :

ZEMIRLI MOURAD

Présenté par :

L'hadj Taous

Remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble des professeurs qui ont contribué à mes études, en particulier monsieur ZEMERLI pour sa prise en charge et notamment pour son suivi.

Je tiens à remercier mes parents, toute ma famille et tous mes amis pour leurs soutiens le long de mon cursus universitaire.

Table des matières

Chapitre 1 : Méthodologie et cadre théorique.

1-1-Introduction	2
1-2-Approches Théoriques	2
1-2-1-L'équation de Schrödinger	2
1-2-2-Approximation de Born-Oppenheimer	3
1-2-3-Approximation de Hartree	4
1-2-4-Approximation de Hartree-Fock	4
1-2-5-Théorie de la fonctionnelle densité (DFT)	4
1-2-5-1-Théorème de Hohenberg et Kohn	5
1-2-5-2-Équation de Kohn et Sham	5
1-2-6-Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(r)$	6
1-2-6-1-Approximation de la densité locale (LDA)	6
1-2-6-2-Approximation du gradient généralisé (GGA)	7
1-2-7-Le théorème de Bloch et les bases d'ondes planes	7
1-2-7-1-Le théorème de Bloch	7
1-2-7-2-La méthode d'ondes planes	8
1-2-8-Les pseudopotentiels	8
1-3-Conclusion	9

Chapitre 2 : Le code Quantum Espresso.

2-1-Introduction	10
2-2-Le code PWSCF	10

2-3-L'utilisation du code PWSCF	10
2-3-1-Le fichier input	13
2-3-2-Le fichier output	13
2-3-3-commandes utilisées	13
2-4-Conclusion	14

Chapitre 3 : Optimisation des paramètres et étude des agrégats de l'osmium ($Os_n, n=1,..6$).

3-1-Introduction	15
3-2-L'optimisation des paramètres de calculs	15
3-2-1-Détermination de l'énergie de coupure	15
3-2-2-Détermination de la densité de points-k	16
3-2-3- Détermination du paramètre de maille	17
3-3-L'osmium en surface (0 0 1)	18
3-3-1-Méthode du slab	18
3-3-2- Détermination de la densité du vide	21
3-4- Étude des agrégats d'osmium Os_n	21
3-4-1- Détermination de l'arête de la boîte de simulation L	21
3-4-2-Les agrégats Os_n	22
3-4-2-1-Résultats et discussion	22
3-4-2-2- Les structures géométriques des agrégats Os_n	24
3-5-Conclusion	26

Introduction générale

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant de part la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant d'obtenir une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, dans les nouvelles technologies, mais aussi de comprendre l'organisation de matière au sein de structures formés d'atomes ordonnés à l'échelle atomique.

Le travail ci-présenté sera divisé en trois parties. Dans la première, on exposera les différentes méthodes de calcul de la structure électronique qu'on a utilisé, et on examinera les deux théories fortement liées, sur les quelles reposent ces méthodes de calculs, par traitement informatique, la théorie de la fonctionnelle densité d'une part, et celles des pseudo-potentiels d' autre part.

La deuxième partie sera consacrée au code de calcul ab *initio*, le paquet Quantum Espresso Où l'on citera le formalisme (DFT + onde plane + pseudo-potentiel) sur le quel repose le code PWSCF, aussi on illustrera son utilisation et les commandes utilisées.

En final, dans la troisième partie, on traitera premièrement, les différents paramètres de calculs utilisés pendant toutes la simulation, puis on fera une petite aperçue sur la construction du slab d'osmium, ainsi que le comportement magnétique du slab d'osmium contenant un atome du fer, en dernier, on réalisera une petite étude sur les agrégats d'osmium.

Chapitre 1 : Méthodologie et cadre théorique.

Introduction :

Les méthodes de type *ab initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système, comme sa structure électronique. La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement notamment grâce à quelques approximations, présentées brièvement dans ce chapitre.

1-Approches théoriques :

1-1- L'équation de Schrödinger :

L'état fondamental d'un système physique en interaction est déterminé en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$H \psi_n (r_i, R_n) = E_n \psi_n (r_i, R_n) \quad (1)$$

Avec H l'opérateur hamiltonien, $\psi_n (r_i, R_n)$ une fonction d'onde associée à l'état d'énergie E_n (ou n est un nombre entier représentant la quantification de l'énergie du système, r_i est le vecteur position de l'électron i , R_n celui de l'ion n). L'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e (r) + T_{ions} (R) + V_e (r) + V_{ions} (R) + V_{ext} (r, R) \quad (2)$$

Les termes $T_e (r)$, $T_{ions} (R)$ sont respectivement les énergies cinétiques des électrons et des ions, $V_e (r)$ désigne le potentiel d'interaction entre les électrons, $V_{ions} (R)$ est le potentiel d'interaction entre les ions, et $V_{ext} (r, R)$ représente le potentiel externe subi par les électrons sous l'effet des champs externes imposés par les ions.

Avec :

$$T_e (r) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla^2 r_i \quad (3)$$

$$T_{ions} (R) = \frac{-\hbar^2}{2M_n} \sum_n \nabla^2 R_n \quad (4)$$

$$V_{int}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (5)$$

$$V_{ions}(R) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq k} \frac{Z_n Z_k e^2}{|R_n - R_k|} \quad (6)$$

$$V_{ext}(r, R) = \sum_{i \neq n} \frac{Z_n e^2}{|R_n - r_i|} \quad (7)$$

$\hbar = h/2\pi$ ou h est la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_n la masse du cœur de l'ion et Z_n sa charge.

L'équation de Schrödinger s'avère très compliquée à résoudre analytiquement, vue la complexité des interactions du grand nombre de particules à prendre, par exemple c'est le cas des effets de corrélations et d'échanges électroniques. De manière à simplifier la résolution de cette équation, différentes approximations ont été faites.

1-2-Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation appelée aussi « adiabatique » de Born-Oppenheimer [1], offrant la possibilité de traiter séparément le mouvement des électrons de celui des noyaux, s'appuie sur l'importance de la différence de masse entre l'électron et le noyau. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion m_e/M_n est en effet toujours inférieur à 5.10^{-4} implique que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Le système est alors assimilé à un gaz inhomogène d'électrons de densité $\rho(r)$ en interaction mutuelle dans le potentiel extérieur créé par le réseau périodique des noyaux, les positions des noyaux étant fixes, l'opérateur $T_{ions}(R)$ peut être négliger dans l'opérateur hamiltonien. La fonction d'onde et l'hamiltonien s'écrivent comme suit :

$$\psi_n(r_i, R_n) = \Phi(R) \square_R(r) \quad (8)$$

$$H = T_e(r) + V_e(r) + V_{ions}(R) + V_{ext}(r, R) \quad (9)$$

Avec $\Phi(R)$ fonction d'onde décrivant le noyau, $\square_R(r)$ fonction d'onde décrivant les électrons, et ne d'épandant que de façon paramétrique des positions ioniques.

La résolution de l'équation de Schrödinger reste très compliquée à cause du terme d'échange et de corrélation entre électrons qui se présente toujours comme un problème à N corps.

1-3- approximation de Hartree :

Dans cette approximation, la fonction d'onde est le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \times \psi_2(r_2) \times \dots \times \psi_n(r_n) \quad (10)$$

L'hamiltonien s'écrit :

$$H_H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla^2 r_i - Z \sum_r \frac{1}{r-r'} - e \int \rho(r) \frac{1}{r-r'} \quad (11)$$

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (12)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique des électrons, le deuxième et le troisième terme sont respectivement le potentiel dû aux noyaux et le potentiel électrostatique moyen des autres électrons. Dans cette approximation la fonction d'onde de Hartree [2] exclu le principe de Pauli, de ce fait, une autre approximation fut développée par Hartree-Fock [3].

1-4-Approximation de Hartree-Fock :

De façon à respecter le principe de Pauli, en 1930 Fock [4] avait remplacé la fonction d'onde de Hartree [2] par le déterminant de Slater, ce qui a permis d'aboutir à une fonction d'onde antisymétrique.

L'hamiltonien s'écrit :

$$H = H_H + V_F(r) \quad (13)$$

$$V_F(r) = \sum_j \int \frac{dr}{r-r'} \psi_j^*(r') \psi_i(r) \psi_i^*(r) \quad (14)$$

$V_F(r)$ est le potentiel d'échange introduit par Fock [4], ce terme est négatif, provient du mouvement corrélé des électrons de spins antiparallèles. Bien que cette approximation vienne à compléter celle qui était introduite par Hartree [2], mais toute fois, elle reste insuffisante pour décrire tous les effets de corrélations et d'échange entre les électrons.

1-5- Théorie de la fonctionnelle densité :

Au milieu des années soixante, une autre théorie, celle de la fonctionnelle densité (DFT), fut proposée par Hohenberg et Kohn[5], Kohn et Sham [6], basée sur l'utilisation de la densité électronique à la différence des approximations précédentes qui reposent sur l'utilisation de la fonction d'onde.

1-5-1-Théorèmes de Hohenberg et Khon :

- **Théorème 1 :** Toutes observables physiques d'un système d'électrons en interaction, sont déterminés par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(r)$.
- **Théorème 2 :** L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonction de la densité électronique, et l'énergie totale de l'état fondamental est égale au minimum de cette fonctionnelle.

$$E = E[\rho(r)] \quad \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)|_{\rho(r)=\rho_0(r)}} = 0 \quad (15)$$

La connaissance de la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ suffirait de déterminer l'énergie totale du système, ainsi ses propriétés à l'état fondamental, cependant cette fonction demeure inconnue. Il est par conséquent nécessaire de faire appel à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn et Sham [6].

1-5-2-Équations de Kohn et Sham :

Suite aux travaux de Hohenberg et Kohn [5], en 1965 une approche fut proposée par Kohn et Sham[6], qui est constituée de l'approximation suivante :

- Le système réel étudié est redéfini comme un système de particules fictives sans interactions évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, et de même densité $\rho(r)$ que celle caractérisant le système réel. Les fonctions d'ondes $\psi_i(r)$ sont solutions des équations de Khon et Sham [7].

$$[T_e^i(r) + V_{eff}(r)] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (16)$$

$T_e^i(r)$ est l'opérateur de l'énergie cinétique des particules fictives sans interactions, ϵ_i est l'énergie totale de l'état $\psi_i(r)$, sont potentiel effectif $V_{eff}(r)$ formulé en tant que fonctionnelle de la densité électronique s'écrit comme suit :

$$V_{eff}(r) = V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + \frac{\partial E_H[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} + \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (17)$$

avec $E_H[\rho(r)]$ fonctionnelle correspondant à la composante de Hartree [2] de l'énergie de répulsion électron-électron, $E_{XC}(r)$ est l'énergie d'échange-corrélation.

$$E_X [\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} \partial r \partial r' \quad V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC} [\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (18)$$

$$V_{eff}(r) = V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \partial r' + V_{XC}(r) \quad (19)$$

$$\rho(r) = \sum_i^n |\psi_i(r)|^2 \quad (20)$$

$V_{XC}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation. L'énergie d'échange est définie comme étant la réduction d'énergie interne d'un système de gaz électronique réel présentant des interactions coulombiennes et des interactions de spin par rapport à l'énergie d'un système de gaz d'électron non interactif, cette réduction s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz réel, et la différence entre cette énergie et l'énergie cinétique du gaz fictif est l'énergie de corrélation. Le potentiel d'échange-corrélation est donc la différence entre l'énergie cinétique et de l'énergie interne du gaz réel et du gaz fictif, $V_{XC}(r)$ s'écrit :

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - [T_e^i(r)]] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (21)$$

Comme l'expression analytique de $V_{XC}(r)$ est inconnue des différentes approximations ont été faites pour la déterminer.

1-6- Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(r)$:

1-6-1-approximation de la densité locale LDA :

Dans l'approximation LDA (Local Density Approximation), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous forme d'un gaz d'électron uniforme. Elle consiste à supposer que l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut s'écrire sous l'expression :

$$E_{XC}^{LDA} [\rho(r)] = \int \frac{LDA}{XC} [\rho(r)] \rho(r) \delta r \quad (22)$$

dans la quelle $\frac{LDA}{XC} [\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$. Le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \frac{LDA}{XC} [\rho(r)])}{\delta \rho(r)} \quad (23)$$

Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de la LDA, fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme.

En revanche elle échoue dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis de r tels que ceux impliquant des électrons f .

1-6-2- Approximation du gradient généralisé :

Une autre étape réalisée à fin d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(r)|$. Grace à cette modification, la fonctionnelle $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ proposée par Perdew-Berku-Ernezerhof [7] rend compte du caractère non uniforme du gaz électronique. Dans le formalisme de la GGA (Generalized Gradient approximation) la fonctionnelle $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ s'écrit selon l'équation :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int_{XC} [\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \rho(r) \delta r \quad (24)$$

dans la quelle $\epsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non-uniforme.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître d'une façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA. En revanche pour des corrélations à longue portée, la GGA ne décrit pas correctement le comportement des systèmes, en raison de son caractère local.

1-7- Le théorème de Bloch et les bases d'ondes planes :

1-7-1- Le théorème de Bloch :

On génère une structure cristalline à partir d'une maille primitive contenant un motif moléculaire associé à un nœud du réseau, cette maille se reproduit infiniment dans les trois directions de l'espace. Étant donné que les positions des atomes sont périodiques dans le réseau, le potentiel externe est nécessairement périodique vu qu'il est dépendant des positions de ces atomes, et la forme de leurs fonctions d'ondes en dépend aussi. Pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau R :

$$V_{ext}(r+R) = V_{ext}(r) \quad (25)$$

Le théorème de Bloch [8] stipule que chaque fonction d'onde $\Phi_k^n(\vec{r})$ peut s'exprimer comme le produit d'une onde plane e^{ikr} par une fonction $u_k^n(r)$ ayant la périodicité du réseau cristallin avec (n indice de bande, k vecteur d'onde appartenant à l'espace réciproque).

$$\Phi_k^n(\vec{r}) = u_k^n(r) e^{ikr} \quad (26)$$

$$u_k^n(r+R) = u_k^n(r) \quad (27)$$

La fonction périodique $u_k^n(r)$ peut être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_k^n(r) = \frac{1}{v^{\frac{1}{2}}} \sum_k C_k^{nk'} e^{ik'r} \quad (28)$$

avec v le volume de la cellule de simulation, k' vecteur translation du réseau réciproque, en combinant les équations (26) et (28), la fonction d'onde $\Phi_k^n(\vec{r})$ s'écrit alors :

$$\Phi_k^n(\vec{r}) = \frac{1}{v^{\frac{1}{2}}} \sum_k C_k^{nk'} e^{i(k'+k)r} \quad (29)$$

La fonction d'onde $\Phi_k^n(\vec{r})$ s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs k dans l'espace réciproque. À fin de résoudre ce problème et d'avoir un ensemble discret et régulier de vecteurs k dans la première zone de Brillouin, une approche de Monkhorst-Pack [9] a été développée.

1-7-2- La méthode onde plane :

Étant donné que l'ensemble des vecteurs d'ondes k soit discret et fini, toute fois la fonction d'onde $\Phi_k^n(\vec{r})$ s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes, la base employée devrait être infinie, ainsi pour chaque vecteur k de la première zone de Brillouin, seuls les ondes planes de vecteurs d'onde $k + k'$ vérifiant l'égalité suivante sont prises en compte :

$$\frac{1}{2} |k + k'|^2 < \frac{m_e E_c}{\hbar^2} \quad (30)$$

avec E_c est l'énergie cinétique de coupure, plus cette énergie est grande plus la taille de la base est grande. Cependant les contributions des ondes planes de grande énergie deviennent négligeables quand k'^2 devient grand, cette énergie doit être optimisée de sorte que la restriction du nombre d'onde plane ne constitue pas une erreur importante sur l'évolution de l'énergie totale, ce qui fait que la base utilisée sera finie.

1-8- Pseudopotentiels :

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons de cœur ne participent pas aux liaisons chimiques, dès lors que ces électrons ne

sont pas directement impliqués dans la cohésion globale du système, leur description explicite est inutile puisque l'on pourra considérer, en première approximation qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. De plus ces électrons proches du noyau sont décrits par des fonctions d'ondes ayant une grande variation d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes pour être décrites, ce qui accroît la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul. L'approximation de pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur qui contient de plus en moins d'électrons, est définie lors de la construction des pseudopotentiels par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence.

1-3-Conclusion :

L'approche DFT est une méthode, qui donne de bons résultats sur des systèmes très divers, mais rien n'empêche que ce n'est pas toujours le cas, cependant les limites de la DFT sont liées aux critères permettant de bien choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. L'utilisation de la DFT par des équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul, pour y remédier à ce dilemme, la méthode des pseudopotentiels fût élaborée, elle permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque atome, et d'une autre part de réduire la taille des bases d'ondes, ce qui permet d'obtenir une très bonne précision avec une convergence plus rapide.

Chapitre 2 : Le code Quantum Espresso

2-1- Introduction :

Quantum Espresso est une suite intégrée de codes informatiques pour les calculs de structures électroniques et la modélisation des matériaux, il est développé par S.Baroniet P.Giannozzi [10], basé sur la DFT, l'ensemble de bases d'ondes planes et les pseudopotentiels. Ce code contient deux codes de dynamiques moléculaires, CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics) et FPMD (First Principle Molecular Dynamics) [11]. Il est librement disponible et distribué en tant que logiciel sous les termes de la Licence Publique Générale (GPL) [12]. Ce paquet utilise le code PWSCF (Plane-Wave Self Consistent Field).

2-2- Le code PWSCF :

PWSCF est une approche itérative, utilise comme base les ondes planes, dans le cadre d'un champ auto-cohérent, ainsi que les pseudo-potentiels. Pour chaque itération, elle effectue des techniques de diagonalisations, utilise notamment la LDA et la GGA, y compris la polarisation magnétique, traite aussi le magnétisme non-colinéaire [13,14], dû aux effets relativistes (interactions spin-orbite).

2-3- L'utilisation du code PWSCF :

2-3-1- Le fichier input :

À titre d'exemple, on va examiner le fichier d'entrée de l'agrégat d'osmium contenant quatre atomes (Os_4), les lignes sont numérotées juste à titre de référence.

```
(1)  &control
(2)      calculation='scf'
(3)      restart_mode='from_scratch',
(4)      pseudo_dir = '/home/master/aalhadj/psps/',
(5)      outdir='./tmp/',
(6)      prefix='Os'
(7)      tprnfor = .true.
(8)      tstress = .true.
(9)  /
(10) &system
```

```
(11)      ibrav= 1,
(12)      cellldm(1)= 25.D0,
(13)      nat= 4, ntyp= 4,
(14)      ecutwfc = 30.0 ,
(15)      ecutrho = 350.0 ,
(16)      nbnd=24,
(17)      occupations='smearing', smearing='marzari-
(18)      vanderbilt', degauss=0.05,
(19)      nspin = 2,
(20)      starting_magnetization(1)=0.0,
(21)      starting_magnetization(2)=0.0,
(22)      starting_magnetization(3)=0.0,
(23)      starting_magnetization(4)=0.0,
(24) /
(25) &electrons
(26)      diagonalization='david'
(27)      mixing_beta = 0.7,
(28)      electron_maxstep = 700
(29)      conv_thr      = 1.0d-7
(30) /
(31) &ions
(32) /
(33)      ATOMIC_SPECIES
(34)      Os1 190.23 Os.pbe-mt_fhi.UPF
(35)      Os2 190.23 Os.pbe-mt_fhi.UPF
(36)      Os3 190.23 Os.pbe-mt_fhi.UPF
(37)      Os4 190.23 Os.pbe-mt_fhi.UPF
(38)      ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
(39)      Os1      -1.36   0.00   0.00   1   0   0
(40)      Os2       1.36   0.00   0.00   1   0   0
(41)      Os3       0.00   2.37   0.00   1   1   0
(42)      Os4       0.00   0.80   1.93   1   1   1
(43)      K_POINTS {gamma}
```

Ligne 1-8 : désigne le bloc de contrôle.

Ligne 2 : `calculation='scf'` , raconte que le calcul sera un calcul de champ auto-cohérent.

Ligne 3 : `restart_mode='from_scratch'` , veut dire qu'on va générer une nouvelle structure.

Ligne 4 : `pseudo_dir = '/home/master/aalhadj/pmps/'` , nous renseigne sur l'emplacement du répertoire où les pseudopotentiels sont stockés.

Ligne 5 : `outdir='./tmp/'`, nous renseigne sur l'emplacement des fichiers temporaires.

Ligne 6 : `prefix='Os'`, déclare le nom du fichier préfixe à utiliser pour les fichiers temporaires.

Ligne 7 : `tprnfor = .true.`, c'est un drapeau pour calculer les contraintes.

Ligne 8 : `tstress = .true.`, c'est un drapeau pour calculer les forces.

Ligne 9 : `/`, indique la fin du bloc.

Ligne 10-23 : définit le bloc système.

Ligne 11 : `ibrav= 1`, définit le système cristallin. Il est utilisé parce que la symétrie de la structure réduit le nombre de calculs à faire.

Ligne 12 : `celldm(1)= 25.D0`, définit les dimensions de la cellule, sa valeur dépend de du réseau de Bravais de la structure, elle est exprimée en unité atomique.

Ligne 13 : `nat= 4`, `ntyp= 4`, désigne successivement le nombre d'atomes et le nombre de type d'atome.

Ligne 14 : `ecutwfc = 30.0`, définit l'énergie cinétique de coupure pour les fonctions d'ondes.

Ligne 15 : `ecutrho = 350.0`, sa valeur est comprise entre 8 à 10 fois la valeur de `ecutwfc`, définit l'énergie cinétique de coupure pour les pseudopotentiels et la densité de charge.

Ligne 16 : `nbnd=24`, indique le nombre de bandes.

Ligne 17-18 : `occupations='smearing'`, `smearing='marzari-vanderbilt'`, `degauss=0.05`, désigne un étalonnage de gaussienne de type de marzari- vanderbilt

Ligne 19 : `nspin = 2`, indique que le système est polarisé en spin, sa valeur est comprise entre -1 et 1.

Ligne 20- 23 : affiche les différentes polarisations magnétiques pour chaque atome.

Ligne 24 : `/`, indique la fin du bloc système.

Ligne 25 : désigne le bloc électron.

Ligne 26 : `diagonalization='david'` , c'est une méthode de diagonalisation.

Ligne 27 : `mixing_beta = 0.7` , c'est un facteur de mélange.

Ligne 28 : `electron_maxstep = 700` , indique le nombre d'itérations.

Ligne 29 : `conv_thr = 1.0d-7` , seuil de convergence.

Ligne 30 : `/` , indique la fin du bloc électrons.

Ligne 31 : le bloc d'ions.

Ligne 32 : `/` , fin du bloc d'ions.

Ligne 33-37 : déclaration des espèces d'atomes, après le mot clés `ATOMIC_SPECIES` , pour chaque atome, on déclare son symbole atomique, sa masse atomique et son pseudopotentiel.

Ligne 38-42 : après le mot-clé `ATOMIC_POSITIONS {angstrom}` , on déclare la position de chaque espèce atomique, et sa relaxation suivant les trois directions

XYZ dans l'espace.

Ligne 43 : indique une grille de K-point dans la zone de Brillouin.

2-3- 2-Le fichier output :

Dans ce fichier, on trouve les différentes informations concernant le système, que PWSCF vient de lire telles que : les pseudopotentiels, l'aimantation, la densité k-point, les forces, les énergies pour chaque itération. À la fin lorsque la convergence est atteinte, PWSCF calcule les nouvelles positions des atomes après relaxation, aussi l'énergie totale du système qui s'affiche comme suit : `! total energy = -120.4062741907 Ry.`

2-3-3- Commandes utilisées :

Pour lancer le calcul : `pw.x < fichier.in > fichier.out.`

Pour afficher les énergies : `grep ! fichier.out.`

Pour visualiser une structure correspondant au fichier.in :

`Xcrysden - - pwi fichier.in`

Pour visualiser une structure correspondant au fichier.out :

Xcrysden - - pwo fichier.out

Pour calculer le moment magnétique : **Projwfc <fichier in> fichier.out.**

2-4- Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présenté une méthode de calcul de structures électroniques, qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle densité et des pseudo-potentiels. Toute méthode de simulation rencontre un problème, lié à la gestion du rapport du temps de calculs avec la précision requise pour les résultats. Pour trouver un bon compromis entre la précision et le temps de calcul, il faudrait bien choisir les paramètres de calculs tels que : le nombre d'ondes planes cut-off, le nombre k-point et la taille de la boîte du système atomique étudié.

Chapitre 3 : Optimisations des paramètres et étude d'agrégats de l'osmium ($\text{Os}_n, n=1,..6$).

Introduction :

Dans cette partie, notre travail consiste, premièrement à optimiser les différents paramètres utilisés pendant toute la simulation *ab initio*, parmi ces paramètres : le paramètre de maille, en faisant varier ce dernier, et cela pour différentes énergies de coupure, à fin de déterminer le paramètre de maille à l'équilibre a_0 correspondant à une énergie minimale, aussi, on vérifie l'évolution de l'énergie totale du système en fonction de l'énergie de coupure et ceci pour la maille hexagonale compact de l'osmium. Par la suite, on procède à la modélisation de la surface de l'osmium Os (001), on réalise l'optimisation de points-k dans la zone de Brillouin, en déterminant la densité de points-k à partir de la quelle l'énergie totale du système reste invariante, et à fin de construire un slab, et vérifier l'indépendance des deux slabs consécutifs, on détermine la distance du vide d_v (distance inter-slab), à partir de la quelle l'énergie totale du système se stabilise. En final, on réalise une petite étude sur les agrégats de l'osmium, en déterminant en premier l'arête de la boîte de simulation, puis l'état magnétique correspondant à la structure la plus stable pour chaque agrégat, aussi on calcule le moment magnétique pour chaque agrégat, puis pour chaque atome des agrégats.

3-1- L'optimisation des paramètres de calculs :

3-1-1- détermination de l'énergie de coupure :

Pour fixer la valeur de l'énergie de coupure, qu'on va utiliser par la suite dans nos calculs, on va étudier l'évolution de l'énergie totale en fonction de E_{cut} , en faisant varier la valeur de cette dernière de 15 Ry à 40 Ry. La figure 1 ci-dessous, montre que, plus l'énergie de coupure E_{cut} augmente, plus l'énergie totale du système diminue, jusqu'à qu'elle atteigne un certain palier, où elle se stabilise à partir d' une énergie de coupure E_{cut} qui égale à 35 Ry.

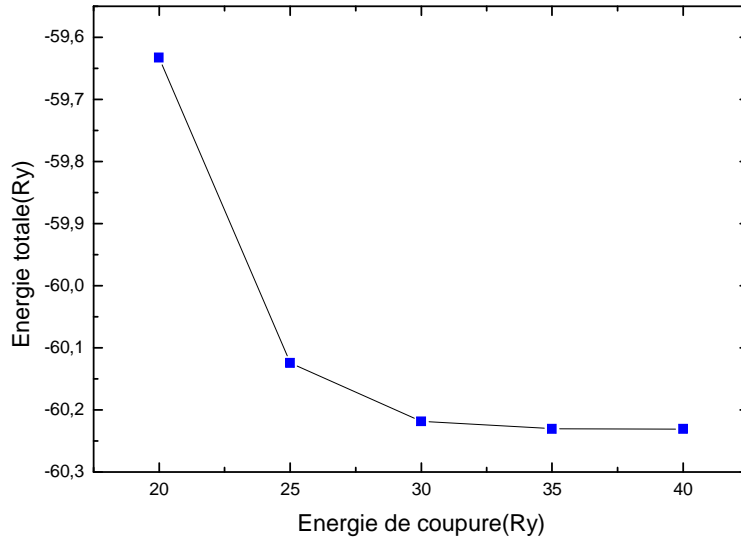


Fig.1 - évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

3-1-2- Détermination de la densité des points-k :

Après avoir déterminé l'énergie de coupure E_{cut} , en la fixant à 35 Ry, on réalise une étude sur l'échantillonnage dans la zone de Brillouin, à fin de réduire le temps de calculs et d'obtenir une meilleure précision, on étudie l'influence de la densité des points-k sur l'énergie totale du système. Pour cela, on fait relaxer deux plans selon l'axe Z, de l'Os appartenant à une maille conventionnelle contenant six plans de l'Os. La figure 2 montre l'évolution de l'énergie totale du système en fonction de la densité de points-k, on constate que la convergence de l'énergie est atteinte pour un nombre de points-k égale à $(10 \times 10 \times 1)$.

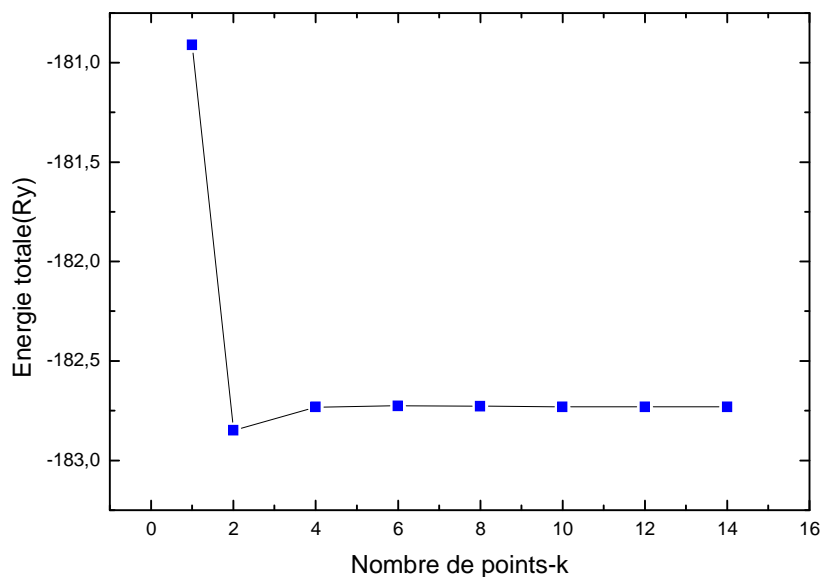


Fig.2 – énergie totale en fonction du nombre totale de points-k.

3-2-3- Détermination de paramètre de maille :

L'optimisation du paramètre de maille se fait après avoir fixé la valeur de points-k à $(10 \times 10 \times 1)$, pour les valeurs de l'énergie de coupure, E_{cut} correspondant à 35 Ry et 40 Ry, en faisant varier l'énergie totale du système en fonction du paramètre de maille a . D'après la figure 3, on constate que l'énergie totale du système dépend du paramètre de maille a , et que la valeur du paramètre de maille d'équilibre a_0 correspond à une valeur d'énergie minimale. Aussi montre que le paramètre de maille d'équilibre a_0 a la même valeur pour les différentes valeurs de l'énergie de coupure, ce qui fait qu'il est indépendant des variations de l'énergie de coupure, bien que l'évolution de l'énergie totale est influencée par la variation de l'énergie de coupure. Cependant la distance entre atomes plus proches voisins est $d_{\text{Os-Os}} = 2.78 \text{ \AA}$.

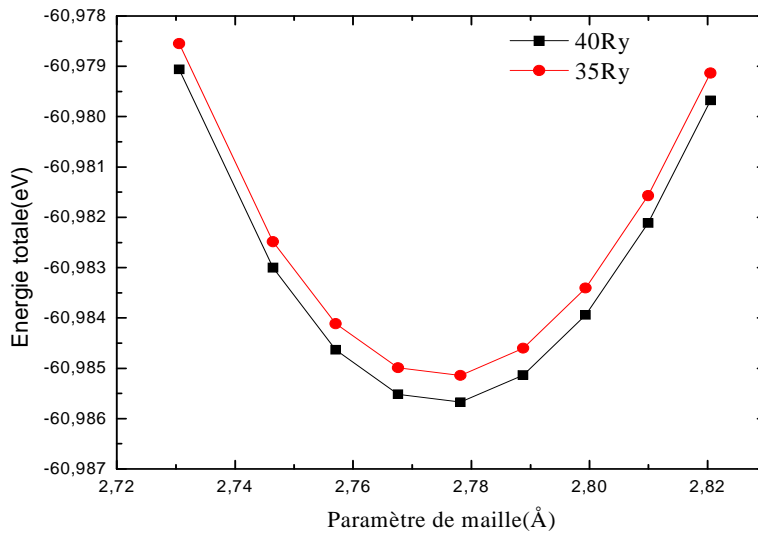


Fig.3- énergie totale en fonction du paramètre de maille

3-2- L'osmium en surface (0 0 1):

3-2-1- Méthode du slab :

Un slab est constitué d'un empilement fini de couches monoatomiques, dans la direction perpendiculaire à la surface considérée. La périodicité dans le plan de surface permet d'appliquer le théorème de Bloch et de définir une zone de Brillouin de surface tels que les vecteurs d'ondes k aient uniquement les composantes K parallèle, la composante K perpendiculaire (dans la direction Z) étant quasi-nulle. Le nombre de couches atomiques est déterminé de telle manière à avoir un comportement volumique du matériau au centre du slab. En outre, lorsqu'on utilise une méthode basée sur le développement en ondes planes, la périodicité imposée dans la direction perpendiculaire à la surface (axe Z) nécessitent de répéter périodiquement les slabs. La distance entre les slabs doit être suffisamment grande pour qu'ils n'interagissent pas entre eux.



Fig.4 - Slab de Os (0 0 1)

On relaxe deux plans dans une maille contenant six plans : cinq plans contenant des atomes d'osmium et un plan contenant un atome de fer , l'un contient un atome de l'osmium et l'autre contient un atome de fer, au départ, on associe à chacun de ces atomes relaxés des moments magnétiques, de telle façon à avoir deux états magnétiques : état ferromagnétique, correspondant aux deux moments parallèles, état antiferromagnétique correspondant aux deux moments antiparallèles. Après relaxation, on a trouvé que l'état antiferromagnétique est le plus stable. Les moments magnétiques de chaque atome, sont mentionnés dans le tableau 1. On constate que les moments magnétiques de Os et Fe sont toujours antiparallèles

Atome	Os	Os	Os	Os	Os	Fe
État	Non relaxé	Non relaxé	Non relaxé	Non relaxé	Relaxé	Relaxé
Moment magnétique (μ_B)	0.24	0.11	- 0.09	0.08	0.34	-4.09

Tableau 1. Moment magnétique de chaque atome.



Fig.5 - Slab de Os (0 0 1) avec un atome de Fe

3-2-3- Détermination de la distance du vide :

À fin de déterminer la distance du vide d_v , distance entre deux slabs successifs, on vérifie que l'énergie totale du système ne dépend pas de cette distance. Cependant s'il ya dépendance entre l'énergie totale du système et la distance du vide, c'est qu'il ya interaction entre les deux slabs. La figure 5 montre l'évolution de l'énergie totale du système en fonction de la distance du vide d_v , on constate que cette énergie croit en augmentant la distance du vide, et à une certaine distance du vide d'environ 11 Å, l'énergie totale s'est stabilisée.

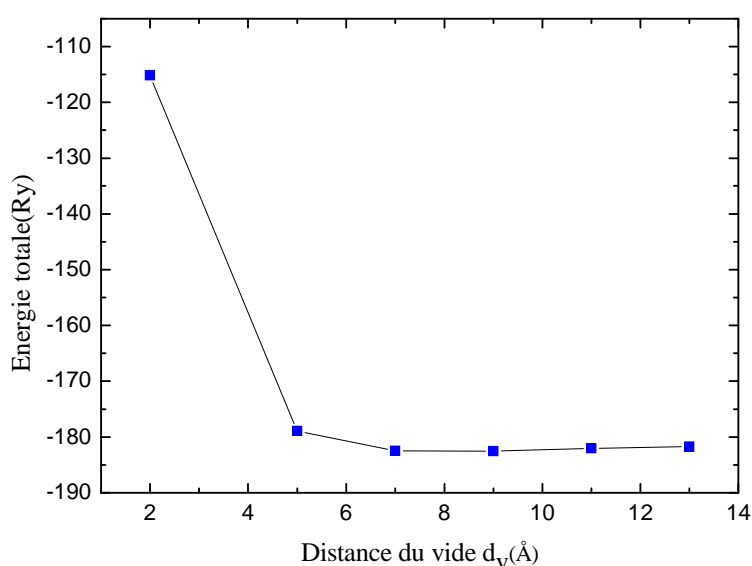


Fig.4- énergie totale en fonction de la distance du vide

3-3- Les agrégats de l'osmium Os_n :

3-1-1- Détermination de l'arête de la boîte de simulation L :

On fixe l'énergie de coupure à $E_{cut} = 35$ Ry, et on calcule l'énergie totale du système, en faisant varier l'arête de la boîte L de 10 à 30 u.a. La figure présente l'évolution de l'énergie totale en fonction de L . On constate que l'énergie totale augmente et se stabilise à partir de 20 u.a, pour la suite de nos calculs on la fixe à 25 u.a.

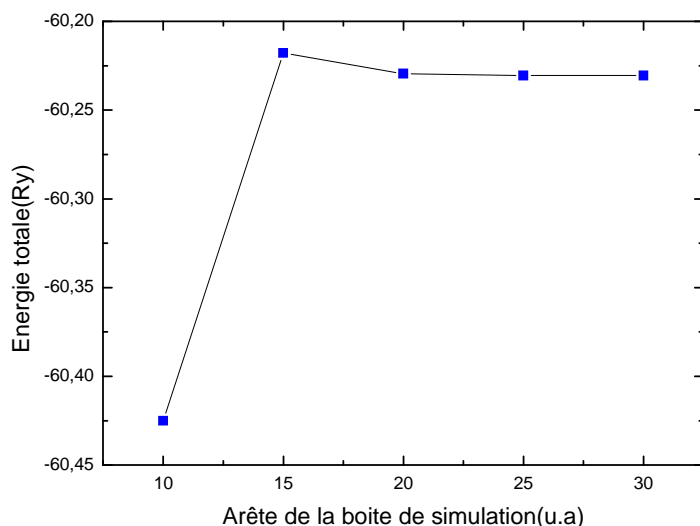


Fig.7 – énergie totale du système en fonction de l'arête de la boîte de simulation.

3-3-2- Les agrégats Os_n :

Les propriétés physiques et chimiques des agrégats sont différentes par rapport à celles de leurs états massifs [15], cependant ces propriétés changent selon le nombre d'atomes des agrégats [16], quand il s'agit des propriétés magnétiques, les petits agrégats ont des moments magnétiques importants en comparaison à ceux de leurs états massifs [17]. On fixe l'énergie de coupure à $E_{cut} = 35$ Ry, l'arête de la boîte $L = 25$ u.a, pour les trois états magnétiques : ferromagnétique, antiferromagnétique et paramagnétique, pour chaque agrégat de l'osmium, et après relaxation des atomes, on obtient un nouvel état magnétique de chaque agrégat correspondant à une structure stable.

3-3-2-1- Résultats et discussion :

Nos calculs ont montrés que les agrégats de l'osmium, ont différents états magnétiques : ils peuvent être ferromagnétiques (FM), antiferromagnétiques (AF) ou encore paramagnétique (PM). L'état magnétique d'un agrégat à l'autre diffère car il ya corrélation entre sa structure géométrique et sa structure électronique, cet état est déterminé par la structure la plus stable, donc la structure ayant une basse énergie.

L'état magnétique de tous les agrégats de Os, ainsi que leurs énergies totales et leurs énergies de dissociation, sont mentionnés dans le tableau 2. L'énergie totale de Os_1 étant égale à -408.60 eV.

Agrégats (Os_n)	Os_2	Os_3	Os_4	Os_5	Os_6
État magnétique	FM	FM	FM	AF	AF
Énergie totale (eV)	-819.35	1229.58	1641.52	2052.24	2468.82
Énergie de dissociation (eV)	-1.07	-1.26	-1.78	-1.85	-2.87

Tableau 2 : état magnétique, énergie totale et énergie de dissociation pour les agrégats de l'osmium.

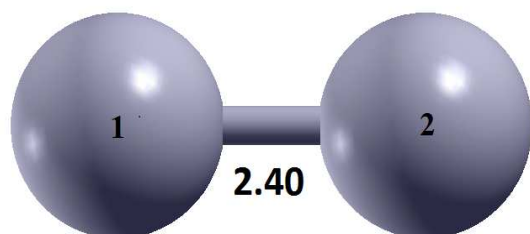
Le moment magnétique total de chaque agrégat, ainsi que le moment de chaque atome constituant chaque agrégat, obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Agrégats Os_n	Os_2	Os_3	Os_4	Os_5	Os_6
Moment magnétique total (μ_B)	7.58	9.09	13.58	0.00	0.00
Moment magnétique de chaque atome (μ_B)	atome1 : 3.69 atome2 : 3.91	atome1 : 3.69 atome2 : 3.91 atome3 : 1.20	atome1 : 3.89 atome2 : 3.86 atome3 : 3.90 atome4 : 1.89	atome1 : 0.00 atome2 : -3.48 atome3 : 3.48 atome4 : -3.48 atome5 : 3.48	atome1 : 3.67 atome2 : -2.80 atome3 : 2.80 atome4 : -3.67 atome5 : 1.65 atome6 : -1.16

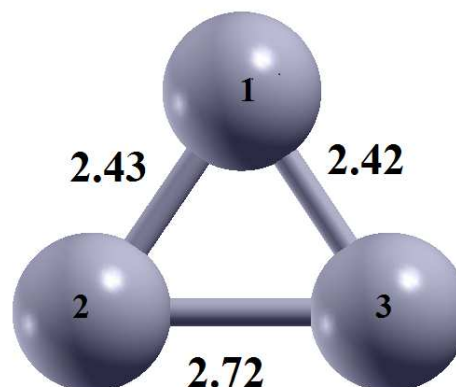
Tableau 3. Moment magnétique de chaque agrégat d'osmium et de chaque atome constituant chaque agrégat.

3-4-2-1- Structures géométriques des agrégats Os_n :

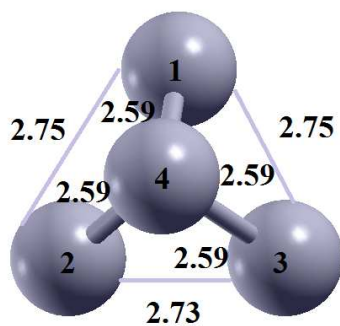
Après optimisation de tous les paramètres traités précédemment, tels que : l'arête de la boîte $L=25$ u.a, l'énergie de coupure à $E_{cut} = 35$ Ry , on laisse les atomes relaxés, puis on obtient ces structures les plus stables correspondant aux différents agrégats de l'osmium. Les distances sont exprimées en Angstrom.



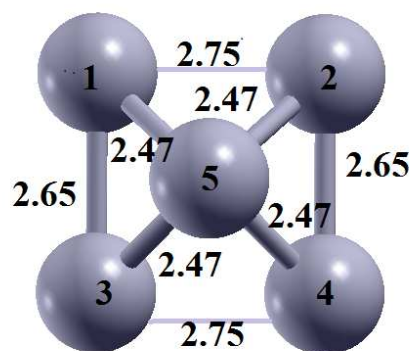
L'agrégat Osmium 2
(FM)



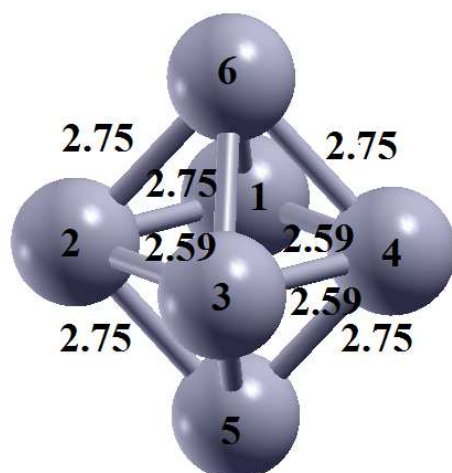
L'agrégat Osmium 3
(FM)



L'agrégat Osmium 4
(FM)



L'agrégat Osmium 5
(AF)



**L'agrégat Osmium 6
(AF)**

Conclusion :

Au cours de ce travail, on a pu comprendre l'importance de l'optimisation des paramètres utilisés lors de nos calculs, en illustrant l'indépendance entre eux tel que : le paramètre de maille et l'énergie de coupure, aussi, on a montré l'impact que le bon choix de ces paramètres sur le temps de calcul, notamment sur la cohérence des résultats aux quels on aboutit.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier des petits agrégats d'osmium, toutefois en se basant sur les états magnétiques correspondant à des structures plus stables, en effet la structure géométrique de chaque agrégat influence sur son état magnétique, ainsi que le comportement magnétique du slab d'osmium en contenant un atome de fer, en effectuant des calculs *ab initio* à l'aide du code PWSCF dans le cadre des pseudo-potentiels à normes conservées dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans la partie théorique, on a exposé les deux théories avec les quelles on a pu effectuer notre travail, l'une est la théorie de la fonctionnelle densité, et l'autre celle des pseudo-potentiels, qui sont deux outils de calcul puissants en physique du solide. Ils permettent avec une grande facilité et un temps de calcul très court par rapport à d'autres méthodes comme Hartree-fock, d'obtenir des propriétés physiques des différents matériaux par simulation informatique, cependant ces méthodes souffrent encore de certains défauts que les physiciens tentent de supprimer.

Dans la partie simulation, en première étape on s'est intéressé à la minimisation de l'énergie totale du système, en effectuant des calculs pour optimiser les différents paramètres qui influencent sur l'énergie totale tels que : l'énergie de coupure pour les fonctions d'ondes, la densité de points-k, le paramètre de maille. En deuxième étape, on a construit un slab d'osmium, en relaxant deux plans selon l'axe z dans une maille conventionnelle contenant six plans d'osmium, et on a trouvé que la distance interslab à partir de la quelle ya pas d'interaction entre les deux slab est égale à 11 Å, aussi on a construit un slab à partir d'une maille contenant six plans, où les deux plans relaxés selon l'axe z, l'un contient un atome de Os et l'autre un atome de Fe, qui sont polarisés en spin de façon à avoir un état ferromagnétique et antiferromagnétique, on a trouvé que l'atome de Os et Fe ont toujours des moments magnétiques de spin antiparallèles. En final on a trouvé que pour chaque agrégat d'osmium, son état magnétique est influencé par sa structure géométrique la plus stable, en effet il ya corrélation entre la structure géométrique et le mouvement rotationnel des électrons.

Bibliographie.

- [1]: M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [2]: D. R. Hartree. , Proc. Camb. Philo. Soc. , 24, 89 (1928).
- [3] : V.A. Fock, Z. Phys. , 61, PP 126-148, (1930).
- [4] : V.A. Fock, Z. Phys. , 62, PP 795-805, (1930).
- [5]: P. Hohenberg, W. Kohn, Phys, Within Physical Review, 136, B864, (1964).
- [6]: W. Kohn et L. J Sham, Phys. Rev. 140, A1113 (1965).
- [7]: J. P. Perdew, Y. Wang et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. Z8, 1396 (1997).
- [8] : C. Kittel Introduction à la physique de l'état solide John Wiley et Sons, 8ed. (2005).
- [9] : H. J. Monkhorst et J. D. Pack, Phys. Rev. , B13, 5188 (1976).
- [10] : D. Vanderbilt, Phys. Rev. B41, 7892 (1990). [25] J.P. Perdew, A. Ruzsinsky, L.A. Constantin, J. Sun, G.I.C Sonka. J. Chem. Theory Compact. , 2009, 5, 902.
- [11] : Wikipidia.
- [12] :[http:// www.gnv.org /](http://www.gnv.org/) licences.
- [13] : Odat. Pasquarello.A. et CarR 1998 Phys. Rev. Lett 803622.
- [14] : GebaurR et Baroni S 2000vPhys. Rev. B61 R6459.
- [15] :W.Eberhardt, surf.sci. 500 (2002) 242.
- [16] :R.L. Whatten. D.M. Cox, A. Kaldor, Phys. Rev. Lett. 149 (1988) 265.
- [17] : L.M. Billas, A. Châtelain, W.A. de Herr, Science 265 (1996) 12222.