



THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE & CHIMIE PHYSIQUE

DOMAINE DE RECHERCHE : Physique de la matière condensée

Présentée par

Saber Gueddida

**Etude théorique de la transition de spin dans la molécule
 $Fe(phen)_2(NCS)_2$ adsorbée sur des surfaces métalliques**

Soutenue le 24 09 2014
Devant la Commission d'Examen

JURY

M. Mébarek Alouani	Professeur d'Université	Directeur de thèse
M. Hugues Dreyssé	Professeur d'Université	Co-Directeur de thèse
M. Sébastien Lebègue	Chargé de Recherche au CNRS	Rapporteur
Mme. Nathalie Vast	Directeur de Recherche au CNRS	Rapporteur
M. Dietrich Foerster	Professeur d'Université	Examineur
M. Pierre Rabu	Directeur de Recherche au CNRS	Examineur

Remerciement

Ce travail de thèse a été effectué au sein de Département Magnétisme des Objets NanoStructurés (DMONS) à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Je souhaite tout d'abord remercier Messieurs Marc Drillon et Stefan Haacke, qui se sont succédés à la direction de l'IPCMS. Je remercie également Monsieur Eric Beaurepaire, directeur de DMONS, pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

J'adresse ensuite mes profonds remerciements à Madame Nathalie Vast et Monsieur Sébastien Lebègue pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ma thèse. Ces remerciements tiennent aussi Messieurs Dietrich Foerster et Pierre Rabu qui m'ont fait le plaisir d'être les examinateurs de ma thèse. J'exprime ma sincère gratitude à mon co-directeur de thèse, Monsieur Hugues Dreyssé d'avoir accepté d'être membre de jury de ma thèse.

De simples remerciements ne seraient pas suffisants pour exprimer ma gratitude envers mon directeur de thèse, Monsieur Mébarek Alouani qui a dirigé mon travail avec beaucoup de patience et d'amitié durant ces années de thèse. Je lui suis très reconnaissant et même plus encore pour tout ce qu'il m'a apporté, que ce soit sur le plan professionnel ou humain, je n'ai pas de mots pour exprimer toute ma gratitude.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur Olivier Bengone, qui m'a dirigé dans le stage de master 2, et pour les nombreuses discussions physiques au début de cette thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes du groupe d'Eric Beaurepaire, particulièrement,

Remerciements

Manuel Gruber, Vincent Davesne, Samy Boukari, Martin Bowen, pour l'apport expérimental qu'ils nous m'ont apporté dans ce travail.

Un grand merci à notre chère secrétaire Véronique Wernher, pour sa grande gentillesse, pour son sourire, sa serviabilité et sa sympathie. Merci à Daniel Stoeffler et Christian Meny pour les nombreuses discussions physiques.

Je remercie tout le personnel du service informatique, pour leurs efforts, leur aide, et leur soutien. Merci aux amis thésard, postdocs et permanents qui, de loin ou de près, ont contribué à ce travail, soit par des discussions scientifiques, soit par un support matériel ou moral.

Je remercie chaleureusement mes collègues du bureau, Fatima Ibrahim, Dimitra Xenioti, Beata Taudul, Studniarek Michal, Anant Dixit, Mohamed Haider, Vincent Davesne, Wojciech Szewc, Taoufik Sakhraoui, pour leur soutien, leur bonne humeur, et pour les discussions fructueuses sur différents sujets. Je tiens à remercier sincèrement encore Anant Dixit, pour son soutien, son amitié, son encouragement, et pour son aide, pour ses critiques et ses remarques pertinentes dans la préparation de mes présentations orales, et pour les nombreuses discussions physiques.

Un énorme merci à mon ami plutôt à mon frère Assil Bouzid avec qui j'ai partagé tellement de choses depuis nos années à la faculté de science de Monastir, pour les bons moments que nous avons passés, de notre premier jour en France jusqu'à aujourd'hui et je suis sûr qu'on partagera encore beaucoup d'autres.

Merci à Walid Baaziz, Hashim Jabbar, Hakam Agha, Azedin Bouajila, Mehdi Sahli, pour les pauses cafés, pour les matchs de foot chaque semaine et pour les sorties chaque samedi. Merci à Maroua Garci, Ahmed Maghraoui, Ferdaous Ben Romdhane, Sana Ounais, Khaoula Boukari, Ines Souilem, Silvia Zannetini, Haïfa Ben Aziza, Amani Zaghoud, Ufuk Halisdemir, Amor Berez, Marwan Deb, Lamjed Debbichi, Duval Mbongo Djimbi, Gael Reeht, Florian Godel, Filip Schleicher, Burak Ozdamar, Arnaud Bertrand pour leur soutien.

Enfin, je remercie chaleureusement mes parents de m'avoir soutenu, de m'avoir encouragé, et de m'avoir supporté et poussé pour aller jusqu'au bout. Je suis fier de leur faire honneur en arrivant là où j'en suis aujourd'hui. J'adresse des remerciements tout particulièrement à mes frères Mourad et Rafik et à mes soeurs Samira, Rim, Fatma et Mabrouka pour avoir toujours été présents quand il le fallait et pour m'avoir toujours encouragé.

Table des matières

Table des matières

Table des figures	ix
Liste des tableaux	xix
I Introduction générale	1
Références bibliographiques	5
II Généralités sur le phénomène de transition de spin	9
1 Ion métallique Fe(II) et champ de ligands	10
2 Différents types de transition de spin en fonction de la température	13
3 Complexes de l'ion métallique Fe(II) : FePhen	15
4 Structure cristalline de la molécule	16
5 Longueurs de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N	16
6 Transition de spin dans la molécule FePhen	20
6.1 Effet de la température	21
6.2 Effet de la pression	23
6.3 Effet d'un champ magnétique	25
6.4 Effet d'irradiation des rayons X	27
7 Etude théorique récente	29
8 Etude STM et XAS récente	32
9 Objectif	35

Références bibliographiques	37
III Méthodes théoriques	45
1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	48
2 Equations de Kohn et Sham	50
3 Approximation de la densité locale	53
4 Approximation du gradient généralisé	56
5 Méthode LDA+U	59
5.1 Formalisme de la méthode LDA+U	60
5.2 Performance de la DFT+U	63
6 Interactions faibles de van der Waals	64
6.1 Méthode de Grimme DFT-D2	66
6.2 Performance de la DFT-D2	67
7 Méthode des ondes planes augmentées par projection	69
7.1 Formalisme de la méthode PAW	70
7.1.1 Région d'augmentation	70
7.1.2 Région interstitielle	72
7.1.3 Fonction d'onde totale	72
7.2 Opérateurs et valeurs moyennes dans le formalisme PAW	74
7.2.1 Expression de la densité de charge	76
7.2.2 Expression de l'énergie totale	77
7.2.3 Opérateur Hamiltonien effectif	81
8 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham	87
9 Conclusion	89
Références bibliographiques	91
IV Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique	93
1 Introduction	93
2 Détails de calcul	94
3 Propriétés structurales	95
3.1 Molécule FePhen	95
3.2 Optimisation des positions d'adsorption du FePhen	95
3.3 Optimisation de la distance molécule substrat	98
3.4 Longueurs des liaisons Fe-N et angles N-Fe-N	100
4 Propriétés électroniques	106

5	Propriétés magnétiques	111
6	Calculs de l'énergie d'adsorption	114
7	Mécanisme du couplage ferromagnétique	120
8	Dipôle électrique induit à l'interface	122
9	Conclusion	126
Références bibliographiques		127
V Propriétés de transport de la molécule FePhen sur une surface métallique		129
1	Introduction	129
2	Approches théoriques	130
2.1	Modèle de Jullière	130
2.2	Approximation de Tersoff et Hamann	131
2.3	Formalisme de Landauer et Buttiker	132
3	Résultats et discussions	140
3.1	Propriétés structurales	140
3.2	Propriétés magnétiques	141
3.3	Calculs de conductance selon le modèle de Jullière	144
3.4	Calculs des images STM	146
3.5	Calculs de conductance selon le formalisme de Landauer	148
3.5.1	Jonction $Co/FeN_6/Co$	148
3.5.2	Jonction $Co/FeN_4(NCS)_2/Co$	150
3.5.3	Jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$	151
4	Conclusion	154
Références bibliographiques		155
Conclusion générale et perspectives		157
Références bibliographiques		161
Annexe 1 : Analyse de Bader		163
Références bibliographiques		167
Annexe 2 : Méthode Nudged Elastic Band		169
Références bibliographiques		173

Table des matières

Annexe 3 : Méthode de Tersoff et Hamann	175
Références bibliographiques	181

Table des figures

- II.1 Représentation schématique des orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} de l'ion du Fe(II) (fig :II.1a). Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} ont la même symétrie, les lobes sont suivant les bissectrices des axes. Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} ont la même symétrie, les lobes sont suivant les axes. La figure à droite (fig. II.1b) représente la répartition des orbitales en symétries t_{2g} et e_g de l'environnement octaédrique. Le niveau t_{2g} correspond aux trois orbitales de plus basse énergie. Le niveau e_g correspond aux deux orbitales de plus haute énergie. L'écart énergétique entre les deux niveaux t_{2g} et e_g est le champ cristallin Δ 11
- II.2 Répartition des électrons $3d$ sur les orbitales t_{2g} et e_g pour les deux états magnétiques possibles. Pour l'état HS, le champ cristallin Δ est plus faible que l'énergie d'appariement P , les électrons sont répartis sur les orbitales t_{2g} et e_g . Pour l'état BS, Δ est plus faible que P , les électrons occupent uniquement l'orbitale t_{2g} . La transition d'un état à un autre peut être provoquée par une perturbation externe, telle que la température, la lumière, la pression, le champ magnétique ou le champ électrique. 12
- II.3 Histogramme des longueurs de liaisons Fe-N (\AA) dans les complexes de fer (II), en environnement octaédrique FeN_6 , obtenues à partir de la base des données de la CSD (Cambridge Structural Data Bank, Avril-2002). 13

II.4	Représentation schématique des différentes transitions de spin des composés du fer (II) en fonction de la température : a) progressive, b) transition abrupte, c) transition abrupte avec hystérésis de quelques Kelvin, d) transition de spin en deux étapes, e) transition de spin incomplète. $T_{1/2}$ représente la température où $\gamma_{HS} = \gamma_{BS} = 0.5$ (γ_{HS} et γ_{BS} représentent respectivement les taux de molécules dans les états HS et BS) [35, 36].	14
II.5	Représentation schématique de la molécule FePhen. Le groupe phen contient 12 atomes de carbone numérotés de 1 à 12, et deux atomes d'azote, N_1 et N_2 . Le groupe NCS contient trois atomes : azote, carbone et soufre; N_{20} , C_{21} et S_{22} [48].	17
II.6	Variation de $\chi_m T$ en fonction de la température pour un échantillon polycristallin (fig.II.6a) et pour un échantillon en poudre préparé par la méthode d'extraction (fig.II.6b) de FePhen. Les courbes sont obtenues en augmentant et en diminuant la température [48].	21
II.7	Variation de $\chi_m T$ en fonction de la température pour la molécule FePhen en poudre, et celle en couches minces (280 nm) sur un substrat de silicium. Le petit cadran dans cette courbe contient la variation de moment magnétique effectif par molécule, en fonction de la température, pour un échantillon en poudre et un en couches minces [108].	23
II.8	Les spectres Mössbauer de la molécule FePhen, mesurés sur une gamme de températures comprises entre 77 K et 300 K, montrent une transition de spin thermique HS-BS autour de 175 K. Les deux pics en rouge observés à 300 K, correspondent à l'état HS, et les deux pics en bleu à 77 K correspondent à l'état BS [109].	24
II.9	Variation de $\chi_m T$ en fonction de la température pour différentes pressions de la molécule FePhen [110].	25
II.10	Les réponses typiques dépendant du temps, au champ magnétique appliqué aux branches ascendante (a) et descendante (b) de la boucle d'hystérésis thermique de la molécule FePhen. La dépendance temporelle de l'impulsion de champ magnétique est également représentée [113].	26
II.11	Spectres d'absorption de rayons X aux seuils $L_{2,3}$ du fer (II) de la molécule FePhen : (a) représente le spectre initial à 300 K, (b) celui à 80 K, (c) celui après refroidissement à 51 K, (c) et (d) ceux après réchauffement à 80 K et 300 K respectivement [115].	28

II.12 Spectres d'absorption de rayons X aux seuils $L_{2,3}$ du fer (II) de la molécule FePhen : (a) spectre initial d'un échantillon non irradié à 45 K, (b) spectre obtenu à 80 K, (c) spectre obtenu après refroidissement d'un échantillon à la température 45 K, (d) somme des spectres (a) et (b), avec respectivement les proportions 0.77 et 0.33. Tous les spectres sont obtenus à la même position d'un échantillon [115].	29
II.13 Les énergies totales calculées avec la méthode GGA+U de la molécule FePhen pour différentes valeurs de U (en eV) et pour les quatre différentes configurations; HT-HS, BT-BS, BT-HS et HT-BS [116].	30
II.14 Densités d'états partielles calculées avec GGA+U pour la molécule FePhen en état HS (panneau supérieure II.14b) et en état BS (panneau inférieure II.14a). Le niveau de Fermi est à zéro eV [116].	31
II.15 (a) représente les images STM mesurées pour des molécules FePhen adsorbées sur la surface de cuivre (100) avec les deux configurations, I (HS) et II (BS). (b) représente les spectres $\frac{dI}{dV}$ mesurés au centre des molécules de type I (HS), II (BS) et à la surface de Cu(100). Les couleurs indiquent les positions où les spectres sont pris, et correspondent aux points colorés sur la figure (c). (c) représente la topographie STM d'une paire de molécules type I (HS) et type II (BS). (d) correspond à $\frac{dI}{dV}$ obtenue à +10 mV qui montre la position de la résonance Kondo au centre de la molécule HS [121].	32
II.16 (a) Spectres XAS aux seuils $L_{2,3}$ du fer de la molécule FePhen en poudre obtenus à 200 K (état HS : II.16-a), à 100 K (état BS : II.16-b), et spectres pour deux monocouches de film sur Cu(100) obtenues à 50 K (II.16-c). Reproduction des spectres XAS aux seuils L_3 (II.16-d) et L_2 (II.16-e) du fer pour deux monocouches de film sur Cu(100) (II.16-c) en utilisant les spectres de références du fer de la molécule en poudre à l'état HS (II.16-a) et à l'état BS (II.16-b) [121].	33
II.17 (a) Images STM des molécules FePhen adsorbées sur la surface CuN/Cu(100) avec les deux configurations α (HS) et β (BS). (b) Coupe à travers le grand axe des molécules montrant la différence dans leurs apparences. (c) Spectre $\frac{dI}{dV}$ obtenu au centre des deux configurations de la molécule FePhen [121].	34
III.1 Représentation Kohn-Sham schématique d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel réel (à gauche) remplacé par un système auxiliaire d'un électron sans interaction dans un potentiel effectif (à droite).	51

III.2	Densité d'états par atome calculée pour NiO avec LSDA (panneau à gauche) et LDA+U (panneau à droite) [22].	63
III.3	Déviations à partir de référence des énergies d'interaction pour les systèmes de liaisons non-covalentes avec quatre fonctionnelles de la densité en introduisant la nouvelle correction de dispersion [27].	65
III.4	Energie totale calculée en fonction du volume pour le graphite en utilisant les approches PBE et PBE-D2. Les flèches ("full optim") montrent les volumes de la structure relaxée obtenus avec relaxation complète de réseau et des atomes : 43.2 Å (PBE) et 34.2 Å (PBE-D) [28].	67
III.5	Panneau supérieur : Energie totale en fonction de la distance Ag-graphène pour trois types de sites d'adsorption. Panneau inférieur : distorsion verticale (b_{max}) des atomes de carbone dans la première couche de coordination du site d'adsorption de Ag [29].	68
III.6	(a) Energie d'adsorption en eV de MnPc sur la surface de cuivre calculée en utilisant le code PWSCF (courbes pleines avec des points) et VASP (courbes en pointillés) en GGA et GGA-D2, et (b) comparaison avec l'expérience des distances entre la surface de cuivre et différents atomes de MnPc [30].	69
III.7	Décomposition de l'espace physique en région d'augmentation ($r < r_c$) et en région interstitielle ($r > r_c$) (figure à gauche). Le potentiel sphérique et la fonction d'onde de type atomique sont représentés en bleu alors que le pseudo-potentiel et la pseudo-fonction d'onde sont en rouge, et où r_c est le rayon de coupure. La figure à droite présente un exemple des orbitales p- σ de Cl_2 qui explique la formulation de la fonction de Bloch. $ \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$ coïncide avec la fonction d'onde $ \Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ dans la région interstitielle, $ \Psi_{n\mathbf{k}}^1\rangle$ coïncide avec $ \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^1\rangle$ dans la région interstitielle et $ \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^1\rangle$ coïncide avec $ \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$ dans la région d'augmentation.	71
III.8	Représentation schématique du procédé auto-cohérent de la résolution numérique des équations de Kohn et Sham dans le code VASP.	88
IV.1	Structure géométrique de la molécule FePhen en état HS (figure à gauche IV.1a) et en état BS (figure à droite IV.1b). L'atome central de la molécule FePhen, Fe (vert) est entouré par six atomes d'azote (mauve) dans un environnement octaédrique. Le groupe phen contient 22 atomes, carbone (jaune), hydrogène (bleu) et azote (mauve). Le groupe NCS contient trois atomes : carbone (jaune), soufre (bleu clair) et azote (mauve).	96

IV.2 Adsorption de la molécule FePhen sur la surface de cuivre suivant la direction cristallographique (001) pour les deux configurations HS (figure à gauche IV.2a) et BS (figure à droite IV.2b). Les atomes de soufre sont en position "bridge" dans les deux configurations.	96
IV.3 Adsorption de la molécule FePhen sur la surface de cobalt suivant la direction cristallographique (111) pour les deux configurations HS (fig. IV.3a) et BS (fig. IV.3b). Les atomes de soufre sont en position centre dans les deux configurations.	97
IV.4 Minimisation de l'énergie totale de FePhen/Cu(001) en fonction de la distance molécule-substrat pour les deux configurations, HS (courbe en bleu) et BS (courbe en rouge) en utilisant l'approximation GGA (fig.IV.4a) et GGA+vdW (fig.IV.4b). La distance soufre-substrat varie de 1.5 Å à 2.7 Å. GGA (fig.IV.4a) produit une distance d'équilibre de 2.08 Å pour l'état HS et 2.1 Å pour l'état BS et en GGA+vdW (fig.IV.4b), ces distances deviennent 2.02 Å et 2.04 Å, respectivement.	98
IV.5 Minimisation de l'énergie totale de N/Cu(001) en fonction de la distance N-Cu en utilisant l'approximation GGA. La distance d'équilibre N-Cu est de 0.53 Å. .	99
IV.6 Minimisation de l'énergie totale de FePhen/NCu(001) en fonction de la distance molécule-substrat pour les deux configurations, HS (courbe en bleu) et BS (courbe en rouge) en GGA (fig.IV.6a) et en GGA+vdW (fig.IV.6b). La distance soufre-substrat varie de 1.5 Å à 3.5 Å. GGA (fig.IV.6a) produit une distance d'équilibre de 2.63 Å pour l'état HS et 2.83 Å pour l'état BS et en GGA+vdW (fig. IV.6b), ces distances deviennent 2.56 Å et 2.66 Å, pour l'état HS et BS respectivement.	100
IV.7 Représentation schématique de la molécule FePhen. Dans le groupe phen, les atomes de carbone sont numérotés de 1 à 12 et les atomes d'azote 1 et 2. Les atomes dans le groupe NCS sont ; S_{22} , C_{21} et N_{20}	101
IV.8 Densités d'états (DOSs) polarisées en spin calculées en GGA+U+vdW pour Fe, N, et S de la molécule FePhen dans l'état HS et BS. Le deuxième panneau montre les DOSs de l'atome de fer pour l'état HS (fig. IV.8a) et l'état BS (fig. IV.8b) de la molécule libre et celle adsorbée sur le substrat de cuivre et d'azote-cuivre. Le panneau du bas présente les mêmes DOSs que le deuxième panneau, mais pour les atomes d'azote (N de phen et N de NCS) et le soufre de NCS pour l'état HS (fig. IV.8c) et l'état BS (fig. IV.8d). Le niveau de Fermi (E_F) est au zéro d'énergie.	107

IV.9 Le panneau supérieur montre les DOSs spin polarisées de l'atome de fer du FePhen/Co(001) (courbe verte), FePhen/Co(111) (courbe bleue) et FePhen/Au(001) (courbe rouge) pour l'état HS (à gauche) et l'état BS (à droite). Le panneau du bas montre des DOSs similaires mais pour N(NCS) (courbe bleue), N(phen) (courbe cyane) et S(NCS) (courbe orange). 110

IV.10 Représentation schématique des isosurfaces de l'aimantation pour le FePhen sur Co(001). La couleur rouge représente le spin-up et la couleur bleue représente le spin-down. Nous montrons les moments magnétiques calculés pour les atomes Fe, N, C et S de FePhen/Co(001) dans l'état HS (voir fig.IV.10a) et l'état BS (voir fig.IV.10b) en GGA+U+vdW. 113

IV.11 Le panneau de gauche (fig.IV.11a) montre les énergies d'adsorption de l'état HS et BS des systèmes FePhen/Cu(001) et FePhen/NCu(001) en eV utilisant différents types de potentiel d'échange et de corrélation. Le panneau de droite (fig.IV.11b) montre la méthode NEB (Nudged Elastic Band Method) de l'évolution de l'énergie de la barrière en fonction des images intermédiaires entre l'état HS (image = 0) et BS (image = 4), pour la molécule libre en GGA et GGA+U. 114

IV.12 Le panneau de gauche montre l'évolution de l'énergie de barrière en fonction des images intermédiaires entre l'état HS et BS pour la molécule libre avec la méthode NEB (courbe en mauve) et notre méthode (courbe en magenta) décrite dans le texte. Le panneau à droite montre l'évolution de l'énergie de barrière en fonction de la distance soufre-soufre pour la molécule adsorbée sur Co(111) avec l'approximation GGA+U et GGA+U+vdW. Trois configurations de spin sont observées le long de la trajectoire d'énergie minimale, $S=2$, $S=1$ et $S=0$. L'occupation des états t_{2g} et e_g est représentée en bleu et en rouge respectivement. Δ est l'énergie d'appariement et E_F le niveau de Fermi. 119

IV.13 Oscillation de l'énergie de couplage en fonction du nombre n de couches intermédiaires non-magnétiques de cuivre. Le calcul a été effectué en GGA+U+vdW. 122

IV.14 Variation du potentiel électrostatique $V(z)$ en fonction de la longueur de la cellule unitaire suivant la direction z pour FePhen/Co(111). Φ_0 est la différence d'énergie entre le niveau du vide du substrat et le niveau de Fermi. Φ est la différence entre le niveau de vide et le niveau de Fermi du côté où la molécule est adsorbée sur la surface de cobalt. Le niveau de Fermi est le zéro d'énergie. . 123

IV.15(a) Représentation schématique à trois dimensions de la différence de densité de charge Δn dans le plan (x, y). (b) Le panneau à gauche montre la variation de la différence de densité électronique $\Delta n(z)$ et la charge $n(z)$ en fonction de la longueur de la cellule unitaire le long de la direction z . Le panneau à droite montre la variation du moment dipolaire $\Delta\mu(z)$ induit en fonction de la longueur de la cellule unitaire le long de la direction z et le panneau au centre représente schématiquement la différence de densité de charge dans les plans (1, 2) parallèles à z	125
V.1 Représentation schématique du modèle de Jullière : (a) représente la configuration parallèle où les électrons de spin majoritaires passent vers les états majoritaires et les électrons de spin minoritaires vers les états minoritaires. (b) représente la configuration antiparallèle où les électrons de spin majoritaires passent vers les états minoritaires et les électrons minoritaires passent vers les états majoritaires. E_F est le niveau de Fermi et V est la tension appliquée entre les deux électrodes.	130
V.2 Décomposition du système total en trois régions selon le formalisme de Landauer : une région centrale notée C connectée aux deux réservoirs d'électrons situés à gauche et à droite par le biais de deux électrodes parfaites L et R. Une onde incidente $\psi_L^p(k_p)$ arrivant en contact avec le conducteur, sera soit réfléchié dans l'électrode de gauche, $\psi_L^p(k_p')$, soit transmise dans l'électrode de droite, $\psi_R^q(k_q)$	133
V.3 (a) Adsorption de la molécule FePhen sur la surface de Co/Cu suivant la direction cristallographique (111), où les atomes de soufre sont en position centre. Le substrat est constitué par deux couches de cobalt déposées sur trois couches de cuivre. (b) représentation schématique de la pointe STM, modélisée par 20 atomes de cobalt formant la pointe attachée aux trois couches de cobalt suivant la direction (111).	141
V.4 Densités d'états spin polarisées calculées en GGA+U+vdW pour l'atome de fer, les groupes phen et NCS de la molécule adsorbée sur Co/Cu(111) en état HS (a) et BS (b). Les DOSs spin-up sont présentées en bleu, et les spin-down en rouge. Le niveau de Fermi est au zéro des énergies.	142
V.5 Polarisation de spin de la molécule FePhen sur la surface Co/Cu(111) calculée en GGA+U+vdW. La polarisation au niveau de Fermi est de -84 %.	143
V.6 Densité d'états de la pointe STM calculée avec GGA+U+vdW.	143

V.7 Densité d'aimantation calculée en GGA+U+vdW de la molécule FePhen, dans l'état HS (a) et dans l'état BS (b). La densité d'aimantation positive est rouge, et la négative bleue. Les valeurs de moments magnétiques du fer, de l'azote, du carbone et du soufre sont également représentées. 144

V.8 Conductance $\frac{dI}{dV}$ calculée selon le modèle de Jullière en GGA+U+vdW pour la molécule FePhen adsorbée sur Co/Cu(111) en état HS (a) et en état BS (b). Conductance expérimentale pour FePhen/Co/Cu(111) en HS (c) et en BS (d) [2]. 145

V.9 Images STM à hauteur constante calculées pour les deux états magnétiques HS (a) et BS (b) au niveau de Fermi. Les positions des deux atomes de soufre sont représentées par des cercles rouges pleins. 146

V.10 Le panneau supérieur montre les images STM calculées à courant constant pour les deux états magnétiques HS (à gauche) et BS (à droite) au niveau de Fermi pour FePhen/Au(001). Le panneau du bas montre les mêmes images mais pour FePhen/Co(001). 147

V.11 Représentation schématique de la jonction $Co/FeN_6/Co$. La région centrale contient l'octaèdre FeN_6 et deux plans de cobalt suivant la direction (001). 148

V.12 Transmission totale par spin de la jonction $Co/FeN_6/Co$ en état HS en configuration parallèle (panneau supérieur) et densité d'états totale de FeN_6 (panneau inférieur) en fonction de l'énergie. Le niveau de Fermi E_F est au zéro des énergies. 149

V.13 Représentation schématique de la jonction $Co/FeN_4(NCS)_2/Co$ en état HS, dont la région centrale contient l'octaèdre FeN_6 adsorbé à la surface de Co(111) par les groupes NCS. 150

V.14 Transmission totale par spin de la jonction $Co/FeN_4(NCS)_2/Co$ en état HS en configuration parallèle (panneau supérieur) et densité d'états totale de $FeN_4(NCS)_2$ (panneau inférieur) en fonction de l'énergie. Le niveau de Fermi E_F est au zéro des énergies. 151

V.15 Représentation schématique de la région centrale de la jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$ en état HS (a) et en état BS (b), contenant la molécule FePhen adsorbée à la surface de Co(111) et de la pointe STM. Les atomes de soufre sont en position centre pour les deux états HS et BS. 152

V.16	Conductance $\frac{dI}{dV}$ calculée selon le formalisme de Landauer et Buttiker pour la jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$ en état HS (a) et en état BS (b). Conductance calculée selon le modèle de Jullière pour la molécule adsorbée sur la surface $Co/Cu(111)$ en tenant en compte des quelques atomes de cobalt de la première couche qui sont en contact direct avec les atomes de soufre en état HS (c) et en état BS (d).	153
A.1	Illustration des trajectoires de la plus grande ascension (a) sur une grille de la densité de charge pour trouver les volumes de Bader. Ces trajectoires sont limitées à des points de la grille, se déplaçant à chaque étape vers le point voisin de la grille où le gradient de densité de charge est maximisé. Chaque trajectoire se termine, soit à un nouveau maximum de densité de charge, m_i , soit à un point qui a déjà été attribué. Lorsque tous les points de la grille sont attribués (b), l'ensemble des points qui se terminent à chaque maximum (vert pour m_1 et bleu pour m_2), constituent le volume de Bader. Les surfaces de Bader (courbe en ligne rouge) séparent les volumes [2].	164
A.1	Deux éléments constituent la force de la méthode NEB \mathbf{F}_i : la force du ressort $\mathbf{F}_i^{s\parallel}$, le long de la tangente $\hat{\mathbf{u}}_i$, et la force perpendiculaire en raison du potentiel \mathbf{F}_i^\perp [1].	169
A.1	Illustration schématique de la pointe STM et de la surface. La pointe STM est considérée localement sphérique de rayon R . La distance séparant la pointe de la surface est d , et r_0 est le centre de la pointe [2].	176

Liste des tableaux

II.1	Les longueurs de liaison en Å obtenues par diffraction des rayons X pour les deux configurations à 293 K et 130 K, correspondent aux deux configurations HS et BS de la molécule FePhen [48].	18
II.2	Les angles entre différentes paires de liaisons en degré, obtenus par diffraction de rayons X pour les deux configurations à 293 K et 130 K, correspondent aux deux configurations HS et BS de la molécule FePhen [48].	19
II.3	Les longueurs de liaison en Å et les angles de liaison obtenus par diffraction des rayons X, pour des pressions élevées ($P = 1$ GPa) à la température ambiante de la molécule FePhen [80].	20
IV.1	Longueurs de liaison en Å calculées en GGA+U+vdW pour les deux configurations HS (bleu) et BS (rouge) de la molécule libre et de celle adsorbée sur Cu(001) ou NCu(001).	102
IV.2	Angles de liaison en degré calculés en GGA+U+vdW pour les deux configurations HS (bleu) et BS (rouge) de la molécule libre et de celle adsorbée sur Cu(001) ou NCu(001).	103
IV.3	Longueurs de liaison en Å calculées en GGA+U+vdW des deux configurations HS (bleu) et BS (rouge) de FePhen/Co(111) et FePhen/Co(001).	104
IV.4	Angles de liaison en degrés calculés en GGA+U+vdW des deux configurations HS (bleu) et BS (rouge) de FePhen/Co(111), FePhen/Co(001).	105

IV.5 Moments magnétiques calculés en GGA+U+vdW des atomes de fer et d'azote appartenant au groupe phen et au groupe NCS pour la molécule libre et la molécule adsorbée, pour les deux états HS (bleu) et BS (rouge). 112

IV.6 Energies d'adsorption calculées en eV en GGA+U et en GGA+U+vdW pour la molécule adsorbée sur les différents substrats dans les deux états BS et HS. . . . 116

IV.7 Energies totales calculées en eV en GGA+U et GGA+U+vdW pour la molécule libre ou adsorbée, en état HS ou BS, et leurs différences $\Delta_{HB} = E_{HS} - E_{BS}$ en kJ/mole. 117

IV.8 Travail de sortie en eV calculé en GGA+U+vdW pour la molécule adsorbée sur Cu(001), Au(001), Co(001) ou Co(111), en état HS ou BS. 124

Chapitre I

Introduction générale

L'intérêt pour les matériaux moléculaires possédant des propriétés pertinentes pour des applications pratiques, a considérablement augmenté durant les 30 dernières années. Cette augmentation provient principalement de mises au point de dispositifs de communication et de la nécessité de la réduction de la taille des composants électroniques [1–14]. Dans ce nouveau domaine de recherche, baptisé électronique moléculaire, on utilise des molécules pour fabriquer des composants électroniques.

L'objectif est de reproduire les composants classiques de microélectronique à l'aide d'une seule, ou de plusieurs molécules [15], tout en augmentant leurs capacités, leurs performances, leur fiabilité et leurs fonctionnalités. En effet, les matériaux moléculaires offrent des perspectives, au niveau de la sensibilité et de la sélectivité, bien plus intéressantes qu'avec des matériaux semi-conducteurs classiques. De plus, le temps de réponse des dispositifs moléculaires est dans la gamme femto seconde, alors que celui des dispositifs actuels des plus rapides, est dans la gamme nanoseconde.

Les complexes de métaux de transition peuvent servir dans différentes applications ; entre autres des dispositifs ayant des fonctions purement électroniques, tels que les diodes[5], les transistors ou les fils moléculaires [5, 6, 6–14, 16–18] mais également pour le stockage des données, les dispositifs d'affichage [19], l'optique non-linéaire [20, 21], le photo-magnétisme [19, 22–26] ou les capteurs thermiques. Le phénomène de transition de spin joue également un rôle clé dans la physique du manteau inférieur de la terre [27]. Les complexes de métaux de transition [28]

avec une configuration électronique $3d^4 - 3d^7$ révèlent un fort potentiel [22, 29]. Ces complexes possèdent deux états magnétiques différents et peuvent basculer d'un état à l'autre sous l'action d'une perturbation extérieure comme la température, la pression ou la lumière [28, 30–40]. Le changement d'état entraîne des modifications dans les propriétés physiques de ces complexes, comme le magnétisme, la structure électronique et le volume. La bistabilité moléculaire associée au phénomène de transition de spin est très pertinente et confère à ces complexes le pouvoir de stockage des données [19, 22].

L'ion métallique qui possède une configuration électronique $3d^6$, représenté majoritairement par l'élément de fer (II) [28, 32], est l'ion le plus étudié de la première série de métaux de transition. Le phénomène de transition de spin s'effectue entre un état diamagnétique (état bas spin (BS), $S = 0$) et un état paramagnétique (état haut spin (HS), $S = 2$). Les variations les plus remarquables dans la structure moléculaire, associées à la transition de spin concernent les longueurs de liaison métal-ligand.

Dans le cadre de ce mémoire de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude et à la compréhension du mécanisme de transition de spin dans la molécule $Fe(C_{12}H_8N_2)_2(NCS)_2$ [41–44] adsorbée sur un substrat métallique, en utilisant des méthodes ab initio de calcul de structure électronique. Cette étude s'articule autour de cinq parties :

- La première partie sera consacrée à la présentation des généralités sur la notion de transition de spin. Nous présenterons les propriétés structurales et les différents types de transition de spin en fonction de la température pour les complexes de fer (II). Nous terminerons cette partie par une description des propriétés et des caractéristiques physiques et chimiques de la molécule $Fe(phen)_2(NCS)_2$.
- Dans la deuxième partie, nous présenterons notre méthode de calcul. Nous introduirons brièvement les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité et nous donnerons une description de la méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW) [45]. Nous conclurons cette partie par un schéma explicatif du processus de calcul dans le code VASP [46] utilisé dans cette étude.
- Dans la troisième partie, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la molécule $Fe(phen)_2(NCS)_2$ libre, ainsi que l'effet apporté par un substrat métallique non magnétique, de cuivre, sur les propriétés de la molécule. Nous montrerons

ensuite que l'addition d'une couche monoatomique d'azote permet de réduire la forte hybridation entre la molécule et le substrat de cuivre. Nous nous intéresserons à l'effet d'un substrat magnétique sur les propriétés magnétiques et électroniques de la molécule, et nous étudierons l'adsorption de la molécule sur deux types de surface de cobalt selon deux directions cristallographiques différentes (001) et (111).

- La quatrième partie sera consacrée à la comparaison de nos résultats, de transport électronique de la molécule adsorbée sur la surface de Co(111)/Cu(111), à l'expérience.
- Dans une dernière partie, nous conclurons notre travail, par rapport aux principaux résultats obtenus et nous proposerons quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] G. E. MOORE. *Electronics*. J. Am. Chem. Soc **122**, 114 (1965). [1](#)
- [2] G. E. MOORE. *Digest of the 1975 International Electron Devices Meeting, IEEE, New York*. page 1113 (1975). [1](#)
- [3] R. P. FEYNMAN. Eng. Sci. **23**, 22–36 (1960). [1](#)
- [4] R. P. FEYNMAN. SaturDay Rev **43**, 45 (1960). [1](#)
- [5] A. AVIRAM AND M. A. RATNER. Chem. Phys. Lett. **29**, 277–283 (1974). [1](#)
- [6] P. DAY. Chem. Br. **32**(7), 29–31 (1996). [1](#)
- [7] P. DAY. *Proceedings of the Royal Institution of Great Britain*. Oxford University Press **69** (1998). [1](#)
- [8] J. CHEN, MA. REED, AM. RAWLETT, AND JM. TOUR. Science **286**, 1550 (1999). [1](#)
- [9] R. M. METZGER. Acc. Chem. Res. **32**, 950–957 (1999). [1](#)
- [10] V. BALZANI, A. CREDI, F. M. RAYMO, AND J. F. STODDART. Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 3349–3391 (2000). [1](#)
- [11] V. BALZANI, A. CREDI, AND M. VENTURI. Chem. a Eur. J. **8**, 5524–5532 (2002). [1](#)
- [12] Y. HUANG, X. F. DUAN, Y. CUI, L. J. LAUHON, K. H. KIM, AND C. M. LIEBER. Science **294**, 1313–1317 (2001). [1](#)
- [13] FM. RAYMO. Adv. Mater. **14**, 401 (1960). [1](#)
- [14] RL. CAROLL AND CB GORMAN. Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **41**, 4378 (2002). [1](#)
- [15] ARAGO 7. *Electronique moléculaire*. Masson, Paris, Milan, Barcelone, Mexico page 4378 (1988). [1](#)

- [16] J. K. GIMZEWSKI AND C. JOACHIM. *Science* **283**, 1683–1688 (1999). [1](#)
- [17] C. JOACHIM, JK. GIMZEWSKI, AND A. AVIRAM. *Nature* **408**, 541 (2000). [1](#)
- [18] JM. TOUR, M. KOZAKI, AND JM. SEMINARIO. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8486 (1998). [1](#)
- [19] O. KAHN, J. KROBER, AND C. JAY. *Adv. Mater.* **4**, 718 (1992). [1](#), [2](#)
- [20] A. BOUSSEKSOU, G. MOLNAR, AND G. MATOUZENKO. *Eur. J. Inorg. Chem.* pages 4353–4369 (2004). [1](#)
- [21] J. F. LETARD, P. GUIONNEAU, AND L. GOUX-CAPES. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds Iii* **235**, 221–249 (2004). [1](#)
- [22] O. KAHN AND C. J. MARTINEZ. *Science* **279**, 44–48 (1998). [1](#), [2](#)
- [23] V. NIEL, J. M. MARTINEZ-AGUDO, M. C. MUNOZ, A. B. GASPAR, AND J. A. REAL. *Inorg. Chem.* **40**, 3838 (2001). [1](#)
- [24] L. LAVRENOVA, V. IKORSKII, V. VARNEK, I. OGLEZNEVA, AND S. LARIONOV. *Koordinatsionnaya Khimiya* **16**, 654–661 (1990). [1](#)
- [25] Y. GARCIA, P. J. VAN KONINGSBRUGGEN, R. LAUPOYADE, L. FOURNÉS, L. RABARDEL, O. KAHN, V. KSENOFONTOV, G. LEVCHENKO, AND P. GUTLICH. *Chem. Mater* **10**, 207 (1986). [1](#)
- [26] L. G LAVRENOVA, V. N. IKORSKII, V. A. VARNEK, I. M. OGLEZNEVA, AND S. V. LARIONOV. *Koordinatsionnaya Khimiya* **12**, 2426 (1998). [1](#)
- [27] J. F. LIN, G. VANKO, S. D. JACOBSEN, V. IOTA, V. V. STRUZHKIN, V. B. PRAKAPENKA, A. KUZNETSOV, AND C. S. YOO. *Science* **317**, 1740–1743 (2007). [1](#)
- [28] P. GUTLICH, A. HAUSER, AND H. SPIERING. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **33**, 2024–2054 (1994). [1](#), [2](#)
- [29] A. BOUSSEKSOU, G. MOLNAR, P. DEMONT, AND J. MENEGOTTO. *J. Mater. Chem.* **13**, 2069–2071 (2003). [2](#)
- [30] P. GUTLICH. *Struct. Bonding (Berlin)* **44**, 83 (1981). [2](#)
- [31] H. TOFTLUND. *Coord. Chem. Rev.* **94**, 67–108 (1989). [2](#)
- [32] E. KONIG. *Struct. Bonding* **76**, 51 (1991). [2](#)
- [33] O. KAHN. *Molecular magnetisme*. VCH (New Uork) (1993). [2](#)
- [34] P. GUTLICH, Y. GARCIA, AND H. A. GOODWIN. *Chem. Soc. Rev.* **29**, 419–427 (2000). [2](#)

- [35] A. HAUSER. *Chem. Phys. Lett.* **124**, 543–548 (1986). [2](#)
- [36] M. MARCHIVIE, P. GUIONNEAU, J. A. K. HOWARD, G. CHASTANET, J. F. LÉTARD, A. E. GOETA, AND D. CHASSEAU. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 194–195 (2002). [2](#)
- [37] K. KATO, M. TAKATA, Y. MORITOMO, A. NAKAMOTO, AND N. KOJIMA. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 201902 (2007). [2](#)
- [38] A. ET AL BOUSSEKSOU. *C. R. Chim.* **6**, 329–335 (2003). [2](#)
- [39] N. BAADJI, M. PIACENZA, T. TUGSUZ, F. DELLA SALA, G. MARUCCIO, AND S. SANVITO. *Nature Mater.* **8**, 813–817 (2009). [2](#)
- [40] V. MEDED, A. BAGRETS, K. FINK, R. CHANDRASEKAR, M. RUBEN, F. EVERS, A. BERNAND-MANTEL, J. S. SELDENTHUIS, A. BEUKMAN, AND H. S. J. VAN DER ZANT. *Phys. Rev. B* **83**, 245415 (2011). [2](#)
- [41] M. SORAI AND S. SEKI. *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 555–570 (1974). [2](#)
- [42] E. W. MULLER, H. SPIERING, AND P. GUTLICH. *Chem. Phys. Lett.* **93**, 567–571 (1982). [2](#)
- [43] Y. QI, E. W. MULLER, H. SPIERING, AND P. GUTLICH. *Chem. Phys. Lett* **101**, 503–505 (1983). [2](#)
- [44] B. GALLOIS, J. REAL, C. HAUW, AND J. ZAREMBOWITCH. *Inorg. Chem.* **29**, 1152–1158 (1990). [2](#)
- [45] P. E. BLOCHL. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994). [2](#)
- [46] G. KRESSE AND J. FURTHMULLER. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996). [2](#)

Chapitre II

Généralités sur le phénomène de transition de spin

Le phénomène de transition de spin est relativement récent, la première expérience fut rapportée par Cambi et Szegö en 1931 lors de l'observation d'un comportement magnétique anormal dans une série de composés de fer (III) en fonction de la température [1–5]. La notion d'équilibre de spin ne fut introduite [6] qu'à partir de 1956. En 1959, elle est expliquée sur des complexes tétra-coordonnés du nickel (II) par un petit changement dans l'écart énergétique entre les niveaux triplet et singlet [7], induit par l'effet de la température. Cette hypothèse a été vérifiée en 1961 par la détermination du moment magnétique du composé de cobalt (II) ($[Co(PdAdH)_2]I_2$) en fonction de la température [8]. Il est maintenant admis que le phénomène de transition de spin peut s'observer lorsque la force du champ de ligands est comparable à l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales $3d$.

Le phénomène de transition de spin a été décrit dans de nombreux composés. De façon plus générale, cette transition de spin est observée dans les composés de coordination dont l'ion métallique appartient à la première série de métaux de transition avec une configuration électronique $3d^4$ à $3d^7$. Ce phénomène dans les complexes de métaux de transition a été discuté en détails dans de nombreux articles, par exemple, pour les complexes de fer(II) [9–11], de cobalt (II) [12–18], de manganèse (II) [19–21], de nickel (II) [7, 22], de chrome (II) [23, 24], de fer(III) [1–5, 25–27], de cobalt (III) [28–32] et de manganèse (III) [33].

Les composés de fer (II) à transition de spin représentent la plus grande catégorie de systèmes moléculaires commutables. Ces composés, présentant une symétrie octaédrique, sont devenus les plus attractifs et les plus étudiés jusqu'à maintenant. Les complexes de fer (II) sont caractérisés par une transition de spin abrupte associée à une hystérésis de quelques Kelvin. L'hystérésis thermique donne à ces matériaux un intérêt industriel considérable, par exemple dans le stockage de l'information.

Le premier composé à transition de spin du fer (II) décrit dans la littérature est la molécule $Fe(phen)_2(NCS)_2$, découverte par Backer en 1964 [34]. La transition de spin entre l'état fondamental BS et l'état excité HS entraîne un transfert de deux électrons entre les orbitales t_{2g} et e_g , et induit des modifications dans les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des complexes de Fe(II). A la température de transition (T_c), l'écart énergétique entre ces deux états, diamagnétique et paramagnétique, dans les composés du fer (II), est proche de l'énergie thermique $k_B T_c$. Les complexes de fer (II) mettent en jeu deux états magnétiques, un état paramagnétique et un état diamagnétique, tandis que les métaux ayant des configurations $3d^4$, $3d^5$ et $3d^7$, ne présentent que deux états paramagnétiques. Le phénomène de transition de spin représente un sujet de recherche très important depuis plus de 30 ans et reste, à ce jour encore, une source d'intérêt. En effet, au cours de ces dernières années, la synthèse et la caractérisation des nouveaux composés de fer (II) à transition de spin ont considérablement augmenté.

1 Ion métallique Fe(II) et champ de ligands

A l'état d'ion libre, l'élément de fer (II) présente cinq orbitales d dégénérées; pour les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , les lobes sont suivant les bissectrices des axes du référentiel (o, x, y, z), alors que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont suivant les axes (voir fig. II.1a). En environnement octaédrique, l'élément de fer est entouré par six ligands. La configuration octaédrique qu'il adopte entraîne une levée de dégénérescence des orbitales d en niveaux de symétrie t_{2g} triplement dégénérés et en niveaux de symétrie e_g doublement dégénérés. Les niveaux t_{2g} correspondent aux trois orbitales ne pointant pas dans la direction des ligands et sont donc stabilisés. Les niveaux e_g correspondent aux deux orbitales pointant dans la direction des ligands. Ces liaisons métal-ligand sont de plus haute énergie, car déstabilisées par la présence des charges des ligands (voir fig. II.1b).

L'élément de fer (II) offre la possibilité d'un changement d'état sous l'effet d'une perturba-

II.1 Ion métallique Fe(II) et champ de ligands

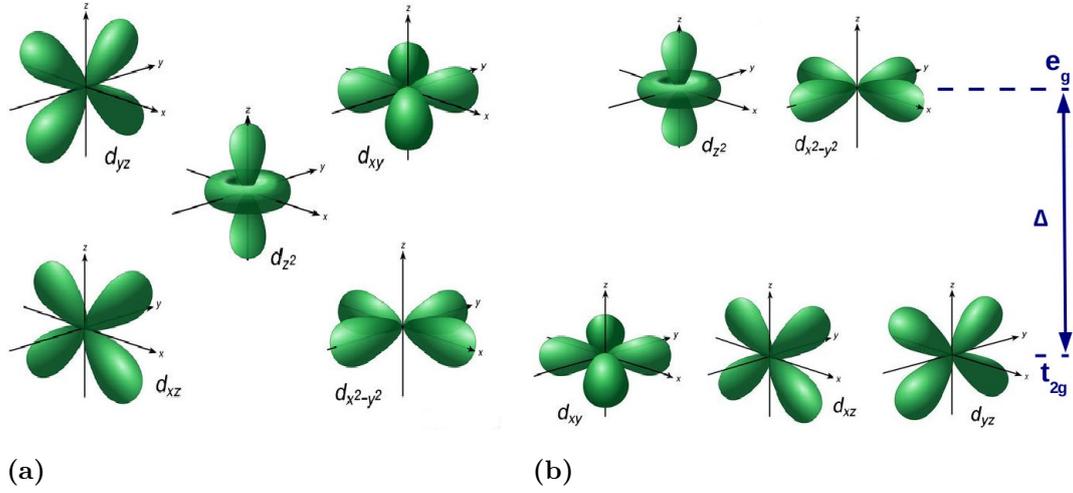


Figure II.1 – Représentation schématique des orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} de l'ion du Fe(II) (fig. II.1a). Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} ont la même symétrie, les lobes sont suivant les bissectrices des axes. Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} ont la même symétrie, les lobes sont suivant les axes. La figure à droite (fig. II.1b) représente la répartition des orbitales en symétries t_{2g} et e_g de l'environnement octaédrique. Le niveau t_{2g} correspond aux trois orbitales de plus basse énergie. Le niveau e_g correspond aux deux orbitales de plus haute énergie. L'écart énergétique entre les deux niveaux t_{2g} et e_g est le champ cristallin Δ .

tion externe telle que la température, la lumière [35, 36], la pression [37–42], le champ magnétique [43] ou le champ électrique [44–46]. En effet, la pression stabilise l'état BS, et le champ magnétique l'état HS.

La transition de spin effectuée sous l'effet de la température est accompagnée par des changements des longueurs de liaisons Fe-N et des angles N-Fe-N, conduisant à une réduction du champ cristallin Δ (écart énergétique entre les deux niveaux t_{2g} et e_g). La transition de spin des complexes octaédriques met en jeu un état HS et un état BS avec une variation totale de spin égale à deux. Le métal de transition doit se trouver en symétrie octaédrique ou semi-octaédrique, pour qu'une transition de spin soit observée. Dans ce cas, le Fe (II) est dans un environnement de type FeN_6 avec des ligands azotés. L'augmentation des longueurs de liaisons réduit l'intensité du champ cristallin. Trois orbitales d appartiennent au niveau t_{2g} , de plus basse énergie, et deux orbitales définissent le niveau e_g . L'écart énergétique entre les deux niveaux est un paramètre directement relié à la force du champ des ligands et permet de distinguer les deux états (voir fig. II.2) :

- Pour l'état HS, les ligands produisent un faible champ cristallin comparé à l'énergie d'appariement P (énergie d'interaction électron-électron intra-orbitale). Les six électrons vont se répartir sur les états t_{2g} et e_g suivant la règle de Hund (voir fig. II.2). Il en résulte quatre électrons non appariés avec un spin total $S=2$.

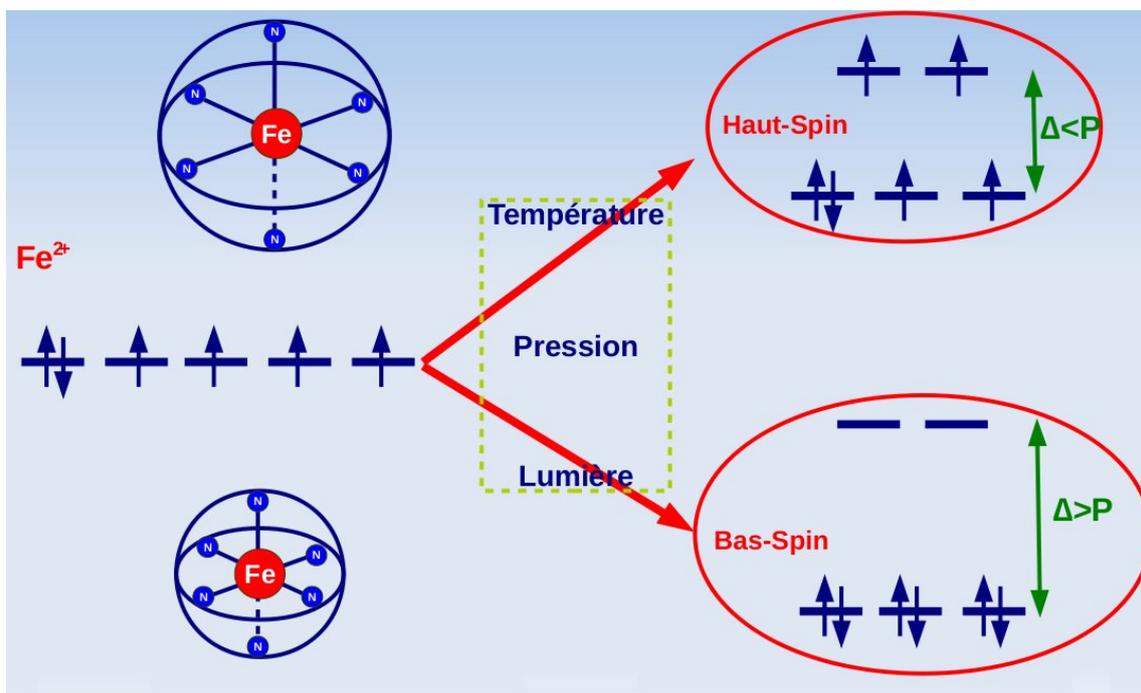


Figure II.2 – Répartition des électrons $3d$ sur les orbitales t_{2g} et e_g pour les deux états magnétiques possibles. Pour l'état HS, le champ cristallin Δ est plus faible que l'énergie d'appariement P , les électrons sont répartis sur les orbitales t_{2g} et e_g . Pour l'état BS, Δ est plus forte que P , les électrons occupent uniquement l'orbitale t_{2g} . La transition d'un état à un autre peut être provoquée par une perturbation externe, telle que la température, la lumière, la pression, le champ magnétique ou le champ électrique.

- Pour l'état BS, les ligands influencent fortement les orbitales du métal, et par conséquent l'écart énergétique entre les niveaux est supérieur à l'énergie d'appariement. Les six électrons du métal vont se répartir uniquement sur les trois orbitales t_{2g} de plus basse énergie (voir fig. II.2). Le spin électronique total résultant est nul. On dit que le champ cristallin stabilise l'état BS avec un minimum de multiplicité de spin.

La transition de spin est accompagnée essentiellement par des modifications dans les distances métal-ligands, Fe-N. Les distances Fe-N dans un environnement octaédrique pour les deux états HS et BS sont représentées dans la figure II.3, déterminée à partir de la base des données de la CSD (Cambridge Structural Data Bank), en Avril 2002.

A partir de l'histogramme, la distance moyenne Fe-N dans l'état HS est d'environ 2.18 Å, alors qu'elle n'est que de 1.97 Å dans l'état BS. La variation moyenne de la distance Fe-N entre les deux états magnétiques, HS et BS est d'environ 0.2 Å.

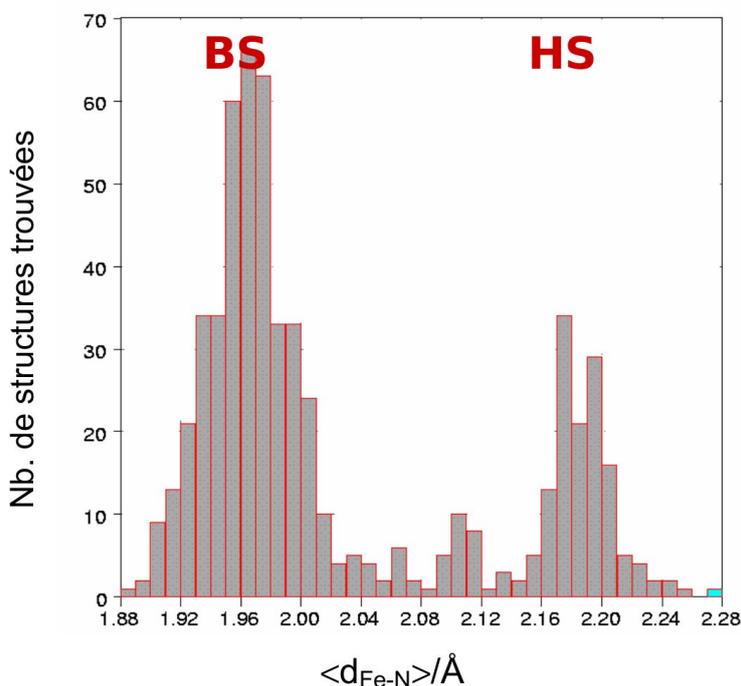


Figure II.3 – Histogramme des longueurs de liaisons Fe-N (Å) dans les complexes de fer (II), en environnement octaédrique FeN_6 , obtenues à partir de la base des données de la CSD (Cambridge Structural Data Bank, Avril-2002).

2 Différents types de transition de spin en fonction de la température

Les composés de fer (II) peuvent présenter cinq types de comportements liés à la transition de spin [35, 36]. La figure II.4 représente la variation du taux γ_{HS} des molécules dans l'état HS en fonction de la température pour les cinq catégories. A la température $T_{\frac{1}{2}}$, les molécules sont à 50 % en état HS et 50 % en état BS.

- Dans la première catégorie II.4-a, le basculement de l'état BS à l'état HS est graduel en fonction de la température. La transition de spin graduelle s'effectue selon la loi de Boltzmann [47]. Cette transition est observée dans des systèmes peu coopératifs, c.-à-d. l'élément de fer (II) bascule d'un état à un autre indépendamment des ligands (atomes voisins).
- La transition de spin de la deuxième catégorie II.4-b est une transition abrupte, et correspond à des systèmes beaucoup plus coopératifs. La transition de spin abrupte est effectuée sous l'influence des ligands, en raison de la forte liaison entre l'ion métallique

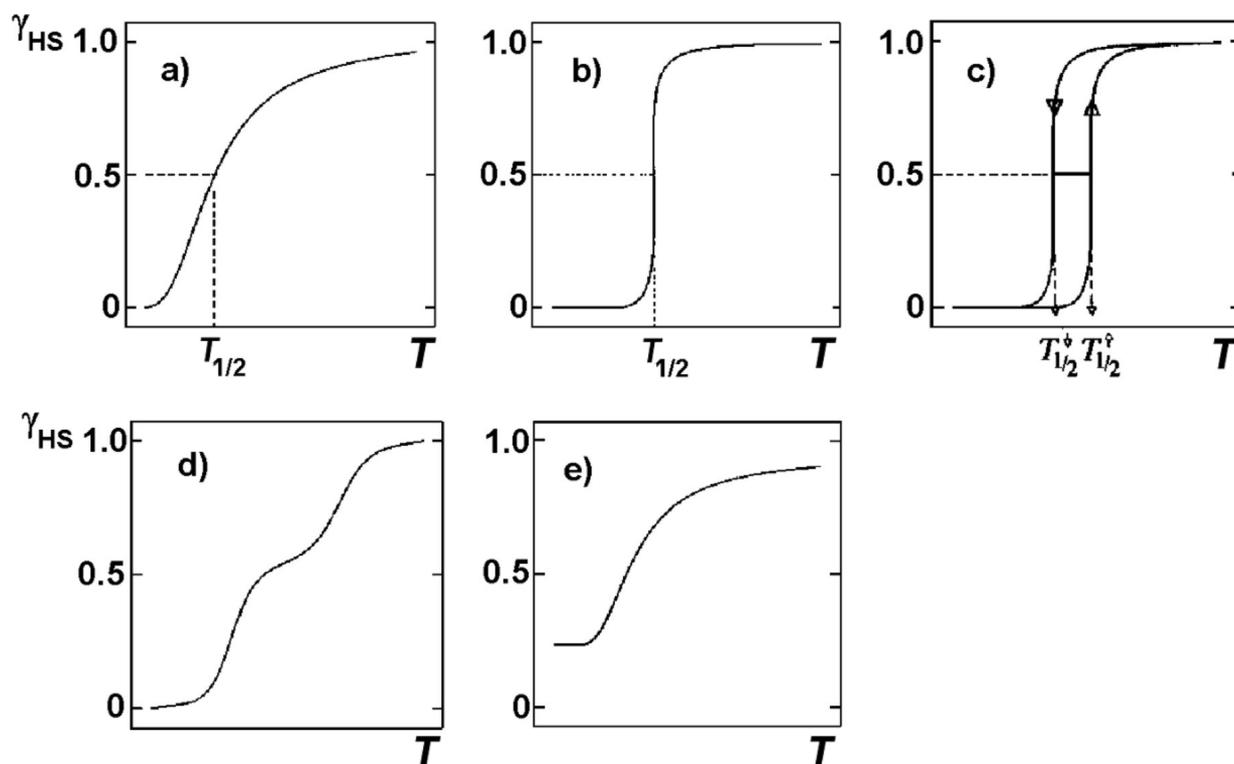


Figure II.4 – Représentation schématique des différentes transitions de spin des composés du fer (II) en fonction de la température : a) progressive, b) transition abrupte, c) transition abrupte avec hystérésis de quelques Kelvin, d) transition de spin en deux étapes, e) transition de spin incomplète. $T_{1/2}$ représente la température où $\gamma_{HS} = \gamma_{BS} = 0.5$ (γ_{HS} et γ_{BS} représentent respectivement les taux de molécules dans les états HS et BS) [35, 36].

central et les atomes voisins qui l'entourent. Cette transition a été observée initialement pour les matériaux de type $Fe(L)_2(NCS)_2$ [48–57], (où, L= phen [58], Btz [59] et PM-BiA₂ [60]).

- La figure II.4-c correspond à une transition de spin abrupte avec une hystérésis thermique [61, 62]. La largeur d'hystérésis est de quelques Kelvin. L'hystérésis thermique accompagnée de la transition de spin peut être [13, 63] utilisée, notamment pour produire des applications importantes dans les dispositifs à mémoire organique. Le premier composé qui présente ce type de comportement est $[Fe(4,7 - (CH_3)_2 - phen)_2(NCS)_2]$ [64]. La transition de spin abrupte avec une hystérésis thermique, est également observée dans d'autres composés tels que, les complexes ayant des centres actifs impliqués dans un réseau d'interaction forte, essentiellement la famille de triazoles [12, 61, 65–68], ou dans un réseau d'interactions faibles (liaison II – II) [35, 36].

- Les deux dernières figures II.4-d et II.4-e correspondent respectivement à une transition en deux étapes [69, 70] et une transition incomplète [71].

Pour résumer, le comportement d'un complexe lié à la transition de spin, présente une forte corrélation avec la force du champ de ligands et la nature des interactions métal-ligands de chaque complexe [72, 73]. Les complexes les plus étudiés sont ceux qui présentent une transition abrupte (comportement II.4-b).

Les matériaux à transition de spin peuvent être utilisés dans plusieurs applications en détectant cette température spécifique, la température de transition $T_{\frac{1}{2}}$. En effet, ces matériaux peuvent jouer le rôle d'un capteur thermique donnant une réponse optique uniquement lorsque $T_{\frac{1}{2}}$ est atteint : le mécanisme d'alerte, par exemple, fonctionne lorsque la température dépasse une limite supérieure. Plus intéressant, l'adressage thermique accompagné d'une réponse optique abrupte peut aussi être utilisé pour les dispositifs d'affichage à usage unique.

3 Complexes de l'ion métallique Fe(II) : FePhen

De nombreux composés présentant une transition de spin thermique ont été étudiés, pour lesquels l'ion métallique est un élément de transition $3d$, tel que le cobalt (II), le chrome (II), le manganèse (II). Les caractéristiques de transition de spin peuvent être très différentes d'un composé à un autre [74]. Il faut noter qu'aucun composé à transition de spin thermique n'a été mis en évidence pour les complexes de coordination de la deuxième ou de la troisième série de transition ($4d$ et $5d$).

Le premier composé à transition de spin du fer (II), $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [34] (phen=1, 10-phénanthroline), fut découvert en 1964. La molécule $Fe(phen)_2(NCS)_2$ (FePhen), où phen est la phénanthroline de formule chimique $C_{12}H_8N_2$, est l'archétype de molécule présentant la transition de spin en fonction de la température. FePhen est un des composés, le plus étudié, et sert comme composé de référence dans cette famille. Par ailleurs, plusieurs composés de fer (II) à transition de spin ont été élaborés après la découverte de la molécule FePhen [34, 75, 76], de type $Fe(dimine)_2(X)_2$ [34, 60, 75, 77–79].

4 Structure cristalline de la molécule

La molécule FePhen est centrée sur l'atome de fer, qui est entouré de six atomes d'azote et possède deux groupes phen et deux groupes N-C-S. La structure cristalline de la molécule FePhen a été déterminée par diffraction de rayons X [48] à 293 K et 130 K, afin de détecter les modifications structurales induites par la transition de spin.

La molécule FePhen cristallise dans un espace de groupe Pbcn (orthorhombique, espace de groupe 60) avec quatre molécules par cellule. Les paramètres de réseau dépendant de la température, déterminés par diffraction des rayons X, sont : $a = 13.1612 \text{ \AA}$, $b = 10.1633 \text{ \AA}$ et $c = 17.4806 \text{ \AA}$ à 293 K et $a = 12.7699 \text{ \AA}$, $b = 10.0904 \text{ \AA}$ et $c = 17.2218 \text{ \AA}$ à 130 K.

Une représentation schématique de la molécule FePhen est illustrée dans la figure II.5. La répartition atomique de la molécule FePhen est la même dans les états HS et BS, mais la différence la plus remarquable a été observée dans la géométrie intramoléculaire du complexe. Les modifications structurales induites par la transition de spin n'ont pas influé sur la structure cristalline de la molécule, la structure est alors orthorhombique pour 293 K et 130 K.

De même, la transition de spin produite sous l'effet de la pression induit essentiellement des modifications dans les distances métal-ligands et les angles de l'octaèdre, mais la géométrie reste la même. En outre, la structure de la molécule reste orthorhombique en fonction de la pression de 1000 Pa à 1.3 GPa. A haute pression, Granieri *et al.* [80] ont montré que la structure de la molécule est similaire à celle trouvée par Gallois [48] à basse température 130 K (pression ambiante). Cependant, les paramètres de réseau sont légèrement modifiés.

5 Longueurs de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N

La différence majeure entre l'état BS et l'état HS apparaît principalement dans les longueurs de liaison métal-ligands (Fe-N) [81] ainsi que les angles ligand-métal-ligand (N-Fe-N) [82]. Les longueurs de liaison Fe-N et les angles N-Fe-N de la molécule FePhen déterminés par diffraction des rayons X pour 293 K et 130 K, sont rapportés dans les tableaux II.1 et II.2.

Dans l'état HS, la distance Fe-N appartenant aux groupes NCS ($\text{Fe-N}(20) = 2.057 \text{ \AA}$) est plus courte que la distance de liaison Fe-N(phen) (valeur moyenne = 2.206 \AA). L'angle entre les deux groupes de phen est de 92.85° . Cela conduit à une forte distorsion de l'octaèdre FeN_6 .

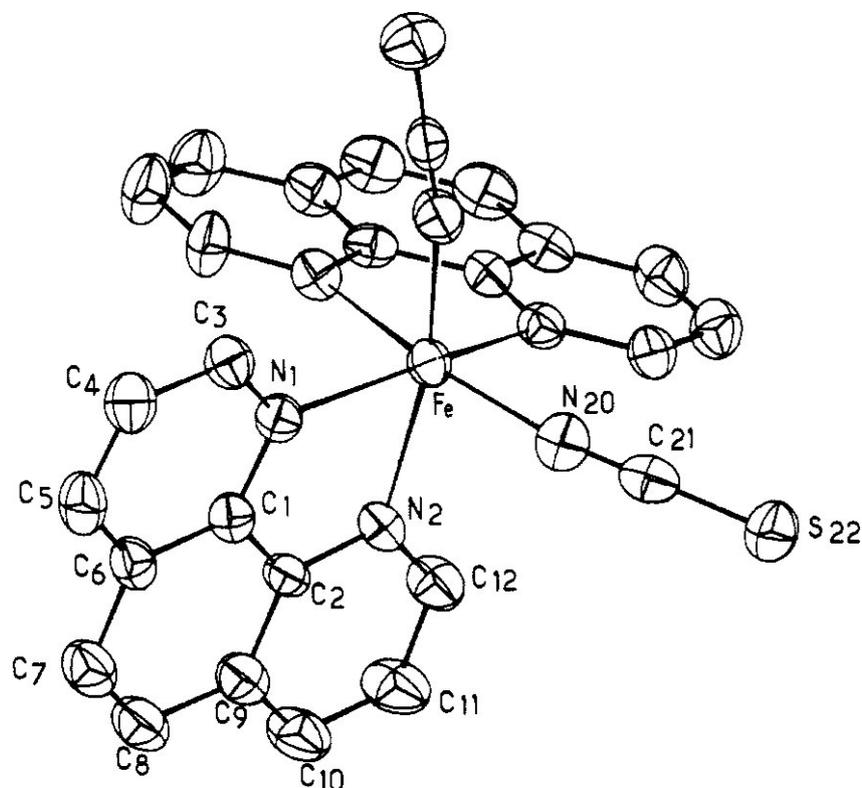


Figure II.5 – Représentation schématique de la molécule FePhen. Le groupe phen contient 12 atomes de carbone numérotés de 1 à 12, et deux atomes d'azote, N_1 et N_2 . Le groupe NCS contient trois atomes : azote, carbone et soufre ; N_{20} , C_{21} et S_{22} [48].

Les longueurs de liaison Fe-N à la température ambiante (2.20, 2.21, et 2.06 Å) décroissent significativement, en baissant la température à 130 K (2.01, 2.00 et 1.96 Å). En effet, à basse température, la longueur de liaison Fe-N(phen) diminue de 0.2 Å [83] par rapport à celle de l'état HS, alors que la distance Fe-N(CS) réduit uniquement de 0.1 Å.

Gallois *et al.* [48] ont expliqué la différence de diminution des longueurs de liaison entre Fe-N(phen) de 0.2 Å et Fe-N(CS) de 0.1 Å lors du passage de l'état HS à l'état BS, par le fait que le groupe phen agit comme un accepteur d'électrons π beaucoup plus fort que le groupe NCS.

Dans l'état BS, l'angle entre les deux groupes phen décroît à 91.5°. En effet, le basculement de l'état HS à l'état BS est accompagné principalement de variations dans les angles de liaison N(2)-Fe-N(1) et N(20)-Fe-N(1) de +6° et -8° respectivement. Les deux groupes de phen sont planaires, alors que les deux groupes NCS sont linéaires ($N(20)-C(21)-S(22) = 179.4^\circ$ à 293 K et 179.5 K à 130 K). A partir des valeurs mentionnées dans les tableaux II.1 et II.2, les longueurs

	T \simeq 293 K (HS)	T \simeq 130 K (BS)
N(1)-Fe	2.199	2.014
N(2)-Fe	2.213	2.005
N(20)-Fe	2.057	1.958
C(1)-N(1)	1.366	1.355
C(3)-N(1)	1.337	1.335
C(2)-N(2)	1.373	1.361
C(12)-N(2)	1.327	1.331
C(21)-N(20)	1.158	1.140
C(2)-C(1)	1.421	1.429
C(6)-C(1)	1.401	1.407
C(9)-C(2)	1.408	1.385
C(3)-C(4)	1.399	1.390
C(4)-C(5)	1.380	1.365
C(5)-C(6)	1.399	1.416
C(7)-C(6)	1.428	1.428
C(8)-C(7)	1.359	1.353
C(9)-C(8)	1.442	1.422
C(10)-C(9)	1.404	1.399
C(11)-C(10)	1.364	1.374
C(12)-C(11)	1.400	1.401
S(22)-C(21)	1.628	1.632

Tableau II.1 – Les longueurs de liaison en Å obtenues par diffraction des rayons X pour les deux configurations à 293 K et 130 K, correspondent aux deux configurations HS et BS de la molécule FePhen [48].

et les angles de liaison dans les groupes phen et NCS varient très faiblement lors de passage de l'état BS à l'état HS.

Les longueurs et les angles de liaison déterminés à haute pression et à température ambiante (tableau II.3) par Granier *et al.* [80] sont similaires à ceux déterminés par Gallois [48] à basse température 130 K. Dans cette étude, le raccourcissement des longueurs de liaison de 0.22 Å pour Fe-N(phen) et 0.1 Å pour Fe-N(CS) et la variations dans les angles de liaison N(2)-Fe-N(1) et N(20)-Fe-N(1) de +6° et -7°, respectivement, produisent un octaèdre FeN_6 plus régulier. Le volume moléculaire dans l'état BS (2219 Å³) est plus petit que celui dans l'état HS (2338.2 Å³); par conséquent, l'état BS est plus favorable quand la pression augmente.

Pour résumer, les changements dus à la transition de spin, apparaissent principalement dans l'octaèdre FeN_6 , avec une diminution de longueur beaucoup plus importante pour les ligands

II.5 Longueurs de liaisons Fe-N et angles N-Fe-N

	T \simeq 293 K (HS)	T \simeq 130 K (BS)
N(2)-Fe-N(1)	76.1	81.8
N(20)-Fe-N(1)	103.2	95.3
N(20)-Fe-N(2)	89.6	89.1
C(1)-N(1)-Fe	114.3	112.5
C(3)-N(1)-Fe	126.7	129.5
C(3)-N(1)-C(1)	118.9	117.8
C(2)-N(2)-Fe	113.0	113.1
C(12)-N(2)-Fe	128.4	129.5
C(12)-N(2)-C(2)	118.6	117.4
C(21)-N(20)-Fe	167.0	165.6
C(2)-C(1)-N(1)	117.7	116.6
C(6)-C(1)-N(1)	121.8	123.6
C(6)-C(1)-C(2)	120.6	119.7
C(1)-C(2)-N(2)	118.9	115.9
C(9)-C(2)-N(2)	121.3	123.7
C(9)-C(2)-C(1)	119.8	120.4
C(5)-C(6)-C(1)	118.2	116.9
C(7)-C(6)-C(1)	118.7	118.4
C(7)-C(6)-C(5)	123.1	124.7
C(4)-C(5)-C(6)	120.0	118.6
C(5)-C(4)-C(3)	118.6	120.8
C(4)-C(3)-N(1)	122.6	122.2
C(8)-C(7)-C(6)	121.6	121.2
C(9)-C(8)-C(7)	120.2	121.3
C(8)-C(9)-C(2)	119.0	118.9
C(10)-C(9)-C(2)	118.6	117.9
C(11)-C(10)-C(9)	118.9	118.8
C(12)-C(11)-C(10)	119.8	119.7
C(11)-C(12)-N(2)	122.6	122.4
S(22)-C(21)-N(20)	179.4	179.5

Tableau II.2 – Les angles entre différentes paires de liaisons en degré, obtenus par diffraction de rayons X pour les deux configurations à 293 K et 130 K, correspondent aux deux configurations HS et BS de la molécule FePhen [48].

appartenant aux groupes phen de 0.2 Å que pour ceux appartenant aux groupes N-C-S de 0.1 Å.

N(1)-Fe	2.003	N(2)-Fe-N(1)	82.5
N(2)-Fe	1.975	N(20)-Fe-N(1)	95.8
N(20)-Fe	1.954	N(20)-Fe-N(2)	88.6
C(1)-N(1)	1.352	C(1)-N(1)-Fe	110.7
C(3)-N(1)	1.326	C(3)-N(1)-Fe	129.7
C(2)-N(2)	1.329	C(3)-N(1)-C(1)	119.5
C(12)-N(2)	1.335	C(2)-N(2)-Fe	113.7
C(21)-N(20)	1.156	C(12)-N(2)-Fe	129.7
C(2)-C(1)	1.433	C(12)-N(2)-C(2)	116.6
C(9)-C(2)	1.413	C(21)-N(20)-Fe	163.5
C(3)-C(4)	1.405	C(2)-C(1)-N(1)	116.6
C(4)-C(5)	1.372	C(6)-C(1)-N(1)	123.0
C(1)-C(6)	1.409	C(6)-C(1)-C(2)	120.3
C(5)-C(6)	1.403	C(1)-C(2)-N(2)	116.0
C(7)-C(6)	1.455	C(9)-C(2)-N(2)	124.6
C(8)-C(7)	1.363	C(9)-C(2)-C(1)	119.4
C(9)-C(8)	1.447	C(5)-C(6)-C(1)	115.5
C(10)-C(9)	1.372	C(7)-C(6)-C(1)	119.0
C(11)-C(10)	1.356	C(7)-C(6)-C(5)	125.6
C(12)-C(11)	1.409	C(4)-C(5)-C(6)	119.6
S(22)-C(21)	1.625	C(5)-C(4)-C(3)	119.3
		C(4)-C(3)-N(1)	122.2
		C(8)-C(7)-C(6)	122.6
		C(9)-C(8)-C(7)	121.2
		C(8)-C(9)-C(2)	118.3
		C(10)-C(9)-C(2)	116.8
		C(11)-C(10)-C(9)	118.4
		C(12)-C(11)-C(10)	120.1
		C(11)-C(12)-N(2)	123.3
		S(22)-C(21)-N(20)	178.5

Tableau II.3 – Les longueurs de liaison en Å et les angles de liaison obtenus par diffraction des rayons X, pour des pressions élevées ($P = 1$ GPa) à la température ambiante de la molécule FePhen [80].

6 Transition de spin dans la molécule FePhen

La molécule FePhen (cis-bis(tiocyanato)bis(1-10phenanthroline-fer(II))) découverte en 1960 [34, 58, 84, 85], présente à l'état solide une transition de spin discontinue à une température critique proche de 175 K. Cette molécule est un des composés de transition de spin le plus étudié [10]. La transition de spin de ce complexe a été étudiée par différentes techniques : mesures de susceptibilité magnétique [34, 58, 75, 85–88], Mössbauer [58, 85, 87–90], Infrarouge [84, 85, 90–

[92] et spectrométries UV-visible [85], mesures calorimétriques [88, 91, 93], diffraction des rayons X [34, 58, 85, 88] et absorption (EXAFS [94–96], XANES) [97], spectrométrie NMR [89, 98], et XPS [99, 100]. La transition de spin de la molécule FePhen a également été induite par la pression [101–104], par la pression et la température en simultanée [103–105], par irradiation lumineuse [92, 106] et par champ magnétique [107].

6.1 Effet de la température

Depuis 1990, plusieurs études sur le composé FePhen ont été effectuées afin d’analyser l’effet de la température sur la transition de spin et de déterminer la température de transition, température nécessaire pour que la molécule bascule entre les deux états magnétiques. L’effet normal de l’augmentation de la température consiste à faire basculer la molécule de l’état BS à l’état HS, induisant un transfert intra-ionique des deux électrons à partir des orbitales t_{2g} aux orbitales e_g . La première expérience a été effectuée par Gallois et ses collaborateurs en 1990. Ce travail a été fait avec deux types d’échantillons, la molécule en poudre et la molécule en couche cristalline.

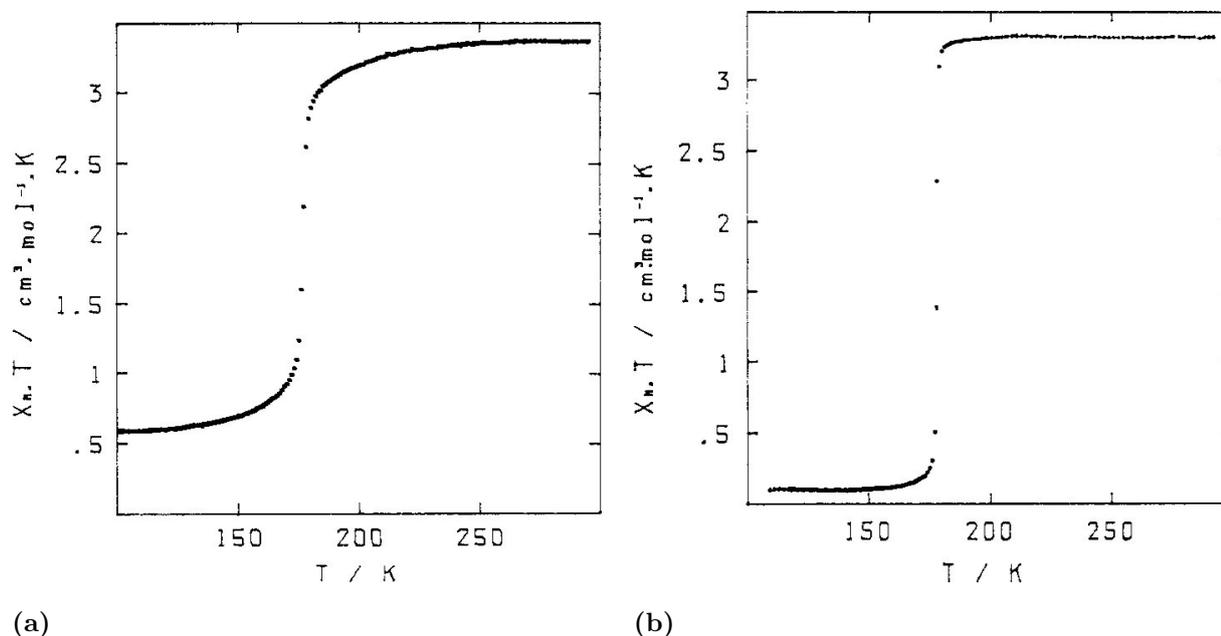


Figure II.6 – Variation de $\chi_m T$ en fonction de la température pour un échantillon poly-cristallin (fig.II.6a) et pour un échantillon en poudre préparé par la méthode d’extraction (fig.II.6b) de FePhen. Les courbes sont obtenues en augmentant et en diminuant la température [48].

Les mesures de la susceptibilité magnétique de la molécule en cristal et de celle en poudre,

Chapitre II. Généralités sur le phénomène de transition de spin

en augmentant puis en diminuant la température, sont illustrées dans les figures II.6a et II.6b. Ces mesures ont été effectuées sur une gamme de températures 90-295 K par la technique magnétomètre de Faraday. Les détails expérimentaux de préparation des échantillons poly-cristallin de FePhen et la méthode de mesure, sont décrits dans la référence [48].

La courbe II.6a de susceptibilité magnétique en fonction de la température du cristal de FePhen, montre une transition de spin abrupte avec une hystérésis de quelques Kelvin ($\sim 1K$). La courbe de $\chi_m T$ présente trois régions : dans la première région $\chi_m T$ décroît légèrement de $3.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} K$ à 292 K jusqu'à $2.83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} K$ à 178 K. Le moment magnétique effectif suit la même variation que $\chi_m T$, il est réduit légèrement, de $5.22 \mu_B$ à $4.75 \mu_B$. Ensuite, dans la deuxième région $\chi_m T$ décroît rapidement autour de 176.5 K, jusqu'à $1.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} K$. Dans la troisième région, $\chi_m T$ atteint la limite inférieure de $0.58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} K$ à 110 K. Le moment magnétique de dernier plateau est de $2.16 \mu_B$. Par conséquent, la molécule FePhen en cristal est caractérisée par une transition de spin abrupte incomplète autour de 175 K. La proportion de la molécule en état HS à basse température (110 K) est estimée à 17 %. En revanche, les mesures de susceptibilité magnétique de la molécule FePhen en poudre montrent une transition abrupte et complète autour de 175 K. En effet, le moment magnétique de plateau inférieur à basse température présente un moment de l'ordre de $0.5 \mu_B$.

D'autres mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sur la molécule en poudre ou celle en couches minces, ont été effectuées récemment par Shi et ses collaborateurs [108] par la technique SQUID (superconducting quantum interference device). Les comportements de $\chi_m T$ correspondant à la molécule en poudre et celle en couches minces, sont similaires aux résultats obtenus par Gallois *et al.* [48]. La courbe de moment magnétique effectif par molécule, reflète la transition de l'état BS ($S = 0$) à l'état HS ($S = 2$). La transition de spin de la molécule en couches minces est plus graduelle que celle de la molécule en poudre, en raison probablement des défauts.

Le basculement entre les deux états magnétiques HS et BS à 175 K a été observé également par Gultlich [109] en utilisant la spectroscopie de Mössbauer (voir figure IV.12). La spectroscopie Mössbauer a joué un rôle central dans le développement et la compréhension du phénomène de transition de spin. Cette technique a été utilisée pour confirmer la présence de transition de spin et était l'origine de la dépendance inhabituelle du magnétisme en fonction de la température. Le spectre de Mössbauer à température ambiante montre deux pics largement séparés de 3 mms^{-1} , qui correspondent à l'état HS. Le spectre montre un rapprochement rapide de deux pics sur une gamme très réduite de température, produisant une transition de spin très abrupte

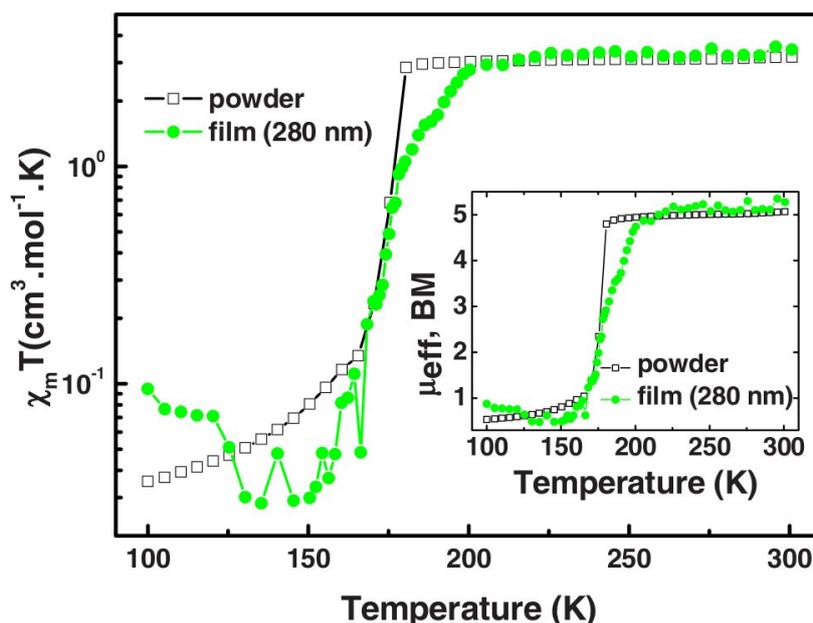


Figure II.7 – Variation de $\chi_m T$ en fonction de la température pour la molécule FePhen en poudre, et celle en couches minces (280 nm) sur un substrat de silicium. Le petit cadran dans cette courbe contient la variation de moment magnétique effectif par molécule, en fonction de la température, pour un échantillon en poudre et un en couches minces [108].

à 175 K. A basse température et dans l'état BS les pics sont séparés de 0.5 mms^{-1} .

Pour résumer, la molécule FePhen est caractérisée par une transition HS-BS abrupte à 175K et est associée à une hystérésis de quelques Kelvin. La transition de spin en fonction de la température a également été étudiée dans plusieurs composés de la même famille de FePhen ; $Fe(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$ par exemple présente une transition de spin à 215 K [59].

6.2 Effet de la pression

L'effet de la pression externe sur les complexes de métaux de transition a été largement étudié en détails [26, 38, 80, 101, 103–105, 110, 111]. L'effet normal de l'augmentation de la pression tend à stabiliser l'état BS, c.-à-d. augmenter la température de transition. En effet, l'augmentation de la pression augmente l'écart énergétique entre l'état HS et l'état BS par la fonction de travail $P\Delta V$.

Les premières expériences étudiant l'effet de la pression sur le comportement de la transition de spin ont été effectuées par Ewald *et al.* [26, 101] sur des complexes de fer (III). Fisher et Drickamer [101] ont par contre effectué les premières études de l'effet de la pression sur la

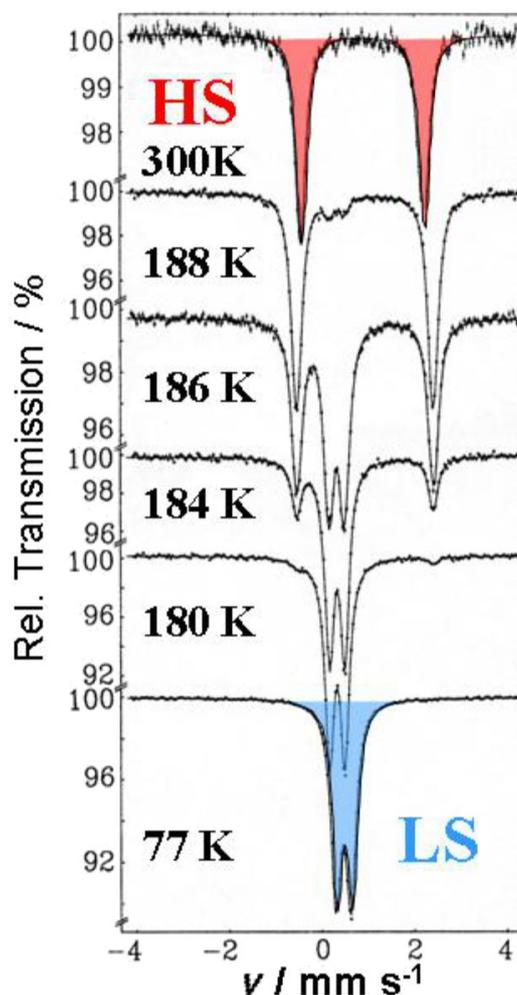


Figure II.8 – Les spectres Mössbauer de la molécule FePhen, mesurés sur une gamme de températures comprises entre 77 K et 300 K, montrent une transition de spin thermique HS-BS autour de 175 K. Les deux pics en rouge observés à 300 K, correspondent à l'état HS, et les deux pics en bleu à 77 K correspondent à l'état BS [109].

transition de spin de la molécule FePhen. Plus récemment, Ksenofontov *et al.* [110] ont étudié l'évolution du comportement de transition de spin en fonction de la pression. La pression $P_{\frac{1}{2}}$ correspondant à 50 % de conversion de spin à la température ambiante est comprise entre 0.6 et 1.3 GPa [101, 103–105].

Fig. II.9 montre la variation de $\chi_m T$ en fonction de la température et pour différentes pressions. A la pression ambiante, la courbe $\chi_m T$ présente une transition abrupte autour de 175 K avec une hystérésis de quelques Kelvin. La largeur d'un cycle d'hystérésis qui se manifeste dans une transition thermique, change sous l'effet de la pression. En augmentant la pression,

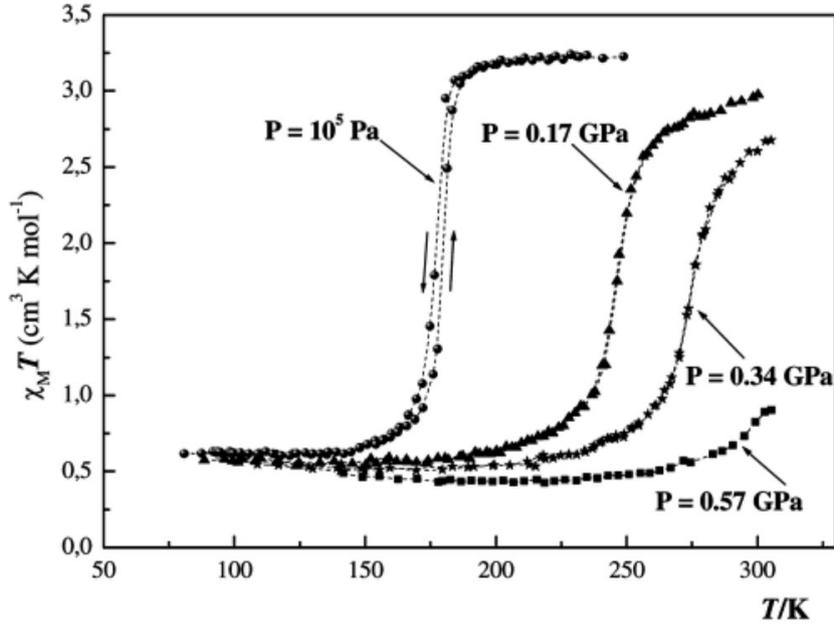


Figure II.9 – Variation de $\chi_M T$ en fonction de la température pour différentes pressions de la molécule FePhen [110].

la transition devient légèrement plus graduelle. Les propriétés magnétiques de l'échantillon à $P = 10^5$ bars ont été retrouvés après relâchement de la pression, ce qui indique que l'échantillon ne peut pas être modifié d'une manière réversible par la pression.

Lorsque la pression augmente, la courbe de transition de spin se décale vers des températures plus élevées. L'augmentation de la pression tend à stabiliser l'état BS, et la proportion de l'état HS décroît considérablement. Une diminution progressive de l'influence de la pression sur la température de transition ($\frac{\partial T_1}{\partial P} = 410$ K/GPa à 0.17 GPa, 180 K/GPa à 0.34 GPa, et 150 K/GPa à 0.57 GPa) conduit à une transition complète HS-BS de la FePhen. Pour des pressions élevées (autour de 0.57 GPa), l'échantillon est pratiquement en état BS à température ambiante, avec la présence d'une fraction résiduelle de l'état HS. Ksenofontov *et al.* [110] ont observé que la structure conserve le groupe d'espace jusqu'à la pression 1.3 GPa. La stabilisation de l'état BS a été également observée dans des complexes autres que FePhen; $Fe(Btz)_2(NCS)_2$ [80], $Fe(py)_2bpym(NCS)_2$ [111] et $Fe(PM - AzA)_2(NCS)_2$ [38] par exemple.

6.3 Effet d'un champ magnétique

L'effet d'un champ magnétique sur la transition de spin peut être prédit par la thermodynamique et la variation de la température de transition peut être calculée si la réponse

Chapitre II. Généralités sur le phénomène de transition de spin

magnétique des molécules mises en jeu est connue [9, 83, 112]. L'effet d'un champ magnétique tend à stabiliser l'état HS et à diminuer la température de transition [107, 113, 114]. La diminution de la température est due à la diminution de l'énergie des molécules en état HS, par leur moment magnétique $\mu_{HS} = \chi_m B$.

La première expérience sur la molécule FePhen sous l'effet d'un champ magnétique (5.5 T) a été réalisée par le groupe de Gülich [112]. Dans cette étude, la diminution de la température $T_{\frac{1}{2}}$ a été interprétée dans le cadre d'un modèle thermodynamique basé sur l'énergie de Gibbs. Ce modèle contient la contribution magnétique de l'état HS et néglige la contribution de l'état diamagnétique BS.

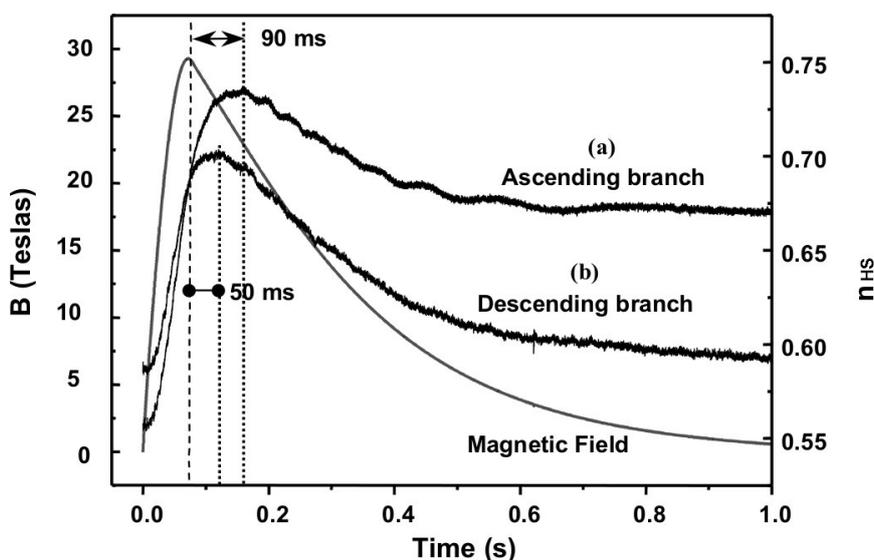


Figure II.10 – Les réponses typiques dépendant du temps, au champ magnétique appliqué aux branches ascendante (a) et descendante (b) de la boucle d'hystérésis thermique de la molécule FePhen. La dépendance temporelle de l'impulsion de champ magnétique est également représentée [113].

Le changement d'état de spin de la molécule FePhen sous l'action d'un champ magnétique a été étudié par Bousseksou *et al.* [113]. Dans cette étude, deux temps typiques de la réponse au champ magnétique appliqué, ont été sélectionnés, afin de révéler les régimes transitoires pendant et immédiatement après l'impulsion. En comparant les courbes des réponses à l'impulsion magnétique, la valeur maximale de la réponse est en retard par rapport à la valeur de champ maximale. La réponse au champ magnétique appliqué à la partie ascendante (a) et descendante (b) de la boucle d'hystérésis est différente et présente un décalage de 90 ms et 50 ms respectivement [44–46, 113]. L'existence de ces retards entre l'excitation et la réponse

indique le caractère cinétique du processus (le temps nécessaire au changement de la structure de la molécule de l'état BS à l'état HS est plus lent que celui du champ magnétique appliqué). Les deux réponses correspondant aux deux branches révèlent une augmentation de la fraction HS après l'excitation magnétique, mais la branche descendante de la boucle d'hystérésis montre une réponse plus rapide. L'effet induit par le champ sur la branche ascendante est irréversible, tandis que pour la branche descendante, l'effet est réversible.

Pour résumer, l'application d'un champ magnétique stabilise l'état HS, avec un décalage de la température de transition vers les plus basses valeurs. Ce décalage est une fonction quadratique de l'intensité du champ appliqué. Ceci est contraire à l'effet de la pression, qui augmente la température de transition.

6.4 Effet d'irradiation des rayons X

La transition de spin abrupte de la molécule autour de 175 K, a été étudiée par différentes techniques : mesures Mössbauer, IR, photo électronique aux rayons X [115], et par la technique spectroscopique muon. L'absorption de rayons X (XAS) aux seuils $L_{2,3}$ a été utilisée pour observer les changements dans la structure électronique du complexe de fer avant et après la température de transition. Dans le cas des métaux de transition, les spectres d'absorption sont dominés par la transition $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ [78]. Les composantes $L_3(2p_{3/2})$ et $L_2(2p_{1/2})$ sont séparées par le couplage spin orbite des états $2p$. En raison de la forte interaction entre le trou central $2p$ et les orbitales de conduction $3d$, les spectres d'absorption $L_{2,3}$ sont très sensibles à l'état d'oxydation, à l'état de spin, au champ du ligand et à l'environnement local, ainsi qu'à l'élément spécifique. L'irradiation d'un système à transition de spin à l'état solide à basse température induit une transition de spin complète ou partielle des états BS et HS.

Les spectres obtenus à 300 K (fig. II.11-a) et à 80 K (fig. II.11-b) selon les conditions expérimentales de Collisson *et al.* [115] sont identiques à ceux observés précédemment, et correspondent aux spectres HS et BS, respectivement. En effet, l'allure du spectre BS est différente de celle du spectre HS dont les pics correspondants sont décalés en énergie. En diminuant la température à 51 K, fig II.11-c montre la formation d'un état HS avec la présence d'une certaine fraction BS. En réchauffant l'échantillon à 80 K (fig II.11-d), le spectre BS est rétabli. En revanche, lorsque la température atteint à nouveau 300 K, le spectre HS est observé avec un épaulement à haute énergie au seuil L_3 . Cela montre qu'une fraction de BS reste [115]. L'irradiation de l'état BS conduit à la formation d'un nouvel état stable BS thermiquement irréversible, qui ne peut pas être reconverti en état HS.

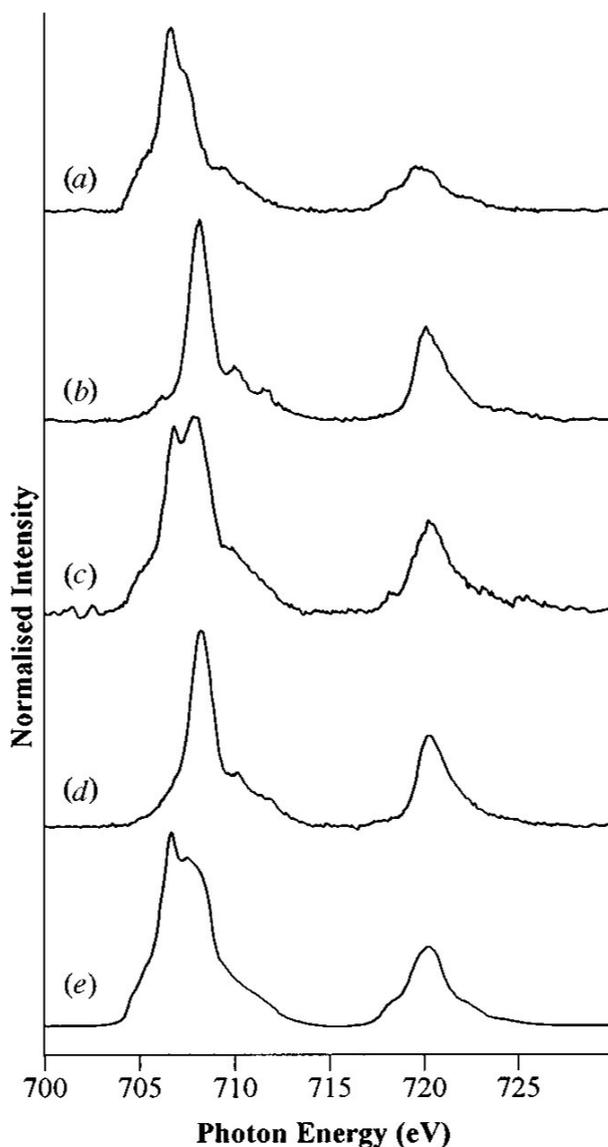


Figure II.11 – Spectres d’absorption de rayons X aux seuils $L_{2,3}$ du fer (II) de la molécule FePhen : (a) représente le spectre initial à 300 K, (b) celui à 80 K, (c) celui après refroidissement à 51 K, (c) et (d) ceux après réchauffement à 80 K et 300 K respectivement [115].

Le spectre (fig II.12-a) d’un échantillon non irradié par des rayons X mous refroidis à 45 K, est pratiquement identique à celui obtenu à l’état HS initial, 300 K. L’augmentation de la température au-dessus de 60-70 K montre une relaxation très rapide vers le spectre BS à 80 K. Lorsque l’échantillon est refroidi à 45 K, une transition incomplète est observée, avec formation d’un état HS métastable, donc l’existence d’une fraction d’état BS résiduel, due à l’irradiation d’état BS. La fig. II.12-d montre que la somme de deux spectres de la fig. II.12-a et II.12-b avec une proportion de 0.77 et 0.23 est similaire aux spectres obtenus après refroidissement

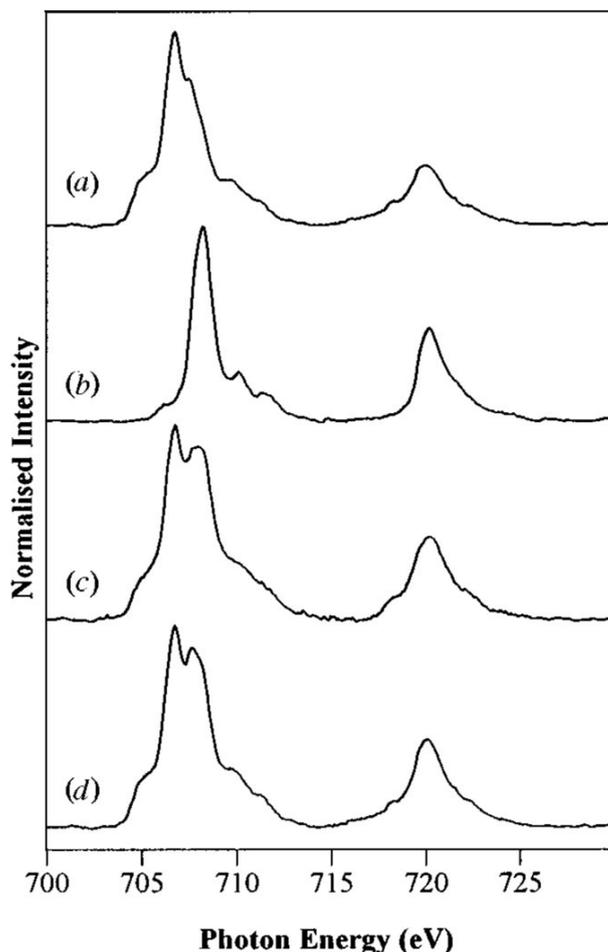


Figure II.12 – Spectres d’absorption de rayons X aux seuils $L_{2,3}$ du fer (II) de la molécule FePhen : (a) spectre initial d’un échantillon non irradié à 45 K, (b) spectre obtenu à 80 K, (c) spectre obtenu après refroidissement d’un échantillon à la température 45 K, (d) somme des spectres (a) et (b), avec respectivement les proportions 0.77 et 0.33. Tous les spectres sont obtenus à la même position d’un échantillon [115].

(fig. II.12-c). Cela confirme que le spectre II.12-c est un mélange de deux états HS et BS. Pour résumer, les spectres à 300 K et à 45 K révèlent clairement une conversion totale de l’état BS vers un état HS* métastable.

7 Etude théorique récente

Récemment, les propriétés électroniques et magnétiques, et notamment la transition HS BS, ont été calculées par Lebègue et al. [116]. Ces calculs ont été effectués par le code VASP en utilisant la méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW) avec l’approximation de gradient généralisée (GGA)+U. U représente le terme d’Hubbard, et a été optimisé pour les

quatre composés de la molécule, BT-BS (Bas-Spin à Basse Température), BT-HS (Haut-Spin à Basse Température), HT-BS (Bas-Spin à Haute Température) et HT-HS (Haut-Spin à Haute Température) (voir figure II.13).

Le calcul d'énergie totale pour différentes valeurs de U montre que les composés BT-BS et HT-

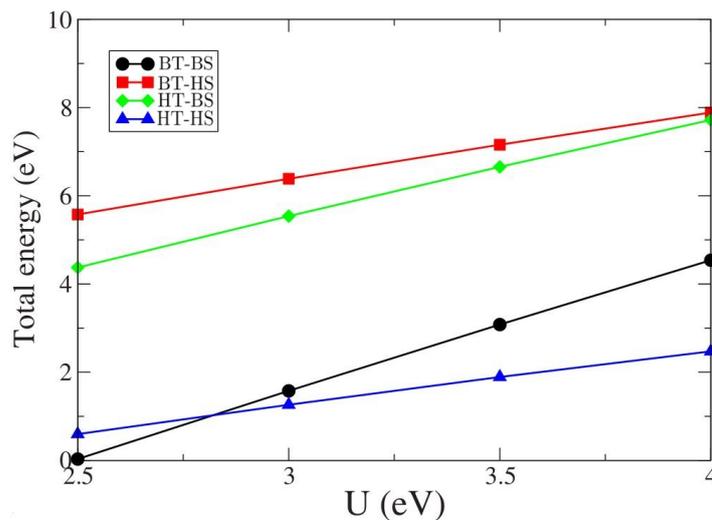


Figure II.13 – Les énergies totales calculées avec la méthode GGA+ U de la molécule FePhen pour différentes valeurs de U (en eV) et pour les quatre différentes configurations ; HT-HS, BT-BS, BT-HS et HT-BS [116].

HS sont les états fondamentaux des configurations BS et HS, respectivement. L'état BT-BS est l'état fondamental (plus faible en énergie que l'état HT-HS) à $U=2.5-2.8$ eV, car l'énergie du champ cristallin domine le couplage d'échange. En revanche, pour $U > 2.8$ eV, l'état HT-HS devient plus stable que l'état BT-BS, parce que l'interaction d'échange domine la force du champ cristallin. Les calculs effectués avec l'approximation GGA+ U ($U = 2.5$ eV) montrent que la différence d'énergie entre les deux états HS et BS ($\Delta E_{HL} = E_{HS} - E_{BS}$) est de 13.6 KJ/mole [116]. Cette différence d'énergie est en bon accord avec la valeur expérimentale de 12.1 KJ/mole [82].

La densité d'états de la molécule FePhen en état HS et BS est représentée dans les figures II.14b et II.14a. Le cristal moléculaire FePhen montre le comportement d'un isolant pour les deux états magnétiques HS et BS. La séparation entre les états d de l'atome de fer, de part et d'autre du niveau du Fermi, observée dans la PDOS est beaucoup plus importante dans l'état BT-BS que dans l'état HT-HS. Cela est dû au fort champ cristallin agissant sur les électrons d de l'atome de fer. Les six électrons de fer remplissent toutes les orbitales t_{2g} pour l'état BS, alors que pour l'état HS toutes les orbitales t_{2g} et e_g spin-up sont occupées et une seule des orbitales t_{2g} spin-down est remplie. Les PDOSs de $Fe-d$ et de $N-p$ calculées avec GGA+ U montrent une

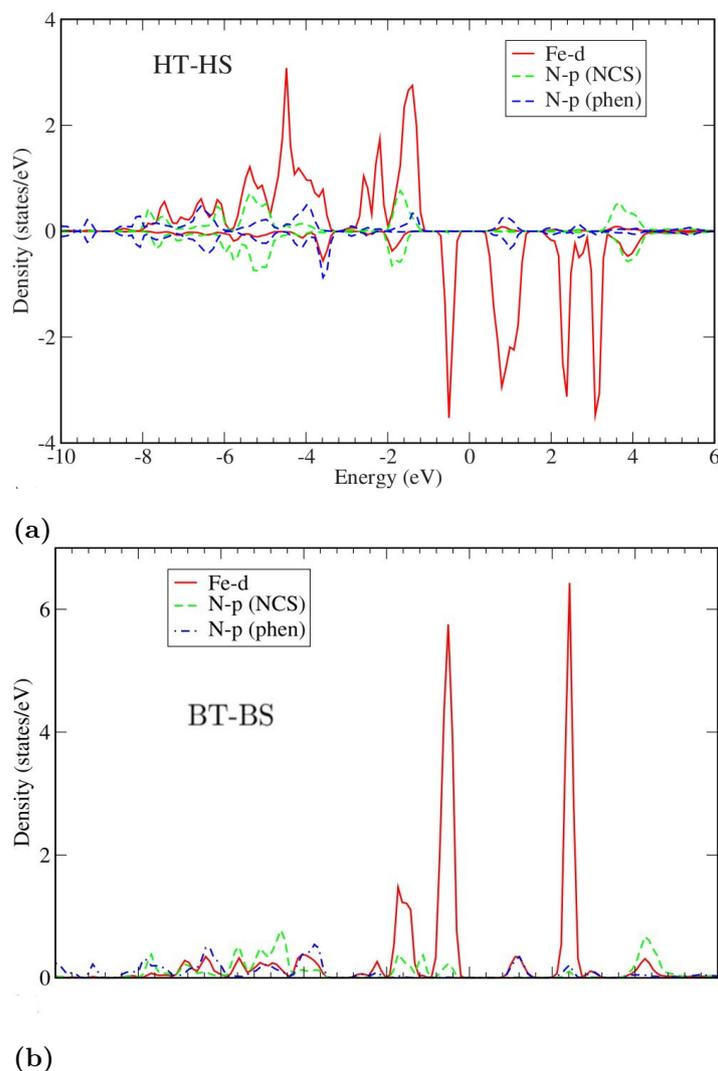


Figure II.14 – Densités d'états partielles calculées avec GGA+U pour la molécule FePhen en état HS (panneau supérieure II.14b) et en état BS (panneau inférieure II.14a). Le niveau de Fermi est à zéro eV [116].

forte hybridation de l'atome de fer avec les azotes qui l'entourent. Dans l'état HS, l'atome de fer porte un moment magnétique de $3.6 \mu_B$ et les atomes d'azote un faible moment magnétique induit. Par contre, pour l'état BS, tous les moments magnétiques de tous les atomes sont nuls.

A notre connaissance, l'adsorption de la molécule FePhen sur une surface métallique n'a pas encore été étudiée théoriquement. L'adsorption des molécules organiques sur une surface métallique telle que Mn-Phthalocyanine (MnPc) a été étudiée avec succès en utilisant des méthodes ab initio. Javard et ses collaborateurs [117, 118] ont montré que MnPc est physisorbée sur la surface de cuivre (001) et conserve par conséquent la structure électronique de la molécule

libre, chemisorbée sur la surface de cobalt (001) conduisant à une liaison covalente. La forte liaison chimique entre MnPc et la surface de cobalt produit une interaction d'échange directe très importante entre Mn et la surface de cobalt. D'autre part, Djeghloul et ses collaborateurs [119] ont mesuré la polarisation de spin de la molécule MnPc sur la surface de cobalt. A la température ambiante, la DOS au niveau de Fermi est fortement dominée par le spin majoritaire, ce qui conduit à une polarisation de spin importante de 80%. Chen et Alouani [120] ont montré également, en termes de transfert de charge, que le Co-Phthalocyanine (CoPc) est fortement chemisorbé sur la surface de cobalt et faiblement chemisorbé sur la surface de cuivre. Ils ont montré que l'interaction de CoPc à la surface réduit significativement le travail de sortie de la surface, en raison du transfert de charge de la surface vers la molécule.

8 Etude STM et XAS récente

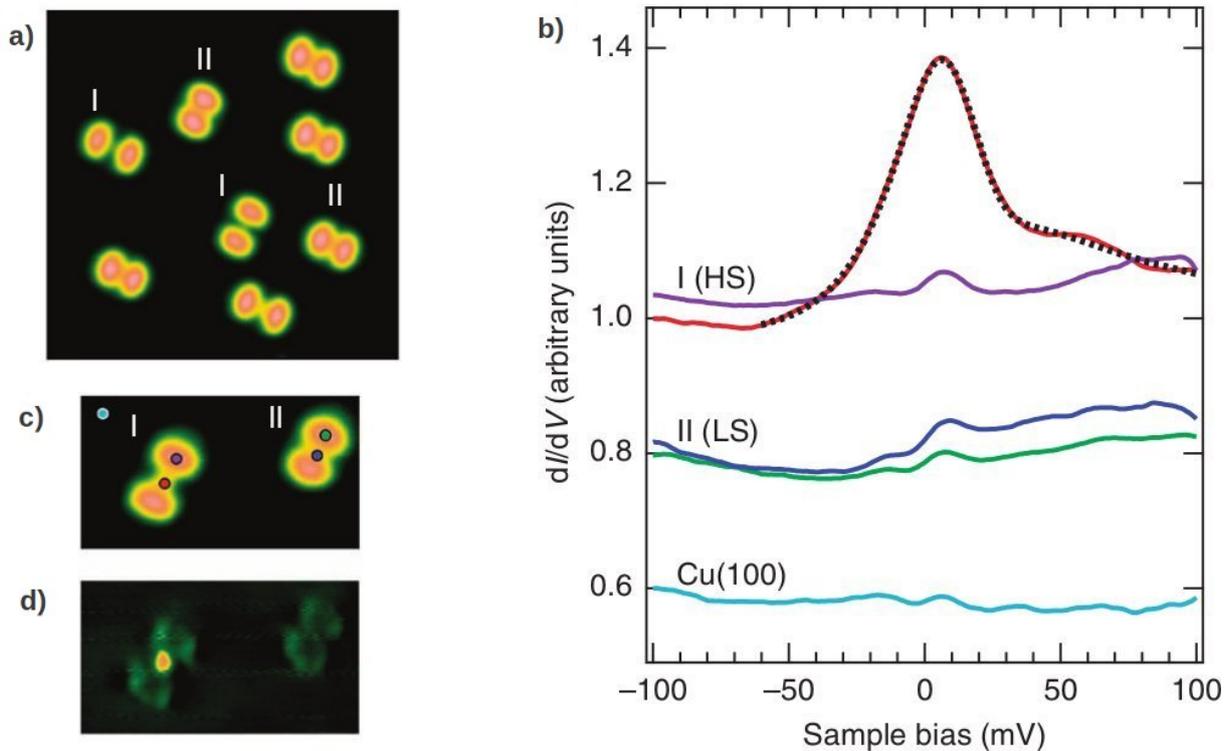


Figure II.15 – (a) représente les images STM mesurées pour des molécules FePhen adsorbées sur la surface de cuivre (100) avec les deux configurations, I (HS) et II (BS). (b) représente les spectres $\frac{dI}{dV}$ mesurés au centre des molécules de type I (HS), II (BS) et à la surface de Cu(100). Les couleurs indiquent les positions où les spectres sont pris, et correspondent aux points colorés sur la figure (c). (c) représente la topographie STM d'une paire de molécules type I (HS) et type II (BS). (d) correspond à $\frac{dI}{dV}$ obtenue à +10 mV qui montre la position de la résonance Kondo au centre de la molécule HS [121].

Les images STM de la molécule FePhen adsorbée sur la surface de Cu(100) sont représentées dans la figure II.15-c. Les images STM de chaque molécule présentent deux lobes, parce que les deux groupes phen sont en contact avec la pointe STM, et les deux groupes NCS avec le substrat (voir fig. IV.2 du chapitre IV). Ceci est dû à la forte affinité entre les atomes de soufre et le substrat de cuivre. La distance inter-lobe dans la configuration I est plus grande que celle dans la configuration II. A partir des spectres de la conductance $\frac{dI}{dV}$, présentés dans la figure II.15-b, Miyamachi et ses collaborateurs [121] ont réussi à identifier les deux configurations d'état de spin. Le spectre de courant tunnel de la configuration I, présentant une forte résonance proche du niveau de Fermi, correspond à l'état HS. Ils ont interprété cette forte résonance comme étant due à l'effet Kondo. L'état BS, correspondant à la configuration II, présente des variations mineures de la conductance en raison de l'état de spin $S=0$. Les mesures STM montrent que les deux états HS et BS coexistent sur le substrat de cuivre (100), en raison de la forte liaison entre la molécule et la surface Cu(100) à travers les groupes NCS.

La coexistence de deux configurations I et II, correspondant aux états magnétiques HS et BS,

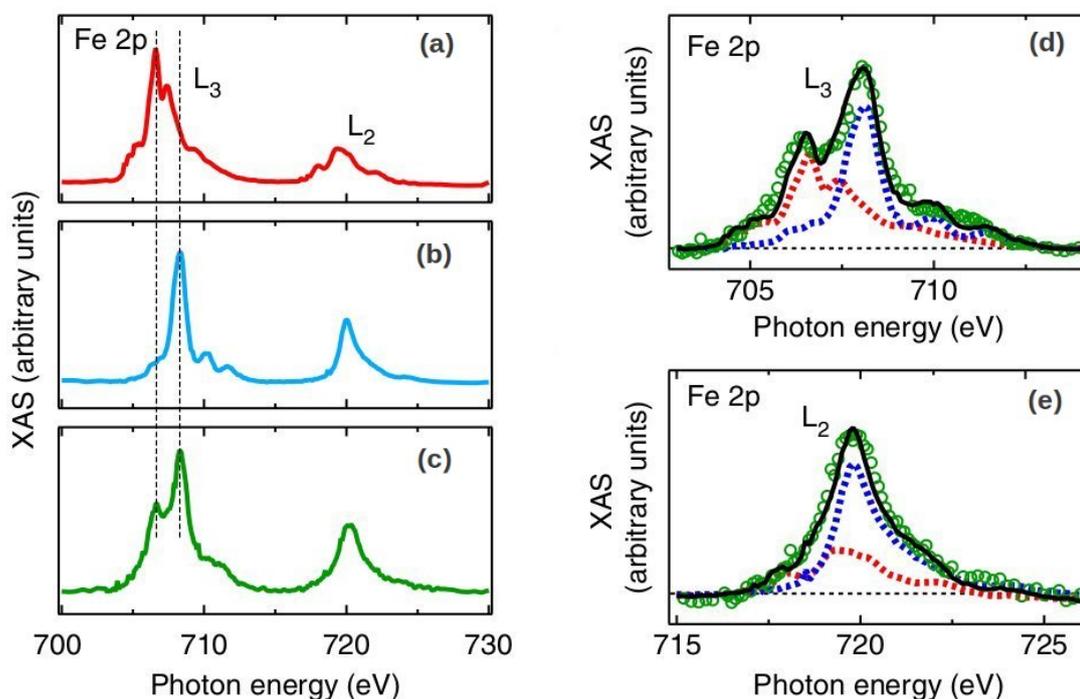


Figure II.16 – (a) Spectres XAS aux seuils $L_{2,3}$ du fer de la molécule FePhen en poudre obtenus à 200 K (état HS : II.16-a), à 100 K (état BS : II.16-b), et spectres pour deux monocouches de film sur Cu(100) obtenues à 50 K (II.16-c). Reproduction des spectres XAS aux seuils L_3 (II.16-d) et L_2 (II.16-e) du fer pour deux monocouches de film sur Cu(100) (II.16-c) en utilisant les spectres de références du fer de la molécule en poudre à l'état HS (II.16-a) et à l'état BS (II.16-b) [121].

est confirmée par les mesures XAS sur deux couches moléculaires FePhen adsorbées sur un substrat de cuivre (100) à basse température. Les spectres XAS de la molécule en états HS et BS, mesurés à 200 K et 100 K sont représentés dans les figures II.16-a et II.16-b, respectivement. Les spectres des états HS et BS sont différents et décalés, et présentent un pic dominant à 706 eV pour HS et 708 eV pour BS, en bon accord avec d'autres mesures [115].

A 50 K, le spectre XAS (fig II.16-c) mesuré pour le film moléculaire sur Cu(100), fait apparaître la coexistence de deux états de spin. Ce spectre est une combinaison linéaire de 46 % HS et 54 % BS [121] (voir figure II.16-d et II.16-e).

La molécule est fortement liée au substrat de cuivre à travers les atomes de soufre. Afin de

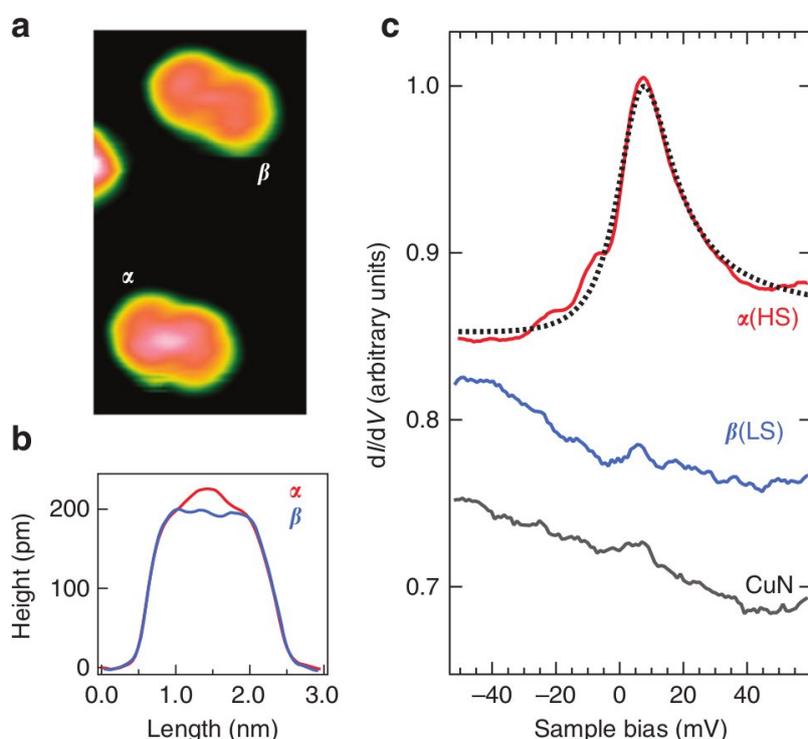


Figure II.17 – (a) Images STM des molécules FePhen adsorbées sur la surface CuN/Cu(100) avec les deux configurations α (HS) et β (BS). (b) Coupe à travers le grand axe des molécules montrant la différence dans leurs apparences. (c) Spectre $\frac{dI}{dV}$ obtenu au centre des deux configurations de la molécule FePhen [121].

réduire les interactions chimiques entre la molécule et le cuivre, Miyamachi *et al.* ont inséré une couche monoatomique de CuN entre FePhen et Cu. Les images STM des molécules sur CuN présentées dans la fig. II.17-a montrent également l'existence de deux configurations, type α correspond à l'état HS et type β correspond à l'état BS, avec une très petite différence entre les deux types. Cette différence est distinguée clairement à partir de la forme moléculaire présen-

tée dans la fig.II.17-b, où la région centrale de type α est légèrement supérieure à celle de type β .

Figure II.17-c montre que le type α présente une résonance, alors que le type β présente une faible fonctionnalité spectroscopique. La faible hybridation électronique et la réduction de l'énergie d'adsorption mettent en évidence un abaissement de l'intensité des spectres, essentiellement à la résonance.

Par conséquent, les interactions chimiques entre la molécule et le substrat sont réduites par l'addition d'une monocouche CuN, ce qui facilite la transition de spin entre les deux états magnétiques.

Récemment, Gruber et ses collaborateurs [122] ont étudié la croissance de la molécule FePhen sur la surface de cuivre de 0.1 à 1.8 monocouches en utilisant la microscopie à effet tunnel. Ils ont observé que la géométrie de la molécule de la première couche, où les groupes phen pointent vers la pointe STM et les groupes NCS pointent vers la surface, est inversée dans la deuxième couche. Par conséquent, la coexistence de la molécule en état HS et BS est réduite en fonction de la croissance, ce qui conduit à un état de spin dominant à basse température dans les molécules de la deuxième couche. Ils ont expliqué l'existence d'un seul état de spin des molécules de la deuxième par la faible interaction entre ces molécules et la surface. Nous pensons également que l'interaction molécule-molécule a un rôle important dans la transition de spin de la molécule.

9 Objectif

Il s'agit de comprendre le domaine de la spintronique organique en utilisant des méthodes de calcul de la structure électronique pour décrire les systèmes tels que la molécule FePhen adsorbée sur une surface métallique.

A ce jour, la transition de spin de la molécule FePhen adsorbée sur une surface métallique n'a pas encore été étudiée par des méthodes ab initio. En se basant sur toutes ces données expérimentales et théoriques, notre contribution dans ce domaine tente de répondre aux objectifs suivants :

- Calculer et comprendre le mécanisme de transition de spin HS BS de la molécule FePhen.
- Déterminer l'énergie de la barrière de potentiel par la méthode "Nudged Elastic Band".

Chapitre II. Généralités sur le phénomène de transition de spin

- Etudier l'adsorption de la molécule FePhen sur une surface métallique non-magnétique de cuivre.
- Calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du FePhen/Cu(001).
- Montrer que l'addition d'un plan d'azote sur Cu(001) facilite la transition de spin.
- Etudier l'effet d'un substrat magnétique, tel que le cobalt, sur les propriétés physiques de la molécule FePhen.
- Calculer les images STM au niveau de Fermi et les comparer à l'expérience.
- Etudier les propriétés de transport du FePhen/Co/Cu(111) et les comparer à l'expérience.

Références bibliographiques

- [1] L. CAMBI AND A. CAGNASSO. *Atti. Accad. Naz. Lincei.* **13**, 809 (1931). [9](#)
- [2] L. CAMBI AND L. MALATESTA. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 2067 (1937). [9](#)
- [3] L. CAMBI AND L. SZEGO. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 266 (1932). [9](#)
- [4] L. CAMBI AND A. CAGNASSO. *Atti. Accad. Naz. Lincei.* **15**, 259 (1931). [9](#)
- [5] L. CAMBI, L. SZEGO, AND A. CAGNASSO. *Atti. Accad. Naz. Lincei.* **15**, 329 (1932). [9](#)
- [6] J. S. GRIFFITH. *Proc. Roy. Soc. A* **235**, 23 (1956). [9](#)
- [7] C. J. BALLHAUSEN AND A. D. LIEHR. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 538–542 (1959). [9](#)
- [8] R. C. STOUFER, D. H. BUSCH, AND W. B. HADLEY. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3732–3734 (1961). [9](#)
- [9] H. TOFTLUND. *Coord. Chem. Rev.* **94**, 67–108 (1989). [9](#), [26](#)
- [10] P. GUTLICH. *Struct. Bonding (Berlin)* **44**, 83 (1981). [9](#), [20](#)
- [11] H. A. GOODWIN. *Coord. Chem. Rev.* **18**, 295 (1976). [9](#)
- [12] J. ZAREMBOWITCH. *New J. Chem.* **16**, 255–267 (1992). [9](#), [14](#)
- [13] J. ZAREMBOWITCH AND O. KAHN. *Inorg. Chem.* **23**, 589–593 (1984). [9](#), [14](#)
- [14] R. CARL STOUFER, D. W. SMITH, E. A. CLEVINGER, AND T. E. NORRIS. *Inorg. Chem.* **5**, 1167–1171 (1966). [9](#)
- [15] K. HEINZE, G. HUTTNER, L. ZSOLNAI, AND P. SCHOBER. *Inorg. Chem.* **36**, 5457–5469 (1997). [9](#)

Références bibliographiques

- [16] J. FAUS, M. JULVE, F. LLORET, JA REAL, AND J. SLETTEN. *Inorg. Chem.* **33**, 5535–5540 (1994). 9
- [17] D. GATTESCHI, C. GHILARDI, A. ORLANDINI, AND L. SACCONI. *Inorg. Chem.* **17**, 3023–3026 (1978). 9
- [18] P. THUERY, J. ZAREMBOWITCH, A. MICHALOWICZ, AND O. KAHN. *Inorg. Chem.* **26**, 851–855 (1987). 9
- [19] J. H. AMMETER, R. BUCHER, AND N. OSWALD. *J. Am. Chem. Soc* **96**, 7833–7835 (1974). 9
- [20] D. COZACK AND F. GAUVIN. *Organomet* **6**, 1912–1917 (1987). 9
- [21] M. E. SWITZER, R. WANG, M. F. RETTIG, AND A. H. MAKI. *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 7669–7674 (1974). 9
- [22] H. WERNER, B. ULRICH, AND U. SCHUBERT. *J. Organomet. Chem.* **27**, 27–42 (1985). 9
- [23] D. HALEPOTO, D. HOLT, L. LARKWORTHY, G. LEIGH, D. POVEY, AND G. SMITH. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pages 1322–1323 (1989). 9
- [24] M. SORAI, Y. YUMOTO, D. HALEPOTO, AND L. LARKWORTHY. *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 421–430 (1993). 9
- [25] A. H. EWALD, R. L. MARTIN, I. G. ROSS, AND A. H. WHITE. *Proc. Roy. Soc. A* **280**, 235 (1964). 9
- [26] A. H. EWALD, R. L. MARTIN, E. SINN, AND A. H. WHITE. *Inorg. Chem.* **8**, 1837–1846 (1969). 9, 23
- [27] M. S. HADDAD, W. D. FEDERER, M. W. LYNCH, AND D. N. HENDRICKSON. *Inorg. Chem.* **20**, 131–139 (1981). 9
- [28] W. KLAUI. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* pages 700–700 (1979). 9
- [29] P. GUTLICH, BR MCGARVEY, AND W. KLAUI. *Inorg. Chem.* **19**, 3704–3706 (1980). 9
- [30] W. EBERSPACH, N. ELMURR, AND W. KLAUI. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **21**, 915–916 (1982). 9
- [31] G. NAVON AND W. KLAUI. *Inorg. Chem.* **23**, 2722–2725 (1984). 9
- [32] W. KLAUI, W. EBERSPACH, AND P. GUTLICH. *Inorg. Chem.* **26**, 3977–3982 (1987). 9
- [33] O. S. JUNG AND C. G. PIERPONT. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1127–1128 (1994). 9

- [34] W. A. BAKER AND H. M. BOBONICH. *Inorg. Chem.* **3**, 1184–1188 (1964). [10](#), [15](#), [20](#), [21](#)
- [35] P. GUTLICH, A. HAUSER, AND H. SPIERING. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **33**, 2024–2054 (1994). [x](#), [11](#), [13](#), [14](#)
- [36] P. GUTLICH AND H. A. GOODWIN. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* **233**, 1–47 (2004). [x](#), [11](#), [13](#), [14](#)
- [37] C. P. SLICHTER AND H. DRICKAMER. *J. Chem. Phys.* **56**, 2142 (1972). [11](#)
- [38] V. KSENOFONTOV, G. LEVCHENKO, H. SPIERING, P. GUTLICH, J. F. LETARD, Y. BOUHEDJA, AND O. KAHN. *Chem. Phys. Lett.* **294**, 545–553 (1998). [11](#), [23](#), [25](#)
- [39] Y. GARCIA, P. J. VAN KONINGSBRUGGEN, R. LAPOUYADE, L. FOURNÈS, L. RABARDEL, O. KAHN, V. KSENOFONTOV, G. LEVCHENKO, AND P. GUTLICH. *Chem. Mater.* **10**, 2426–2433 (1998). [11](#)
- [40] Y. GARCIA, V. KSENOFONTOV, G. LEVCHENKO, G. SCHMITT, AND P. GUTLICH. *J. Phys. Chem. B* **104**, 5045–5048 (2000). [11](#)
- [41] E. KOENIG, G. RITTER, H. GRUENSTEUDEL, J. DENGLER, AND J. NELSON. *Inorg. Chem.* **33**, 837–839 (1994). [11](#)
- [42] P. GUIONNEAU, C. BRIGOULEIX, Y. BARRANS, A. E GOETA, J. F. LÉTARD, J. A. K. HOWARD, J. GAULTIER, AND D. CHASSEAU. *C. R. Acad. Sci. IIC Chem.* **4**, 161–171 (2001). [11](#)
- [43] A. BOUSSEKSOU, F. VARRET, M. GOIRAN, K. BOUKHEDDADEN, AND J. P. TUCHAGUES. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III* **235**, 65–84 (2004). [11](#)
- [44] N. NEGRE, M. GOIRAN, A. BOUSSEKSOU, J. HAASNOOT, K. BOUKHEDDADEN, S. ASKENAZY, AND F. VARRET. *Synthetic Metals* **115**, 289–292 (2000). [11](#), [26](#)
- [45] N. NÈGER, C. CONSEJO, M. GOIRON, A. BOUSEKSOU, F. VARRET, J. P. TUCHAGUES, R. BARBASTE, AND S. ASKÉNAZY. *Phys. B* **294/295**, 91 (2001). [11](#), [26](#)
- [46] A. BOUSSEKSOU, K. BOUKHEDDADEN, M. GOIRAN, C. CONSEJO, M. L. BOILLOT, AND J. P. TUCHAGUES. *Phys. Rev. B* **65**, 172412 (2002). [11](#), [26](#)
- [47] O. KAHN. *Molecular magnetisme*. VCH (New Uork) (1993). [13](#)
- [48] B. GALLOIS, J. REAL, C. HAUW, AND J. ZAREMBOWITCH. *Inorg. Chem.* **29**, 1152–1158 (1990). [x](#), [xix](#), [14](#), [16](#), [17](#), [18](#), [19](#), [21](#), [22](#)
- [49] M. KONNO AND M. MIKAMI-KIDO. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 339 (1991). [14](#)
- [50] J. REAL, B. GALLOIS, T. GRANIER, F. SUEZPANAMA, AND J. ZAREMBOWITCH. *Inorg. Chem.* **31**, 4972–4979 (1992). [14](#)

Références bibliographiques

- [51] J. REAL, M. MUNOZ, E. ANDRES, T. GRANIER, AND B. GALLOIS. *Inorg. Chem.* **33**, 3587–3594 (1994). [14](#)
- [52] A. OZAROWSKI, BR. MCGARVEY, AB. SARKAR, AND JE. DRAKE. *Inorg. Chem.* **27**, 628–635 (1988). [14](#)
- [53] J. F. LETARD, S. MONTANT, P. GUIONNEAU, P. MARTIN, A. LECALVEZ, E. FREYSZ, D. CHASSEAU, R. LAPOUYADE, AND O. KAHN. *Chem. Commun.* pages 745–746 (1997). [14](#)
- [54] J. F. LETARD, P. GUIONNEAU, E. CODJOVI, O. LAVASTRE, G. BRAVIC, D. CHASSEAU, AND O. KAHN. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10861–10862 (1997). [14](#)
- [55] P. GUIONNEAU, J. F. LETARD, D. S. YUFIT, D. CHASSEAU, G. BRAVIC, A. E. GOETA, J. A. K. HOWARD, AND O. KAHN. *J. Mater. Chem.* **9**, 985–994 (1999). [14](#)
- [56] Z. J. ZHONG, J. Q. TAO, Z. YU, C. Y. DUN, Y. J. LIU, AND X. Z. YOU. *J. Chem. Soc.* pages 327–328 (1998). [14](#)
- [57] N. MOLINER, M. C. MUNOZ, S. LETARD, J. F. LETARD, X. SOLANS, R. BURRIEL, M. CASTRO, O. KAHN, AND J. A. REAL. *Inorg. Chim. Acta.* **291**, 279–288 (1999). [14](#)
- [58] E. KONIG AND K. MADEJA. *Chem. Comm* **61** (1966). [14](#), [20](#), [21](#)
- [59] G. BRADLEY, V. MCKEE, S. M. NELSON, AND J. NELSON. *J. Chem. Soc.* page 522 (1978). [14](#), [23](#)
- [60] J. F. LETARD, P. GUIONNEAU, L. RABARDEL, J. A. K. HOWARD, A. E. GOETA, D. CHASSEAU, AND O. KAHN. *Inorg. Chem.* **37**, 4432–4441 (1998). [14](#), [15](#)
- [61] O. KAHN AND C. J. MARTINEZ. *Science* **279**, 44–48 (1998). [14](#)
- [62] O. KAHN, J. KROBER, AND C. JAY. *Adv. Mater.* **4**, 718–728 (1992). [14](#)
- [63] A. BOUSSEKSOU, G. MOLNAR, P. DEMONT, AND J. MENEGOTTO. *J. Mater. Chem.* **13**, 2069–2071 (2003). [14](#)
- [64] E. KONIG AND G. RITTER. *Solid State Commun.* **18**, 279–282 (1976). [14](#)
- [65] E. CODJOVI, L. SOMMIER, O. KAHN, AND C. JAY. *New J. Chem.* **20**, 503–505 (1996). [14](#)
- [66] J. HAASNOOT, G. VOS, AND W. GROENEVELD. *Z. Naturforsch. B-a J. Chem. Sci.* **32**, 1421–1430 (1977). [14](#)
- [67] O. KAHN, J. KROBER, AND C. JAY. *Adv. Mater.* **4**, 718 (1992). [14](#)
- [68] O. KAHN AND E. CODJOVI. *Philos. Trans. R. Soc. London.* **354**, 359–379 (1996). [14](#)

- [69] H. KOPPEN, E. MULLER, C. KOHLER, H. SPIERING, E. MEISSNER, AND P. GUTLICH. *Chem. Phys. Lett.* **91**, 348–352 (1982). [15](#)
- [70] JA REAL, H. BOLVIN, A. BOUSSEKSOU, A. DWORKIN, O. KAHN, F. VARRET, AND J. ZAREMBOWITCH. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4650–4658 (1992). [15](#)
- [71] A. BOUSSEKSOU, H. CONSTANTMACHADO, AND F. VARRET. *J. Phys. I* **5**, 747–760 (1995). [15](#)
- [72] J. A. REAL, A. B. GASPAR, V. NIEL, AND M. C. MUNOZ. *Coord. Chem. Rev.* **236**, 121–141 (2003). [15](#)
- [73] P. GUTLICH, H. KOPPEN, AND H. G. STEINHAUSER. *Chem. Phys. Lett.* **74**, 475–480 (1980). [15](#)
- [74] E. KONIG, G. RITTER, AND S. K. KULSHRESHTHA. *Chem. Rev.* **85**, 219–234 (1985). [15](#)
- [75] E. W. MULLER, H. SPIERING, AND P. GUTLICH. *Chem. Phys. Lett.* **93**, 567–571 (1982). [15](#), [20](#)
- [76] E. KONIG, B. KANELLAKOPOULOS, B. POWIETZKA, AND HA GOODWIN. *Inorg. Chem.* **29**, 4944–4949 (1990). [15](#)
- [77] EDGAR KONIG AND K. J. WATSON. *Chem. Phys. Lett.* **6**, 457–459 (1970). [15](#)
- [78] G. E. MOORE. *Electronics*. *J. Am. Chem. Soc* **122**, 114 (1965). [15](#), [27](#)
- [79] L. CAPES, J. F. LETARD, AND O. KAHN. *Chem. -a Eur. J.* **6**, 2246–2255 (2000). [15](#)
- [80] T. GRANIER, B. GALLOIS, J. GAULTIER, JA REAL, AND J. ZAREMBOWITCH. *Inorg. Chem.* **32**, 5305–5312 (1993). [xix](#), [16](#), [18](#), [20](#), [23](#), [25](#)
- [81] E. KONIG. *Inorg. Chem.* **35**, 527 (1987). [16](#)
- [82] M. REIHER. *Inorg. Chem.* **41**, 6928–6935 (2002). [16](#), [30](#)
- [83] E. KONIG. *Struct. Bonding* **76**, 51 (1991). [17](#), [26](#)
- [84] W. A. BAKER AND G. J. LONG. *J. Chem. Commun* **15**, 368 (1965). [20](#)
- [85] E. KONIG. *Inorg. Chem.* **6**, 48 (1967). [20](#), [21](#)
- [86] A. T. CASEY AND F. ISAAC. *Aust. J. Chem.* **20**, 2765 (1967). [20](#)
- [87] P. GANGULI AND P. GUTLICH. *J. Phys.* **41**, C1–313 (1980). [20](#)
- [88] P. GANGULI, P. GUTLICH, EW MULLER, AND W. IRLER. *J. Chem. Soc.* pages 441–446 (1981). [20](#), [21](#)

Références bibliographiques

- [89] I. DÉZSI, B. MOLNAR, T. TARNOCZI, AND K. TOMPA. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2486 (1967). [20](#), [21](#)
- [90] S. SAVAGE, Z. JIA-LONNG, AND A. G. MADDOCK. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* page 991 (1985). [20](#)
- [91] M. SORAI AND S. SEKI. *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 555–570 (1974). [20](#), [21](#)
- [92] R. HERBER AND L. CASSON. *Inorg. Chem.* **25**, 847–852 (1986). [20](#), [21](#)
- [93] M. SORAI AND S. SEKI. *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 575 (1972). [21](#)
- [94] V. BRIOIS, CCD MOULIN, P. SAINCTAVIT, C. BROUDER, AND AM FLANK. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 1019–1026 (1995). [21](#)
- [95] CH. CARTIER DIT MOULIN, P. RUDOLF, A. M. FLANK, AND C. T. CHEN. *J. Phys. Chem.* **96**, 6196 (1992). [21](#)
- [96] CH. CARTIER DIT MOULIN, P. RUDOLF, A. M. FLANK, AND C. T. CHEN. *J. Appl. Phys.* **32**, 308 (1993). [21](#)
- [97] C. CARTIER, P. THUERY, M. VERDAGUER, J. ZAREMBOWITCH, AND A. MICHALOWICZ. *J. Phys.* **47**, C8–563 (1986). [21](#)
- [98] P. S. RAO, P. GANGULI, AND B. R. MACGARVEY. *Inorg. Chem.* **20**, 3682 (1981). [21](#)
- [99] S. VASUDEVAN, HN VASAN, AND CNR RAO. *Chem. Phys. Lett.* **65**, 444–451 (1979). [21](#)
- [100] K. BURGER, C. FURLANI, AND G. MATTOGNO. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **21**, 249 (1980). [21](#)
- [101] D. C. FISCHER AND H. G. DRICKAMER. *J. Chem. Phys.* **54**, 4825 (1971). [21](#), [23](#), [24](#)
- [102] J. R. FERRARO AND J. TAKEMOTO. *Appl. Spectrosc.* **28**, 66 (1974). [21](#)
- [103] D. M. ADAMS, G. J. LONG, AND A. D. WILLIAMS. *Inorg. Chem.* **21**, 1049 (1982). [21](#), [23](#), [24](#)
- [104] J. PEBLER. *Inorg. Chem.* **22**, 4125–4128 (1983). [21](#), [23](#), [24](#)
- [105] S. USHA, R. SRINIVASAN, AND CNR RAO. *Chem. Phys.* **100**, 447–455 (1985). [21](#), [23](#), [24](#)
- [106] S. DECURTINS, P. GUTLICH, CP KOHLER, AND H. SPIERING. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pages 430–432 (1985). [21](#)
- [107] Y. QI, E. W. MULLER, H. SPIERING, AND P. GUTLICH. *Chem. Phys. Lett* **101**, 503–505 (1983). [21](#), [26](#)

- [108] S. SHI, G. SCHMERBER, J. ARABSKI, J. B. BEAUFRAND, D. J. KIM, S. BOUKARI, M. BOWEN, N. T. KEMP, N. VIART, G. ROGEZ, E. BEAUREPAIRE, H. AUBRIET, J. PETERSEN, C. BECKER, AND D. RUCH. *APP. Phys. Lett.* **95**, 043303 (2009). [x](#), [22](#), [23](#)
- [109] A. B. GASPAR P. GUTLICH AND Y. GARCIA. *J. Org. Chem.* **6**, 342–391 (2013). [x](#), [22](#), [24](#)
- [110] V. KSENOFONTOV, A. B. GASPAR, G. LEVCHENKO, B. FITZSIMMONS, AND P. GUMTMICH. *J. Phys. Chem.* **294**, 7723–7727 (2004). [x](#), [23](#), [24](#), [25](#)
- [111] C. ROUX, J. ZAREMBOWITCH, J. P. ITIÉ, A. POLIAN, AND M. VERDAGUER. *Inorg. Chem.* **35**, 574–580 (1996). [23](#), [25](#)
- [112] P. GUTLICH. *Structure and Bonding* **44**, 83–195 (1981). [26](#)
- [113] A. BOUSSEKSOU, N. NEGRE, M. GOIRAN, L. SALMON, J. P. TUCHAGUES, M. L. BOILLOT, K. BOUKHEDDADEN, AND F. VARRET. *Eur. Phys. J. B* **13**, 451–456 (2000). [x](#), [26](#)
- [114] J. LEJAY, A. G. M. JANSEN, AND P. WYDER. *Phys. Rev. B* **43**, 8196 (1991). [26](#)
- [115] D. COLLISON, C. D. GARNER, C. M. MCGRATH, J. F. W. MOSSELMANS, M. D. ROPER, J. M. W. SEDDON, E. SINN, AND N. A. YOUNG. *J. Chem. Soc.* pages 4371–4376 (1997). [x](#), [xi](#), [27](#), [28](#), [29](#), [34](#)
- [116] S. LEBEGUE, S. PILLET, AND J. G. ANGYAN. *Phys. Rev. B* **78**, 024433 (2008). [xi](#), [29](#), [30](#), [31](#)
- [117] S. JAVAID, M. BOWEN, S. BOUKARI, J.-B. BEAUFRAND, X. CHEN, Y. J. DAPPE, F. SCHEURER, J.-P. KAPPLER, J. ARABSKI, W. WULFHEKEL, M. ALOUANI, AND E. BEAUREPAIRE. *Phys. Rev. L* **105**, 077201 (2010). [31](#)
- [118] S. JAVAID, S. LEBEGUE, S. DETLEFS, F. IBRAHIM, F. DJEGHLOUL, M. BOWEN, S. BOUKARI, T. MIYAMACHI, J. ARABSKI, D. SPOR, J. ZEGENHAGEN, W. WULFHEKEL, W. WEBER, AND M. BEAUREPAIRE, E. ALOUANI. *Phys. Rev. B* **87**, 155418 (2013). [31](#)
- [119] F. DJEGHLOUL, F. IBRAHIM, M. CANTONI, L. JOLY, S. BOUKARI, P. OHRESSER, F. BERTRAN, P. LE FEVRE, P. THAKUR, F. SCHEURER, T. MIYAMACHI, R. MATANA, P. SENEOR, A. JAAFER, C. RINALDI, S. JAVAID, J. ARABSKI, J.-K. KAPPLER, W. WULFHEKEL, N. B. BROOKES, R. BERTACCO, A. TALEB-IBRAHIMI, M. ALOUANI, E. BEAUREPAIRE, AND W. WEBER. *SCIENTIFIC REPORTS* **3**, 1272 (2013). [32](#)
- [120] X. CHEN AND M. ALOUANI. *Phys. Rev. B* **82**, 094443 (2010). [32](#)

Références bibliographiques

- [121] T. MIYAMACHI, M. GRUBER, V. DAVESNE, M. BOWEN, S. BOUKARI, L. JOLY, F. SCHEURER, G. ROGEZ, T. K. YAMADA, P. OHRESSER, E. BEAUREPAIRE, AND W. WULFHEKEL. *Nature Commun.* **3**, 938 (2012). [xi](#), [32](#), [33](#), [34](#)
- [122] M. GRUBER, V. DAVESNE, M. BOWEN, T. BOUKARI, E. BEAUREPAIRE, W. WULFHEKEL, AND T. MIYAMACHI. *Phys. Rev. B* **89**, 195415 (2014). [35](#)

Chapitre III

Méthodes théoriques

Le calcul de la structure électronique en physique de la matière condensée et en chimie quantique est basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger à N particules qui est une tâche extrêmement difficile en raison du grand nombre de particules en interaction, même pour un système de taille modeste. Différentes approximations ont été développées afin de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger. La première approximation a été proposée en 1927 par Born et Oppenheimer [1]. Cette approximation consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en considérant l'énorme différence de masse. Dans cette approximation, on fixe le mouvement des noyaux lors du mouvement des électrons, car les noyaux sont plus lourds que les électrons $m_{noyau} \gg m_{ee}$. Par conséquent, on peut séparer la fonction d'onde des électrons de celle des noyaux. L'hamiltonien d'un système à N électrons dans cette approximation s'écrit sous la forme suivante (en unités atomiques) :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{III.1})$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique, le deuxième l'interaction électron noyau, et le dernier l'interaction de Coulomb électron-électron. Ce dernier terme pose un grand problème dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Il a été approximé en premier lieu par Hartree en 1928 [2]. Dans la méthode de Hartree, les électrons sont considérés indépendants, et interagissent uniquement via un potentiel local moyen (potentiel de Hartree). Par conséquent, la fonction

Chapitre III. Méthodes théoriques

d'onde à plusieurs corps s'écrit comme le produit des fonctions d'onde de chaque électron :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N). \quad (\text{III.2})$$

Dans cette approximation, l'équation de Schrödinger se décompose en un système d'équations à un électron, de la forme suivante :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + V_H(\mathbf{r}_i) \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (\text{III.3})$$

où

$$V_H(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}_j \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{III.4})$$

représente le potentiel de Hartree qui agit sur l'électron i au point \mathbf{r}_i . Le potentiel de Hartree est un potentiel attractif en raison de la contribution répulsive de la densité de charge créée par le reste des électrons. Cette densité est donnée par :

$$n_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2. \quad (\text{III.5})$$

La méthode de Hartree est une introduction à la solution de système à plusieurs corps et aux concepts de calcul auto-cohérent, mais reste insuffisante dans de nombreux cas puisque l'échange et les corrélations entre les électrons sont négligés. Hartree a reformulé l'approximation en tenant compte de la nature fermionique des électrons [3]. L'approximation de Hartree-Fock corrige celle de Hartree en tenant compte du caractère antisymétrique de la fonction d'onde. Un potentiel non local est ajouté au potentiel de Hartree. La fonction d'onde antisymétrique s'écrit comme un déterminant de Slater :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (\text{III.6})$$

Les équations de Hartree-Fock sont données par :

$$-\frac{\nabla^2}{2}\phi_i(\mathbf{r}) + \left(-\frac{Z}{r} + V_H(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{III.7})$$

$V_H(\mathbf{r})$ correspond au potentiel de Hartree qui n'a pas la même forme que dans l'approximation de Hartree. Ce potentiel est le même pour toutes les orbitales.

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{III.8})$$

où $n(\mathbf{r})$ est la densité de charge donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j \phi_j^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}). \quad (\text{III.9})$$

En revanche, $V_x(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange ajouté au terme de Hartree, il s'exprime comme suit :

$$V_x(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}), \quad (\text{III.10})$$

L'approximation de Hartree-Fock a été appliquée avec succès pour les atomes, mais reste incapable de décrire les isolants car les effets de corrélations ont été négligés. Afin de prendre en compte les effets de corrélations, plusieurs approximations ont été élaborées, telles que la méthode $X\alpha$ développée par Slater en 1972 [4]. Dans cette méthode, l'échange entre les électrons est représenté par un potentiel local et les corrélations par la constante α . Cette méthode n'est cependant pas prédictive car il faut ajuster α pour chaque système.

Nous allons maintenant décrire une autre méthode qui permet de calculer la structure électronique en physique de la matière condensée sans paramètre ajustable. Cette méthode est fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif principal de la DFT est de remplacer le calcul de la fonction d'onde multiélectronique par la densité mono-électronique en tant que quantité de base. La première formulation de cette méthode a été développée par Thomas et Fermi en 1930 [5]. Thomas et Fermi ont négligé les effets d'échange et de corrélations et ont considéré le système à N électrons comme un gaz d'électrons libres. Le terme d'énergie cinétique est approximé comme suit :

$$T[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\mathbf{r} [n(\mathbf{r})]^{\frac{5}{3}}. \quad (\text{III.11})$$

L'énergie totale s'exprime :

$$E_{TF}[n] = \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_H(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\mathbf{r} [n(\mathbf{r})]^{\frac{5}{3}}. \quad (\text{III.12})$$

où $V(\mathbf{r})$ représente le potentiel externe des interactions noyau-électron et $V_H(\mathbf{r})$ représente le potentiel de Hartree des interactions électron-électron :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{III.13})$$

On détermine $n(\mathbf{r})$ à partir du principe variationnel :

$$\frac{\delta}{\delta n} \left\{ E_{TF}[n] - \mu \left(\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right) \right\} = 0, \quad (\text{III.14})$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange permettant de s'assurer de la conservation du nombre d'électrons. On obtient

$$V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \left[3\pi^2 n(\mathbf{r}) \right]^{\frac{2}{3}} - \mu = 0. \quad (\text{III.15})$$

Cette équation se réécrit sous la forme suivante :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ 2 [\mu - V(\mathbf{r}) - V_H(\mathbf{r})] \right\}^{\frac{3}{2}}, \quad (\text{III.16})$$

D'autre part, $V_H(\mathbf{r})$ et $n(\mathbf{r})$ sont reliés par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (\text{III.17})$$

A partir des équations III.16 et III.17, on détermine l'équation de Thomas-Fermi :

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = \left(-\frac{2^{\frac{7}{2}}}{3\pi} \right) [\mu - V(\mathbf{r}) - V_H(\mathbf{r})]^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{III.18})$$

La méthode de Thomas-Fermi reste cependant, imprécise et limitée, car l'énergie cinétique est approximée et les effets d'échange et de corrélations sont négligés. En 1964, Hohenberg et Kohn ont reformulé la DFT, proposée par Thomas et Fermi, par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps.

1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'hamiltonien d'un système à N électrons en interaction, qui évoluent dans un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ dont l'énergie est donnée par :

$$E = T + U + V, \quad (\text{III.19})$$

III.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

où T représente l'énergie cinétique des électrons interagissant :

$$T = \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) \frac{-\nabla^2}{2} \psi(\mathbf{r}), \quad (\text{III.20})$$

et où V est l'énergie d'interaction avec le potentiel externe :

$$V = \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}), \quad (\text{III.21})$$

et U représente l'énergie d'interaction de Coulomb :

$$U[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{III.22})$$

La densité électronique pour ce système d'électrons en interaction est donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \quad (\text{III.23})$$

Pour un état fondamental non dégénéré, Hohenberg et Kohn [5] ont montré que sa densité électronique $n(\mathbf{r})$ détermine d'une manière unique le potentiel $V(\mathbf{r})$. Par conséquent, le potentiel externe $V(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$ à une constante additive près.

Pour montrer ce théorème, on suppose qu'il existe un autre potentiel externe $V'(\mathbf{r})$ associé à un état fondamental ψ' qui donne la même densité $n(\mathbf{r})$, et on montre que le résultat est absurde. Hohenberg et Kohn ont ensuite défini une fonctionnelle universelle $F[n]$ valide pour n'importe quel nombre de particules interagissant et n'importe quel potentiel externe :

$$F[n] = U[n] + T[n]. \quad (\text{III.24})$$

Il est important de souligner que la fonctionnelle $F[n]$ est universelle dans le sens où elle reste la même pour les atomes, les molécules et les solides. La fonctionnelle énergie totale, pour un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ donné, s'écrit sous la forme suivante :

$$E[n] = \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + F[n]. \quad (\text{III.25})$$

Le nombre de particules est donné par l'équation suivante :

$$N = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}). \quad (\text{III.26})$$

La fonctionnelle énergie totale est minimale uniquement lorsque la densité électronique du système est égale à la densité de l'état fondamental. En ce qui concerne la formulation de la fonctionnelle universelle $F[n]$, en raison de la longue portée de l'interaction de Coulomb, Hohenberg et Kohn ont séparé $F[n]$ en deux parties : une partie contient les interactions de Coulomb, et une autre l'échange et la corrélation :

$$F[n] = U[n] + G[n]. \quad (\text{III.27})$$

La fonctionnelle $G[n]$ est donnée par [5] :

$$G[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'} n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{C_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{III.28})$$

avec $n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ la matrice densité à une particule et $C_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ la fonction de corrélation de deux particules définie en terme de matrice densité à une et à deux particules [5] :

$$C_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{r}, \mathbf{r}') - n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r})n_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}'), \quad (\text{III.29})$$

avec $n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$.

Pour résumer, ces deux théorèmes sont le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui permet d'exprimer l'énergie totale du système comme une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$. Par contre, ces théorèmes présentent un intérêt très limité, parce qu'il est impossible de construire la densité $n(\mathbf{r})$, qui permet de déterminer la fonctionnelle $F[n]$.

2 Equations de Kohn et Sham

Le travail précurseur de Hohenberg et Kohn a été repris par Kohn et Sham en 1965 [6]. La DFT réduit le problème de N corps à la détermination d'une fonction à 3 dimensions $n(\mathbf{r})$ qui minimise la fonctionnelle énergie totale $E[n]$. Mais le problème qui se pose est la formulation de la fonctionnelle $E[n]$, et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T[n]$. Kohn et Sham ont montré que la plupart de ces difficultés peuvent être considérablement simplifiées par l'introduction d'orbitales mono-électroniques. Le système d'électrons en interaction est remplacé par un système auxiliaire d'électrons sans interaction évoluant dans un potentiel effectif, et qui possède la même densité électronique que l'état fondamental (voir figure III.1).

La densité de l'état fondamental des orbitales mono-électroniques se réécrit sous la forme

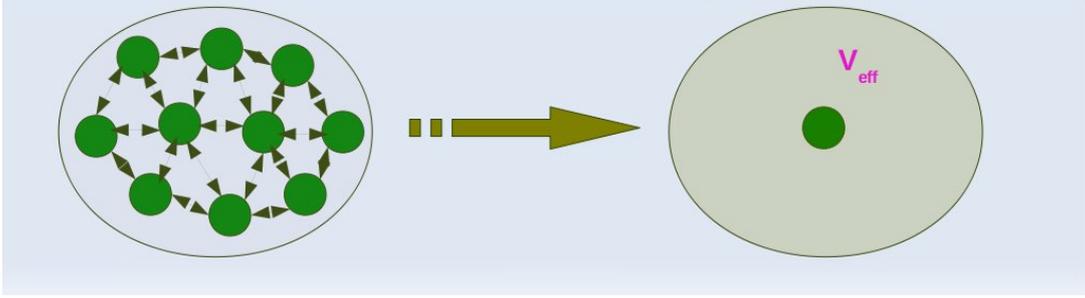


Figure III.1 – Représentation Kohn-Sham schématique d’un système d’électrons en interaction dans un potentiel réel (à gauche) remplacé par un système auxiliaire d’un électron sans interaction dans un potentiel effectif (à droite).

suivante :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{III.30})$$

Kohn et Sham ont proposé une nouvelle approximation de la fonctionnelle énergie totale de la manière suivante :

$$E[n, \{\mathbf{R}_i\}] = T_0[n] + E_H[n] + E_{ext} + E_{xc}[n], \quad (\text{III.31})$$

où \mathbf{R}_i est la position atomique du noyau i . Le premier terme de l’équation (III.31) $T_0[n]$, représentant l’énergie cinétique d’un gaz fictif d’électrons non-interagissant mais de même densité $n(\mathbf{r})$, est donné par :

$$T_0[n] = \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{-\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{III.32})$$

Le deuxième terme E_H est l’énergie de Hartree qui correspond à l’énergie électrostatique de la densité électronique du système, et il s’écrit sous la forme suivante :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{III.33})$$

Le troisième terme E_{ext} représente l’énergie électrostatique d’interaction des électrons avec un potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$, ainsi que l’énergie électrostatique d’interaction des noyaux entre eux :

$$E_{ext} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n^Z(\mathbf{r})V(\mathbf{r}), \quad (\text{III.34})$$

où $n^Z(\mathbf{r})$ est la densité de charge portée par les noyaux atomiques.

Le dernier terme $E_{xc}[n]$, est l’énergie d’échange-corrélation qui contient tous les effets du prob-

lème à N corps :

$$E_{xc}[n] = T^i[n] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1], \quad (\text{III.35})$$

où $T^i[n]$ est la différence entre l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction et l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction qui ont la même densité électronique que l'état fondamental. La fonction $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ décrit la réponse de la densité $n(\mathbf{r})$ à son environnement $n(\mathbf{r}')$ en \mathbf{r}' , dite fonction de corrélation de paire. Par conséquent, l'énergie d'échange-corrélation est l'énergie d'interaction électrostatique de chaque électron et du trou qui l'entoure. Le principe d'exclusion de Pauli qui tend à éloigner deux électrons de même spin dans l'espace, est un effet responsable de l'énergie d'échange. Alors que la répulsion électrostatique de Coulomb, qui maintient deux électrons quelconques séparés en terme de distance, est un effet responsable de l'énergie de corrélation.

En se basant sur le second théorème de Hohenberg et Kohn, qui montre que la densité électronique de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle énergie totale et sur la condition de conservation du nombre des particules $\delta N[n(\mathbf{r})] = \int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \left[E[n] - \sum_j \epsilon_j \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \right] = 0, \quad (\text{III.36})$$

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_H(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{III.37})$$

où ϵ_i est un multiplicateur de Lagrange. Par conséquent, on obtient un système d'équations dite équations de Kohn et Sham :

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{III.38})$$

et où

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (\text{III.39})$$

où

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (\text{III.40})$$

En plus, la densité mono-électronique est déterminée à partir des états mono-électroniques $\psi_i(\mathbf{r})$ et qui intervient dans le calcul du potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{III.41})$$

où la somme sur i est portée sur tous les états occupés. Les équations de Kohn et Sham doivent être résolues par la suite d'une manière auto-cohérente. Ces équations ont une forme similaire à l'équation de Schrödinger avec un hamiltonien de Kohn et Sham :

$$H = \frac{-\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}). \quad (\text{III.42})$$

L'énergie totale est donnée par :

$$E[n] = \sum_i \epsilon_i - \int d\mathbf{r} V_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n] + E_{ext}, \quad (\text{III.43})$$

où ϵ_i sont les valeurs propres des états électroniques. Elles sont introduites en tant que multiplicateurs de Lagrange pour assurer la conservation du nombre total des électrons lors de la minimisation de la fonctionnelle de Kohn et Sham. La plus haute valeur propre correspondant à un état occupé, représente l'énergie d'ionisation du système [7].

Pour résumer, la DFT permet de ramener la résolution du système à N électrons interagissant à la résolution de N équations couplées, représentant un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$. Mais, cette résolution reste impossible tant qu'on n'a pas évalué l'énergie d'échange et de corrélation. Le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[n]$ qui intervient dans les équations de Kohn et Sham via sa dérivée par rapport à la densité mono-électronique $n(\mathbf{r})$,

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (\text{III.44})$$

constitue un défi pour une bonne description de la structure électronique des matériaux.

3 Approximation de la densité locale

En DFT, l'énergie d'échange et de corrélation totale, pour un système inhomogène, s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}^{inhom}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}), \quad (\text{III.45})$$

Chapitre III. Méthodes théoriques

où ϵ_{xc}^{inhom} est la densité d'énergie d'échange-corrélation du système inhomogène. L'approximation proposée par Kohn et Sham consiste à considérer que ϵ_{xc}^{inhom} en \mathbf{r} est la même que celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $n = n(\mathbf{r})$. Cette approximation est dite approximation de la densité locale. Par conséquent, cette approche est fondée sur le modèle de gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation. L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à remplacer l'énergie d'échange-corrélation ϵ_{xc}^{inhom} du système inhomogène par celle d'un gaz homogène d'électrons ϵ_{xc}^{homo} , et par conséquent, dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation totale se réécrit comme suit :

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}^{homo}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}). \quad (\text{III.46})$$

A partir de l'équation III.46, on déduit le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta[n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{homo}[n(\mathbf{r})]]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (\text{III.47})$$

La fonction $\epsilon_{xc}^{homo}[n(\mathbf{r})]$ est déterminée à partir d'une paramétrisation de calcul Monte-Carlo quantique [8, 9] pour une densité électronique constante $n(\mathbf{r}) = n$. Cette fonction s'écrit sous la forme d'une somme de l'énergie d'échange $\epsilon_x[n]$ et de corrélation $\epsilon_c[n]$:

$$\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n]. \quad (\text{III.48})$$

L'énergie d'échange $\epsilon_x[n]$ est déterminée à partir de la formulation de Fermi Dirac :

$$\epsilon_x[n] = \frac{-3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}. \quad (\text{III.49})$$

La LDA, bien que simple, a permis de reproduire plusieurs résultats expérimentaux non seulement pour le système faiblement inhomogène mais également pour d'autres systèmes à caractère plus ou moins fortement inhomogène. L'énergie d'échange-corrélation peut s'écrire comme une somme des énergies d'interaction de Coulomb de chaque électron de densité $n(\mathbf{r})$ et de son trou d'échange-corrélation qui l'entoure $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{III.50})$$

III.3 Approximation de la densité locale

Le trou d'échange-corrélation a été déterminé par Gunnarson et Lundquist [10], sous la forme suivante :

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1]. \quad (\text{III.51})$$

Ce trou est créé sous l'effet du principe d'exclusion de Pauli qui interdit aux électrons de même spin d'occuper la même région de l'espace, et l'effet de la répulsion de Coulomb qui tend à éloigner deux électrons quelconques en terme de distance. En plus, le trou représente la variation spatiale de la déplétion de charge autour d'un électron en \mathbf{r} . Cette déplétion est importante lorsqu'on est proche de l'électron ($\mathbf{r} = \mathbf{r}'$) et tend vers zéro lorsqu'on est loin de l'électron et $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ tend vers 1.

La densité de trou satisfait la règle de somme :

$$\int d\mathbf{r}' n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1. \quad (\text{III.52})$$

Cette densité se décompose en deux contributions, la densité du trou d'échange $n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ due au principe d'exclusion de Pauli, et la densité du trou de corrélation $n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ due à la répulsion de Coulomb

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (\text{III.53})$$

qui satisfont les règles de sommes suivantes :

$$\int d\mathbf{r} n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1, \quad (\text{III.54})$$

$$\int d\mathbf{r} n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0. \quad (\text{III.55})$$

D'après III.54 et III.55, la densité d'échange du trou a toujours des contributions négatives, alors que la densité de corrélation du trou peut avoir des contributions aussi bien positives que négatives. Par conséquent, la densité d'échange-corrélation $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ du trou peut être positive, mais pas son intégrale. En revanche, seule la distribution sphérique contribue à l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$, et par conséquent nous n'avons pas besoin d'une description détaillée du trou d'échange-corrélation, et la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation est définie comme suit [10] :

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \int d\Omega_{\mathbf{r}} n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (\text{III.56})$$

où $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est la densité de probabilité de présence du trou d'échange corrélation autour d'un électron en \mathbf{r} , dans un rayon R . Par conséquent, l'expression exacte de l'énergie d'échange-

corrélation est la suivante :

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{R} n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (\text{III.57})$$

avec

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{III.58})$$

D'une manière générale, l'approximation LDA a été reformulée en tenant compte du spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle. Cette approximation est dite approximation de la densité locale de spin LSDA. Les fonctionnelles précédentes se réécrivent dans LSDA, de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[n_\alpha, n_\beta] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n_\alpha, n_\beta], \quad (\text{III.59})$$

et V_{xc}^σ est le potentiel d'échange corrélation pour le spin σ :

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\delta[[n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})] \epsilon_{xc}[n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})]]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}. \quad (\text{III.60})$$

où α et β expriment les deux états de spin.

4 Approximation du gradient généralisé

L'énergie d'échange-corrélation en LDA est déterminée à partir d'un gaz d'électron uniforme et par conséquent reste valable pour les systèmes faiblement inhomogènes avec une densité électronique presque uniforme. En revanche, les systèmes atomiques ou moléculaires sont très différents d'un gaz d'électron uniforme. Par conséquent, tous les systèmes réels sont des systèmes inhomogènes avec une densité électronique variable. Plusieurs approximations ont été développées afin de prendre en compte cette inhomogénéité, telles que l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui prend en compte la variation spatiale de la densité en exprimant l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité et de son gradient [11] :

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta]. \quad (\text{III.61})$$

Comme dans l'approximation LDA, l'énergie d'échange-corrélation en GGA s'écrit comme la somme de l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation :

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (\text{III.62})$$

III.4 Approximation du gradient généralisé

L'énergie d'échange est approximée par Perdew *et al.* [12] et Becke [13] et s'écrit sous la forme suivante :

$$E_X^{GGA} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} e_{X_{\sigma}}^{LSDA}(\rho_{\sigma}) g_{X_{\sigma}}(s_{\sigma}^2), \quad (\text{III.63})$$

où $e_{X_{\sigma}}^{LSDA}$ (III.49) est la densité d'énergie d'échange par unité de volume dans l'approximation LSDA d'électron uniforme. Le facteur $g_{X_{\sigma}}$ d'amélioration corrige l'approximation LSDA au niveau de l'énergie d'échange pour les systèmes inhomogènes. L'argument de ce facteur est le gradient de densité de spin réduit donné par [14] :

$$s_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}}. \quad (\text{III.64})$$

La partie d'échange nécessite son partenaire, la partie de corrélation dynamique donnée par :

$$E_C^{GGA} = E_{C_{\alpha\beta}}^{GGA} + \sum_{\sigma} E_{C_{\sigma\sigma}}^{GGA}. \quad (\text{III.65})$$

La partie de corrélation contient deux termes, un pour les spins opposés (α, β) et un pour les spins parallèles (σ, σ), qu'on traite séparément. Pour les spins opposés, l'énergie de corrélation est donnée par :

$$E_{C_{\alpha\beta}}^{GGA} = \int d\mathbf{r} e_{C_{\alpha\beta}}^{GGA}(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}) g_{C_{\alpha\beta}}(s_{avg}^2), \quad (\text{III.66})$$

où

$$s_{avg}^2 = \frac{1}{2}(s_{\alpha}^2 + s_{\beta}^2). \quad (\text{III.67})$$

Pour les spins parallèles, l'énergie de corrélation est donnée par :

$$E_{C_{\sigma\sigma}}^{GGA} = \int d\mathbf{r} e_{C_{\sigma\sigma}}^{LSDA}(\rho_{\sigma}) g_{C_{\sigma\sigma}}(s_{\sigma}^2), \quad (\text{III.68})$$

où $e_{C_{\sigma\sigma}}^{LSDA}$, $e_{C_{\alpha\beta}}^{LSDA}$ sont les densités d'énergies de corrélation par unité de volume déterminées par Stoll *et al.* [15, 16] :

$$e_{C_{\alpha\beta}}^{LSDA}(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}) = e_c^{LSDA}(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}) - e_C^{LSDA}(\rho_{\alpha}, 0) - \rho_C^{LSDA}(\rho_{\beta}, 0), \quad (\text{III.69})$$

$$e_{C_{\sigma\sigma}}^{LSDA}(\rho_{\sigma}) = e_C^{LSDA}(\rho_{\sigma}, 0). \quad (\text{III.70})$$

Chapitre III. Méthodes théoriques

Cette approximation a été testée pour les systèmes atomiques de l'hydrogène jusqu'au Ne. Le facteur d'amélioration pour l'énergie d'échange est donné par :

$$g_{X_\sigma}(s_\sigma^2) = \frac{1 + b_{X_\sigma} s_\sigma^2}{1 + \gamma_{X_\sigma} s_\sigma^2}, \quad (\text{III.71})$$

où les paramètres b_{X_σ} et γ_{X_σ} optimisés sont 0.00787 et 0.004, respectivement [17]. Pour les termes de corrélation dynamique, les facteurs d'amélioration sont définis par :

$$g_{C_{\alpha\beta}}(s_{avg}^2) = \frac{1}{1 + \gamma_{C_{\alpha\beta}} s_{avg}^2}, \quad (\text{III.72})$$

$$g_{C_{\sigma\sigma}}(s_\sigma^2) = \frac{1}{1 + \gamma_{C_{\sigma\sigma}} s_\sigma^2}. \quad (\text{III.73})$$

Les paramètres $\gamma_{C_{\alpha\beta}}$ et $\gamma_{C_{\sigma\sigma}}$ sont 0.006 et 0.2 respectivement. Ils sont obtenus en déterminant l'énergie de corrélation des atomes He et Ne. Afin de trouver une formulation générale de tous les facteurs d'amélioration, on effectue une transformation d'une variable semi infinie s^2 à une nouvelle variable u définie comme suit :

$$u = \frac{\gamma s^2}{1 + \gamma s^2}, \quad (\text{III.74})$$

où

$$0 \leq u \leq 1. \quad (\text{III.75})$$

Par conséquent, on définit les nouvelles variables :

$$u_{X_\sigma} = \frac{\gamma_{X_\sigma} s_\sigma^2}{1 + \gamma_{X_\sigma} s_\sigma^2}, \quad (\text{III.76})$$

$$u_{C_{\alpha\beta}} = \frac{\gamma_{C_{\alpha\beta}} s_{avg}^2}{1 + \gamma_{C_{\alpha\beta}} s_{avg}^2}, \quad (\text{III.77})$$

$$u_{C_{\sigma\sigma}} = \frac{\gamma_{C_{\sigma\sigma}} s_\sigma^2}{1 + \gamma_{C_{\sigma\sigma}} s_\sigma^2}. \quad (\text{III.78})$$

Les gradients de correction respectivement g_{X_σ} , $g_{C_{\alpha\beta}}$ et $g_{C_{\sigma\sigma}}$ sont donnés par :

$$g_{X_\sigma} = 1 + 0.967u_{X_\sigma}, \quad (\text{III.79})$$

$$g_{C_{\alpha\beta}} = 1 - u_{C_{\alpha\beta}}. \quad (\text{III.80})$$

$$g_{C_{\sigma\sigma}} = 1 - u_{C_{\sigma\sigma}} \quad (\text{III.81})$$

Finalelement, et de façon plus générale, le facteur d'amélioration s'écrit comme une somme de polynômes.

$$g = \sum_{i=0}^m c_i u^i. \quad (\text{III.82})$$

Les coefficients c_i sont déterminés par un ajustement précis des données théoriques et/ou expérimentales selon la méthode des moindres carrés.

5 Méthode LDA+U

Dans plusieurs métaux, semi-conducteurs ou isolants, l'approximation de la densité locale établit une description variationnelle fiable de l'état fondamental de la structure électronique. En revanche, il a été montré à plusieurs reprises que les applications de la LSDA ont eu moins de succès. Par exemple, UO_2 est connu comme un très bon isolant [18] alors que LSDA prévoit un métal. Pour expliquer l'origine de son état fondamental, il faut aller au-delà de la LSDA et utiliser la méthode dite LDA+U. La LDA+U nous permet d'abord de corriger la LDA et de prendre en compte le caractère fortement corrélé des électrons d ou f . Les corrélations électroniques sont fortes lorsque la répulsion e-e intrasite U est beaucoup plus importante que les énergies associées aux recouvrements des orbitales appartenant à des atomes différents. Les systèmes fortement corrélés sont généralement décrits par des modèles de type Hubbard ou Anderson, où les électrons d ou f subissent des interactions intrasites quasi-atomiques. Le terme d'Hubbard U est un paramètre important qui décrit les interactions coulombiennes entre les électrons localisés dans les systèmes, d'électrons $3d$, tels que les oxydes de métaux de transition et d'électrons $4f$, tels que les composés de terres rares. L'interaction électron-électron décrite par le terme d'Hubbard, est définie par la réaction suivante [19]



Le terme de Hubbard U est l'énergie nécessaire pour cette réaction, défini par [20]

$$U = E[d^{n+1}] + E[d^{n-1}] - 2E[d^n], \quad (\text{III.84})$$

et représente le coût d'énergie de Coulomb nécessaire pour placer deux électrons dans le même site. Cette énergie U est écrantée par les électrons délocalisés (s, p). L'écrantage de ces électrons réduit considérablement cette énergie.

5.1 Formalisme de la méthode LDA+U

Comme dans le modèle d'Anderson, le modèle de Hubbard [19, 20] consiste à séparer les électrons en deux sous-systèmes, les électrons localisés (d ou f) où l'interaction de Coulomb électron-électron est prise en compte par le terme de Hubbard

$$E^H[n_i] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j, \quad (\text{III.85})$$

où n_i représente l'occupation de chaque orbitale d_i . Les autres électrons délocalisés sont décrits en LDA. L'énergie de Coulomb prise en compte en LDA ne dépend pas de l'occupation particulière de chaque orbitale, mais de l'occupation totale des orbitales d ou f , $n_d = \sum_i n_i$. Pour faciliter l'écriture des équations, nous prenons en exemple la couche d :

$$E_{dd}^{LDA} = \frac{U}{2} n_d (n_d - 1). \quad (\text{III.86})$$

Dans ce formalisme, on remplace l'énergie de Hartree prise en compte en LDA par l'énergie d'interaction coulombienne entre les orbitales d , afin d'éviter le problème de double comptage. La nouvelle fonctionnelle LDA+U s'écrit sous la forme suivante [18, 21] :

$$E^{LDA+U}[n, n_i] = E^{LDA}[n] - \frac{U}{2} n_d (n_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j. \quad (\text{III.87})$$

L'énergie des orbitales localisées ϵ_i est déterminée à partir de l'équation III.87 en respectant l'occupation de chaque orbitale n_i

$$\epsilon_{n_i}^{LDA+U} = \frac{\delta E[n, n_i]}{\delta n_i} = \epsilon^{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right). \quad (\text{III.88})$$

A partir de la formule III.88 des états localisés en LDA+U, les énergies des états en LDA se déplacent de $-\frac{U}{2}$ pour les états occupés ($n_i = 1$) et de $+\frac{U}{2}$ pour les états inoccupés ($n_i = 0$). Le potentiel LDA+U pour chaque orbitale est donné par :

$$V_{n_i}^{LDA+U} = V^{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right). \quad (\text{III.89})$$

Le potentiel LDA+ U donne les bandes d'Hubbard supérieure et inférieure séparées par une énergie égale à U qui reproduit les propriétés physiques des isolants. Pour déterminer l'énergie totale en LDA+ U , nous avons besoin de définir l'ensemble des orbitales corrélées et de prendre en compte proprement les interactions d'échange et de Coulomb à l'intérieur d'une couche atomique d ou f partiellement remplie. On utilise une base orthonormale localisée $|inlm\sigma\rangle$ (i désigne le site atomique, n le nombre quantique principal, l le nombre quantique secondaire ou azimutal, m le nombre quantique magnétique orbitélaire et σ l'indice de spin) dans une sphère atomique. La matrice densité est donnée par

$$n_{m,m'}^\sigma = -\frac{1}{\pi} \int^{E_F} \text{Im} G_{inlm,inlm'}^\sigma(E) dE, \quad (\text{III.90})$$

où G^σ est la fonction de Green. Pour simplifier l'écriture de la matrice densité, on suppose dans tout ce qui suit que $l = 2$. L'échange et la non-sphéricité des interactions $d-d$ n'étaient pas pris en compte dans la fonctionnelle III.87. A un niveau plus réaliste de description des électrons $3d$ localisés, et afin de prendre en compte l'échange entre les électrons de même spin σ , on utilise l'hamiltonien modèle [18] suivant :

$$\widehat{H} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \widehat{n}_{m,\sigma} \widehat{n}_{m',-\sigma} + \frac{U-J}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \widehat{n}_{m,\sigma} \widehat{n}_{m',\sigma}, \quad (\text{III.91})$$

où la sommation porte sur les projections du moment orbital, J est le paramètre d'échange et où $\widehat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur nombre d'électrons :

$$\widehat{n}_{m,\sigma} = \widehat{c}_{m,\sigma}^+ \widehat{c}_{m,\sigma}. \quad (\text{III.92})$$

L'hamiltonien modèle [18] contient deux termes, le premier décrit l'interaction de Coulomb entre les électrons de spin opposés alors que le deuxième terme représente l'interaction entre des électrons de même spin. Le premier terme qui décrit la répulsion entre les électrons, $U \widehat{n}_{m,\sigma} \widehat{n}_{m,-\sigma}$ est approximé dans la théorie du champ moyen par $U \widehat{n}_{m,\sigma} n_{-\sigma}$ où la valeur moyenne n_σ est donnée par

$$n_\sigma = \sum_m n_{m,\sigma}. \quad (\text{III.93})$$

Pour un nombre entier d'électrons dans la couche d , la valeur moyenne de l'hamiltonien \widehat{H} dans le formalisme LDA s'écrit sous la forme suivante :

$$\langle \widehat{H} \rangle^{LDA} = \frac{U}{2} \sum_\sigma n_\sigma n_{-\sigma} + \frac{U-J}{2} \sum_\sigma n_\sigma (n_\sigma - 1), \quad (\text{III.94})$$

où n_σ est le nombre d'électrons total dans la couche d de spin σ . Néanmoins, pour le nombre d'occupation non entier d'électrons de la couche d , la valeur moyenne de l'hamiltonien \widehat{H} dans le formalisme du champ moyen est donnée par :

$$\langle \widehat{H} \rangle^{MF} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} n_{m,\sigma} n_{m',-\sigma} + \frac{U-J}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} n_{m,\sigma} n_{m',\sigma}, \quad (\text{III.95})$$

où $n_{m,\sigma}$ est le nombre d'occupations de l'état m de la couche d . En soustrayant l'équation III.94 de l'équation III.95 et en ajoutant la fonctionnelle habituelle connue de LDA, on arrive à la fonctionnelle LDA+ U :

$$E^{LSDA+U} = E^{LSDA} + \frac{U-J}{2} \sum_{m,\sigma} (n_{m,\sigma} - n_{m,\sigma}^2). \quad (\text{III.96})$$

Les termes $\sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma}$ et $\sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma}^2$ représentent respectivement, les traces des opérateurs densité d'électrons, ρ^σ et $(\rho^\sigma)^2$. Par conséquent, nous pouvons écrire la fonctionnelle E^{LDA+U} (III.96) sous une forme invariante par rapport à une transformation unitaire des orbitales, en outre une formulation indépendante du système d'axes :

$$\begin{aligned} E^{LSDA+U} &= E^{LSDA} + \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} [\text{Tr} \rho^\sigma - \text{Tr} (\rho^\sigma \rho^\sigma)] \\ &= E^{LSDA} + \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_j \rho_{j,j}^\sigma \right) - \left(\sum_{j,l} \rho_{j,l}^\sigma \rho_{l,j}^\sigma \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{III.97})$$

où $\rho_{i,j}^\sigma$ est la matrice densité des électrons d . Pour un ion individuel, cette matrice densité devient diagonale dans la représentation m, m' et ses valeurs propres sont les $n_{m,\sigma}$. Les effets de non-sphéricité de l'interaction de Coulomb et de l'interaction d'échange n'ont pas encore été pris en compte. On peut les introduire en ajoutant ces coefficients :

$$\langle \chi_{m_1}^\alpha; \chi_{m_3}^\alpha | V_{ee} | \chi_{m_2}^\alpha; \chi_{m_4}^\alpha \rangle = \iint dr_1 dr_2 \chi_{m_1}^{\alpha*}(r_1) \chi_{m_3}^{\alpha*}(r_2) v_{ee}(r_1, r_2) \chi_{m_2}^\alpha(r_1) \chi_{m_4}^\alpha(r_2), \quad (\text{III.98})$$

ces coefficients représentent l'énergie d'interaction coulombienne dans le cas où ($m_1 = m_2$) et ($m_3 = m_4$), et l'énergie d'échange dans le cas où ($m_1 = m_4$) et ($m_3 = m_2$). La fonctionnelle de l'énergie totale en LDA+ U est donnée finalement par :

$$E^{LDA+U} = E^{LSDA} + E^{e-e} - E_{dc}^{LSDA}, \quad (\text{III.99})$$

où

$$E^{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_3, m_4}} n_{m_1 m_2}^{\sigma} \times \left[\langle \chi_{m_1}^{\alpha}; \chi_{m_3}^{\alpha} | V_{ee} | \chi_{m_2}^{\alpha}; \chi_{m_4}^{\alpha} \rangle - \delta_{\sigma, \sigma'} \langle \chi_{m_1}^{\alpha}; \chi_{m_3}^{\alpha} | V_{ee} | \chi_{m_2}^{\alpha}; \chi_{m_4}^{\alpha} \rangle \right] n_{m_3 m_4}^{\sigma'}$$
(III.100)

et

$$E_{dc}^{LSDA} = \frac{U}{2} n(n-1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} n^{\sigma}(n^{\sigma}-1).$$
(III.101)

5.2 Performance de la DFT+U

Malgré les progrès et les succès de la LDA pour certains systèmes, sa prédiction pour les systèmes fortement corrélés ne s'accorde pas avec l'expérience. En revanche, la LDA+ U qui prend en compte les effets de corrélation des électrons localisés d ou f décrit bien ces systèmes. Par exemple, Bengone *et al.* [22] ont montré que la LSDA sous-estime la bande interdite et le moment magnétique de NiO et que ces quantités sont bien reproduites en LDA+ U . En

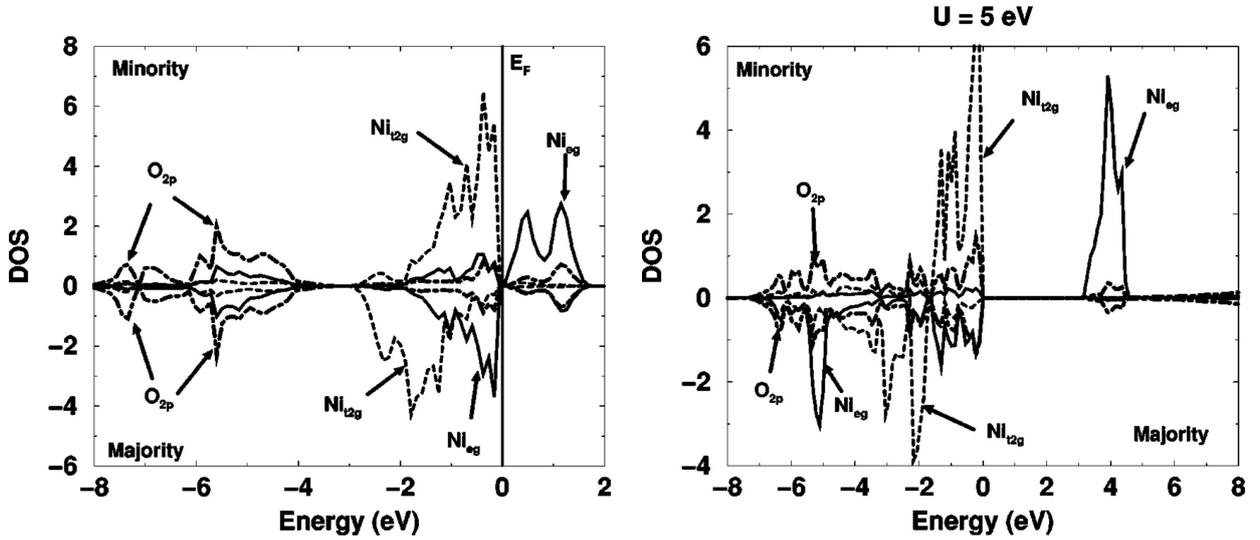


Figure III.2 – Densité d'états par atome calculée pour NiO avec LSDA (panneau à gauche) et LDA+ U (panneau à droite) [22].

effet, les densités d'états de NiO (voir figure III.2) calculées avec LSDA et LDA+ U sont très différentes (la bande interdite de 0.1 eV obtenue en LSDA devient 2.8 eV en LDA+ U avec $U=5$ eV). Le moment magnétique de $0.95 \mu_B$ calculé en LSDA est trop petit comparé à la valeur expérimentale, alors qu'en LDA+ U ce moment devient $1.7 \mu_B$ en bon accord avec l'expérience.

6 Interactions faibles de van der Waals

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été utilisée avec succès pour le calcul de la structure électronique dans la physique de la matière condensée et la chimie quantique [23–25]. Plusieurs travaux ont été développés récemment pour améliorer et paramétriser les fonctionnelles utilisées afin de prendre en compte d’autres aspects physiques et d’étudier de nouveaux systèmes plus complexes. La plus récente approximation du gradient généralisé utilisée pour corriger l’approximation de la densité locale, en introduisant des fonctions hybrides pour remplacer la partie locale par un terme d’échange non-local de Hartree-Fock, ne peut pas décrire correctement les interactions non-locales à longue portée, qui sont à l’origine des forces faibles de van der Waals. En effet, l’absence des interactions de van der Waals (vdW) fait, par exemple, que l’adsorption des molécules organiques sur des surfaces métalliques est mal décrite [26]. Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux interactions de vdW implantées dans les approches *ab initio*. Après quelques années d’essai, plusieurs faiblesses apparaissent dans cette méthode et trois d’entre elles ont été abordées dans les travaux de Grimme [27] :

- Les paramètres atomiques cohérents C_6 , dits coefficients de dispersion, ne sont disponibles que pour les éléments H, C-Ne, mais les études des structures supramoléculaires ou les matériaux en général nécessitent les paramètres de tous les éléments du tableau périodique.
- Le calcul pour les molécules avec les éléments de la troisième rangée du tableau périodique des éléments montre des erreurs systématiques.
- L’addition de l’énergie de dispersion à l’énergie de Kohn-Sham conduit à des incohérences thermochimiques (la correction de dispersion est nulle pour les atomes et est toujours non-nulle pour les molécules).

Ce dernier point a une importance particulière dans les systèmes complexes, tels que les molécules organiques adsorbées sur des substrats métalliques. Ils présentent plusieurs corrélations inter-électroniques à distances intermédiaires qui seront doublement comptées quand le terme correctif est utilisé avec les fonctionnelles standards de la DFT. Le problème de double comptage peut s’éviter quand la GGA est paramétrisée explicitement avec les corrections vdW. Par conséquent, la stratégie adoptée par Grimme dans la méthode dite DFT-D est de supposer que les fonctionnelles standards sont limitées à décrire les corrélations électroniques à courte portée, alors que les corrélations électroniques de moyenne jusqu’à longue portée sont décrites

par le terme correctif de dispersion C_6R^{-6} .

Cette stratégie a été testée dans plusieurs applications chimiques par Grimme [26, 27]. La

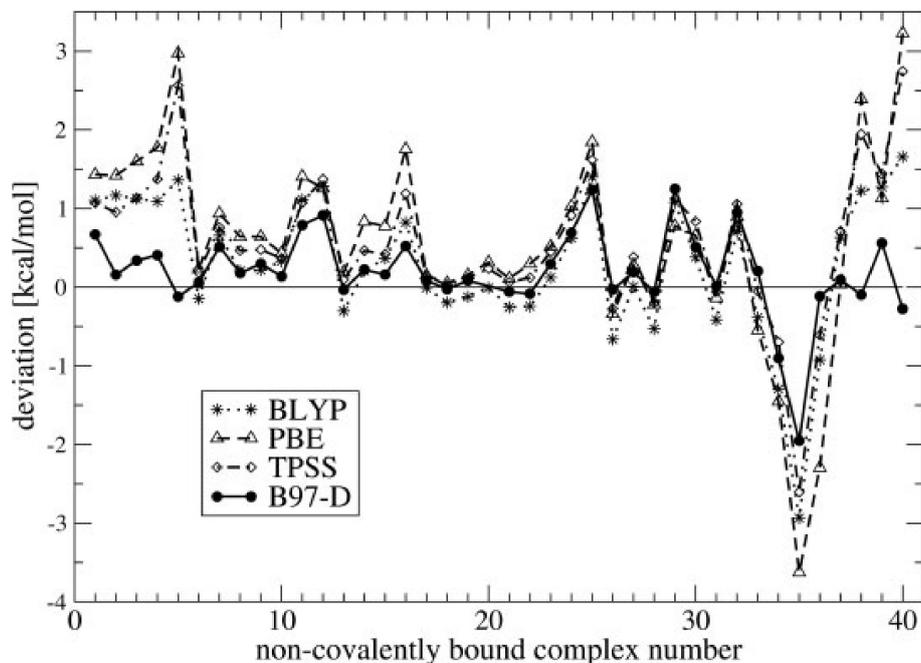


Figure III.3 – Déviations à partir de référence des énergies d'interaction pour les systèmes de liaisons non-covalentes avec quatre fonctionnelles de la densité en introduisant la nouvelle correction de dispersion [27].

fig.III.3 montre que DFT-D apporte une amélioration comparée à la GGA standard, non seulement pour les complexes des liaisons non-covalentes, mais également pour des références thermochimiques, tels que Fe_2Cl_4 comme complexe des métaux de transition, $(NH_3)_2$ comme complexe des liaisons hydrogéné, $(CH_4)_2$ complexe aromatique, $(Ne)_2$ dimère de gaz rare, ou complexe aromatique $(pyridine)_2$ [26, 27]. La figure III.3 montre une comparaison graphique des erreurs ΔE obtenues en utilisant différentes fonctionnelles :

- La méthode BLYP qui est basée purement sur le formalisme de Kohn-Sham, contenant la fonctionnelle standard d'échange locale de Slater et les fonctionnelles du gradient corrigé de Becke (échange) et de Lee-Yang-Parr (corrélation).
- L'approximation de gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation d'électrons proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE).
- L'approximation de gradient méta-généralisé non empirique proposée par Tao, Perdew, Staroverov et Scuseria (TPSS).

- La fonctionnelle B97-D basée sur l'approche de Becke paramétrée par des corrections de dispersion d'une paire d'atomes amorties et de forme C_6R^{-6} .

Cette comparaison montre que la nouvelle paramétrisation fonctionne avec toutes les fonctionnelles de la densité considérées. Cependant, B97-D montre de meilleurs résultats, parce que les corrélations électroniques à courte portée ont été bien ajustées dans cette fonctionnelle.

6.1 Méthode de Grimme DFT-D2

Les interactions non-locales à longue portée ont été utilisées dans ce travail dans l'approximation de Grimme dite DFT-D2 [28]. Le coût numérique de la méthode DFT-D2 est faible et nous permet de l'appliquer pour les systèmes à grand nombre d'atomes. Dans la méthode DFT-D2, un terme empirique C_6R^{-6} est ajouté à l'énergie totale de Kohn et Sham. L'énergie totale est donnée par

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp}, \quad (\text{III.102})$$

où E_{KS-DFT} est l'énergie auto-cohérente de Kohn-Sham et E_{disp} est l'énergie de dispersion. L'énergie de dispersion pour les systèmes périodiques est définie par

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}), \quad (\text{III.103})$$

où N_{at} est le nombre d'atomes dans un système donné, C_6^{ij} le coefficient de dispersion pour une paire d'atomes i, j , R_{ij} la distance interatomique et s_6 le facteur d'échelle globale qui dépend uniquement de la fonctionnelle de la densité utilisée. Ce facteur est déterminé par un ajustement de moindres carrés pour chaque fonctionnelle (0.75 est la valeur optimisée pour PBE). Afin d'éviter la singularité pour les petites valeurs de R , une fonction d'amortissement est utilisée, et est définie par

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_r} - 1\right)}}, \quad (\text{III.104})$$

où R_r est la somme des rayons atomiques de vdW. Le paramètre d est posé égale à 20 pour une estimation correcte de l'énergie de dispersion pour les gammes des corrélations électroniques courtes et intermédiaires. Les coefficients C_6^{ij} sont définis par

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}, \quad (\text{III.105})$$

Ces coefficients ont été calculés comme la somme géométrique des coefficients atomiques, obtenus à partir de la formule de dispersion de London.

6.2 Performance de la DFT-D2

La correction portée par DFT-D2 a été ajoutée, non seulement pour corriger la fonctionnelle de l'énergie totale en prenant en compte les forces intermoléculaires faibles, mais également pour optimiser les positions des atomes. Lebègue et ses collaborateurs [28] ont systématiquement testé la performance de l'approche semi-empirique DFT-D2 pour différents systèmes, tels que les gaz rares, les cristaux moléculaires, cristaux avec des atomes isolés et des chaînes moléculaires. Dans

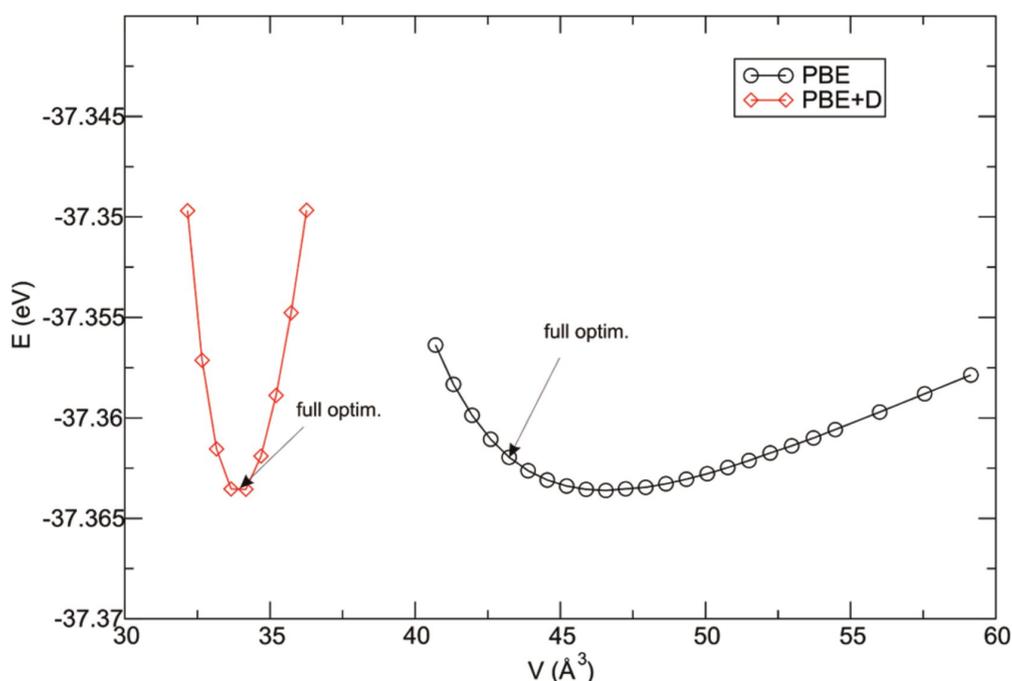


Figure III.4 – Énergie totale calculée en fonction du volume pour le graphite en utilisant les approches PBE et PBE-D2. Les flèches ("full optim") montrent les volumes de la structure relaxée obtenus avec relaxation complète de réseau et des atomes : 43.2 \AA (PBE) et 34.2 \AA (PBE-D) [28].

les petits systèmes moléculaires, les liaisons chimiques entre les proches voisins déterminent la structure, alors que pour les gros systèmes et en particulier dans l'assemblage moléculaire, la force intermoléculaire faible joue un rôle très important. L'introduction de la correction de dispersion conduit en général à une bonne prédiction des paramètres de réseau pour ces systèmes où la fonctionnelle standard PBE a échoué. En plus, PBE-D2 détermine très bien l'optimisation géométrique des systèmes où les interactions vdW sont moins importantes. Par conséquent, nous utilisons la méthode PBE-D2 pour l'optimisation structurale. Dans le code

VASP, la correction de dispersion PBE-D2 a été calculée non seulement pour les forces agissant sur les atomes mais également pour optimiser la cellule unitaire. La figure III.4 montre que l'énergie totale pour le graphite, obtenue en PBE-D2, améliore le calcul PBE. L'optimisation complète ("full optim") consiste à relaxer tous les atomes et le volume du système déterminé par minimisation de l'énergie totale. Une autre étude montre la performance de la méthode PBE-D2 au niveau du calcul de l'énergie d'adsorption d'un adatome de cuivre, d'argent ou d'or sur le graphène [29]. Les interactions non locales montrent une augmentation de l'énergie d'adsorption d'un atome de cuivre ou d'or sur le graphène de 0.8 eV, alors que l'adsorption d'argent sur le graphène est purement due aux interactions type van der Waals (voir figure III.5). Pour des systèmes moléculaires plus gros, les interactions vdW montrent une réduction

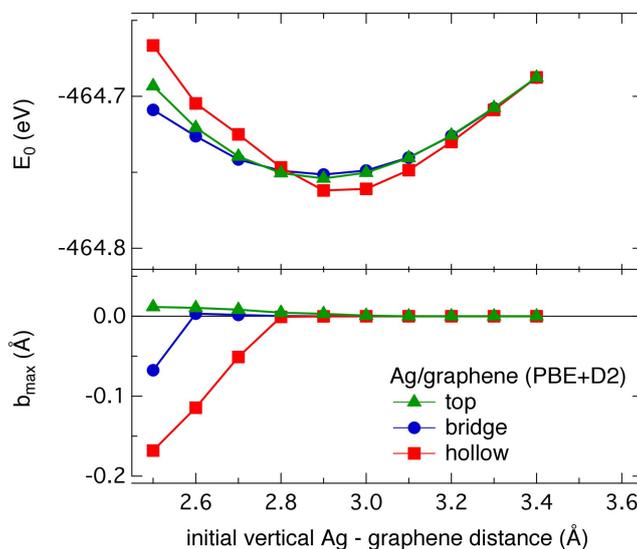


Figure III.5 – Panneau supérieur : Energie totale en fonction de la distance Ag-graphène pour trois types de sites d'adsorption. Panneau inférieur : distorsion verticale (b_{max}) des atomes de carbone dans la première couche de coordination du site d'adsorption de Ag [29].

énorme de la distance entre la molécule phthalocyanine de manganèse (MnPc) et la surface de cuivre en bon accord avec les résultats expérimentaux. Javid et ses collaborateurs [30] ont montré que la physisorption de l'état fondamental qui est prédite par le formalisme GGA devient une chimisorption lorsque les interactions vdW sont incluses. Dans la figure III.6, le panneau supérieur montre l'énergie d'adsorption de MnPc sur le cuivre (001) en fonction de la distance Mn-Cu. La distance est réduite de 1 Å en introduisant les forces dispersives de vdW. Le panneau inférieur montre un très bon accord entre la théorie et l'expérience pour les distances Mn-Cu et N-Cu. Cet accord devient excellent pour les positions des atomes de carbone par rapport au substrat de cuivre.

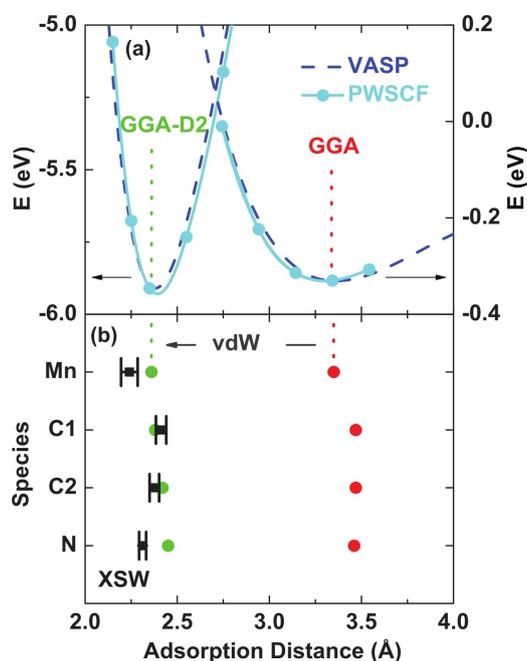


Figure III.6 – (a) Energie d’adsorption en eV de MnPc sur la surface de cuivre calculée en utilisant le code PWSCF (courbes pleines avec des points) et VASP (courbes en pointillés) en GGA et GGA-D2, et (b) comparaison avec l’expérience des distances entre la surface de cuivre et différents atomes de MnPc [30].

Pour résumer, dans cette partie nous avons donné quelques exemples qui montrent la performance de la DFT-D2. Cette dernière a obtenu beaucoup de succès dans le calcul de l’énergie d’adsorption et de l’optimisation structurale des systèmes moléculaires (molécule adsorbée sur des surfaces métalliques, telle que MnPc sur Cu(001)).

7 Méthode des ondes planes augmentées par projection

La méthode des ondes planes augmentées par projection (PAW) permet de calculer la structure électronique des systèmes périodiques. L’avantage de la méthode PAW se manifeste dans la simplicité des méthodes des pseudo-potentiels tout en décrivant correctement la région atomique dite d’augmentation. Le problème est que le potentiel, et par conséquent les fonctions d’onde, possèdent des caractéristiques radicalement différentes selon les régions de l’espace (voir figure III.7).

Dans la région d’augmentation, le potentiel de type atomique est fortement attractif en raison de la forte interaction entre les électrons profonds et le noyau. Dans la région interstitielle

entre les atomes, le potentiel est relativement plat. Par conséquent, les fonctions d'onde de la base de description dans la région d'augmentation sont des fonctions de type atomique comme dans la méthode LCAO, et peuvent être représentées par des ondes planes dans la région interstitielle, car elles sont solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW), l'espace est divisé en deux régions. La première, appelée la région muffin-tin, est constituée de sphères centrées sur les atomes, tandis que la seconde, appelée la région interstitielle, est composée de la partie restante de l'espace. Dans les sphères muffin-tins, les fonctions de base sont des fonctions de type atomique pour tenir compte de l'évolution rapide de la fonction d'onde dans ce domaine, alors que dans la région interstitielle les fonctions de base sont des ondes planes, puisque le potentiel est presque constant dans cette région. Les méthodes PAW et LAPW utilisent donc les ondes planes comme fonctions de base dans la zone interstitielle. Malgré leur grand nombre pour représenter la fonction d'onde correspondante, elles sont plus faciles à manipuler. En PAW, la fonction de Bloch est une combinaison linéaire de fonctions de type atomiques dans la région d'augmentation et des ondes planes dans la région interstitielle. La fonction d'onde totale est bien représentée dans tout l'espace par les deux types de fonctions qui sont raccordées par une technique de projection, contrairement à la méthode LAPW où les deux types de fonctions sont raccordés en imposant la continuité de la dérivée logarithmique sur chaque sphère d'augmentation.

7.1 Formalisme de la méthode PAW

Le formalisme de la méthode PAW [31] consiste à décomposer l'espace en deux régions différentes, selon le comportement du potentiel et par conséquent de la fonction d'onde.

7.1.1 Région d'augmentation

La région d'augmentation, dite aussi région atomique, est définie par un ensemble de sphères "muffin-tin" centrées sur le noyau de chaque atome. La densité électronique totale dans chaque sphère atomique est forte car le potentiel est très profond dans cette région. Par conséquent, les fonctions d'onde oscillent en raison du caractère fortement attractif du potentiel créé par le noyau et les électrons profonds et de l'orthogonalité imposée par le principe de Pauli. En effet, les sphères atomiques sont déterminées de manière précise, et elles devraient être suffisamment petites afin de conserver une symétrie sphérique du potentiel. Mais, il ne faut pas que ces sphères soient trop petites pour éviter d'utiliser beaucoup d'ondes planes dans la zone interstitielle. Généralement, le rayon des sphères d'augmentation est choisi légèrement inférieur au rayon

III.7 Méthode des ondes planes augmentées par projection

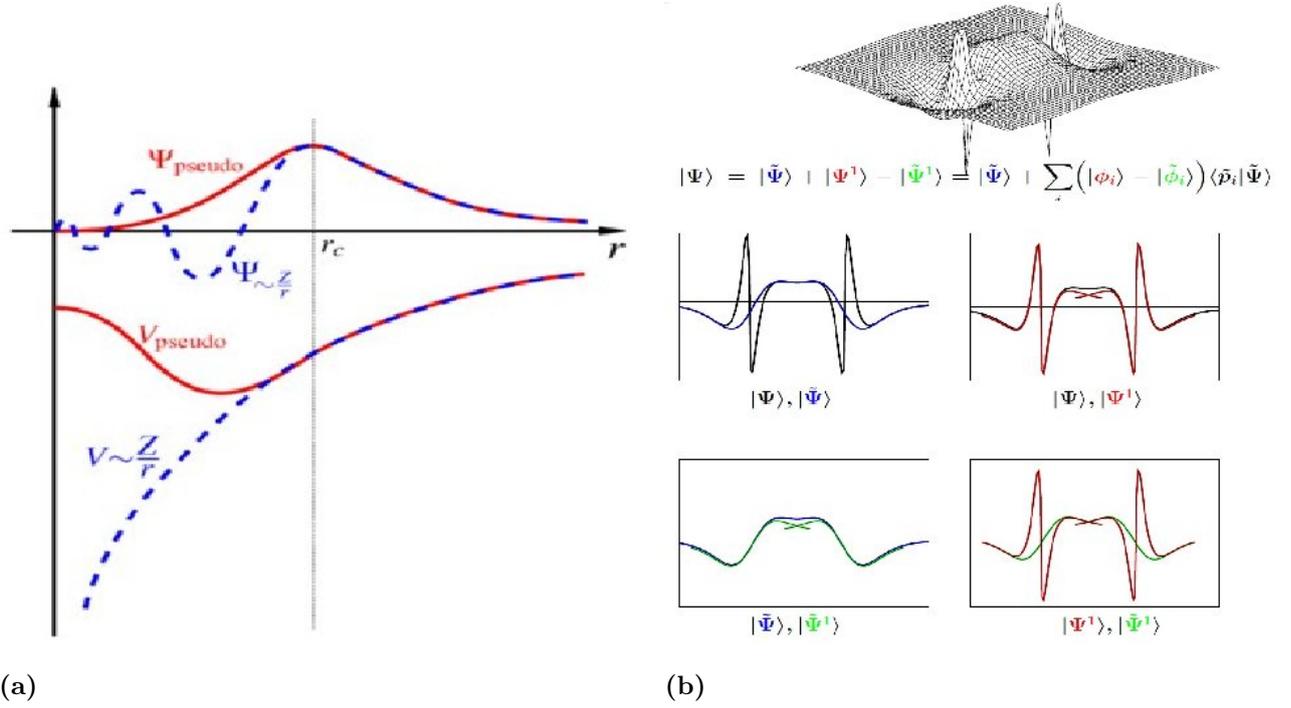


Figure III.7 – Décomposition de l’espace physique en région d’augmentation ($r < r_c$) et en région interstitielle ($r > r_c$) (figure à gauche). Le potentiel sphérique et la fonction d’onde de type atomique sont représentés en bleu alors que le pseudo-potential et la pseudo-fonction d’onde sont en rouge, et où r_c est le rayon de coupure. La figure à droite présente un exemple des orbitales p- σ de Cl_2 qui explique la formulation de la fonction de Bloch. $|\tilde{\Psi}_{nk}\rangle$ coïncide avec la fonction d’onde $|\Psi_{nk}\rangle$ dans la région interstitielle, $|\tilde{\Psi}_{nk}^1\rangle$ coïncide avec $|\tilde{\Psi}_{nk}^1\rangle$ dans la région interstitielle et $|\tilde{\Psi}_{nk}^1\rangle$ coïncide avec $|\tilde{\Psi}_{nk}\rangle$ dans la région d’augmentation.

covalent ($r_c = 0.9 r_{covalent}$). Dans chaque sphère, les fonctions de base sont définies par un ensemble de fonctions atomiques sphériques, de la forme suivante :

$$\phi_{lm,\alpha}(\mathbf{r}) = \phi_{l,\alpha}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (\text{III.106})$$

où $\phi_{l,\alpha}(r)$ est une fonction radiale et $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ une harmonique sphérique, où l et m représentent respectivement, le moment angulaire et le nombre magnétique quantique. Les fonctions radiales satisfont à l’équation de Schrödinger déterminée précédemment III.38 :

$$H |\phi_{l,\alpha}\rangle = \left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_{eff} \right] |\phi_{l,\alpha}\rangle = E_{l,\alpha} |\phi_{l,\alpha}\rangle. \quad (\text{III.107})$$

La fonction d'onde totale $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dans la région d'augmentation est la somme des fonctions atomiques de tous les sites atomiques en \mathbf{R} , et s'écrit comme suit :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \left[\sum_{lm\alpha} a_{l,m,\alpha,\mathbf{R}}^{n,\mathbf{k}} \phi_{lm\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \right]. \quad (\text{III.108})$$

où $\mathbf{r}_{\mathbf{R}} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$.

7.1.2 Région interstitielle

Dans la région interstitielle la densité électronique est faible. Par conséquent, le potentiel dans cette région varie très peu. Les fonctions de base peuvent être représentées par des ondes planes. La fonction d'onde dans cette région est donnée par :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} b_n^{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{III.109})$$

pour la bande n et le vecteur d'onde \mathbf{k} et où \mathbf{G} représente le vecteur de translation primitive dans l'espace réciproque.

7.1.3 Fonction d'onde totale

En PAW, la fonction de Bloch est une combinaison linéaire des fonctions de type atomique dans la région d'augmentation et des ondes planes dans la région interstitielle.

$$\psi_{n\mathbf{k}} = \begin{cases} \sum_i a_i^{n,\mathbf{k}} \phi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) & \text{région d'augmentation,} \\ \sum_{\mathbf{G}} b_n^{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & \text{région d'interstitielle,} \end{cases} \quad (\text{III.110})$$

où i exprime la somme sur tous les sites atomiques.

La fonction de Bloch est une fonction continue et différentiable dans tout l'espace et bien adaptée à la symétrie de translation du cristal. Les ondes planes étant définies dans tout l'espace, il faut annuler leur contribution dans la région d'augmentation. De même, la contribution de la fonction de type atomique dans la région interstitielle doit s'annuler puisque cette région a été bien décrite par des ondes planes. La méthode PAW assure la continuité et la différentiabilité de la fonction d'onde complète lors de son passage de la région interstitielle vers chacune des sphères atomiques par l'introduction de deux types de fonctions. Ces fonctions sont les pseudos fonctions d'ondes de type atomiques appelées également pseudo ondes partielles $\{|\tilde{\phi}_i\rangle\}$ et les fonctions

III.7 Méthode des ondes planes augmentées par projection

projecteurs $|\tilde{p}_i\rangle$. Chaque fonction projecteur $|\tilde{p}_i\rangle$ est associée à une pseudo onde partielle, dont les deux vérifient les conditions de constructions suivantes :

une relation de fermeture

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1, \quad (\text{III.111})$$

et une relation d'orthogonalité

$$\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{p}_j \rangle = \delta_{i,j}. \quad (\text{III.112})$$

Les fonctions projecteurs interviennent dans le formalisme PAW pour raccorder les deux régions de l'espace. Pour annuler la contribution de chaque onde partielle $|\phi_i\rangle$ dans la région interstitielle, la méthode PAW impose par construction que chaque onde partielle soit exactement égale à la pseudo onde partielle correspondante en dehors de chaque sphère d'augmentation.

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}), \quad |\mathbf{r}| > r_c, \quad (\text{III.113})$$

où r_c est le rayon de coupure.

Dans la région d'augmentation, on impose que la contribution des pseudos ondes partielles soit égale à la contribution des ondes planes dans chaque sphère d'augmentation.

$$\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i^{n,\mathbf{k}} \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} b_n^{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad |\mathbf{r}| < r_c. \quad (\text{III.114})$$

Par conséquent, la fonction d'onde complète s'écrit sous la forme suivante :

$$|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} b_n^{\mathbf{k}+\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle + \sum_i a_i^{n,\mathbf{k}} [|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle]. \quad (\text{III.115})$$

Les coefficients $a_i^{n,\mathbf{k}}$ sont déterminés par la projection de la pseudo fonction d'onde $|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$ sur $|\tilde{p}_i\rangle$ en utilisant l'équation III.112 :

$$\langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle = \sum_i a_i^{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_i \rangle = \sum_i a_i^{n,\mathbf{k}} \delta_{i,j} = a_j^{n,\mathbf{k}}. \quad (\text{III.116})$$

Finalement, la fonction d'onde complète dans le formalisme PAW s'écrit :

$$\begin{aligned} |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle &= |\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\ &= \left[1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \right] |\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle \\ &= \hat{T} |\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle, \end{aligned} \quad (\text{III.117})$$

où

$$\hat{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|. \quad (\text{III.118})$$

La fonction d'onde totale complète $|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle$ est déterminée par une transformation linéaire \hat{T} de la pseudo fonction d'onde $|\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle$. Cette fonction d'onde se réécrit comme suit :

$$|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = |\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle + (|\psi_{n,\mathbf{k}}^1\rangle - |\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}^1\rangle), \quad (\text{III.119})$$

où

$$|\psi_{n,\mathbf{k}}^1\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i| \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle, \quad (\text{III.120})$$

et

$$|\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}^1\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle. \quad (\text{III.121})$$

Pour résumer, on a introduit une pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$ qui coïncide avec la fonction d'onde $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ dans la région interstitielle et qui varie lentement dans tout l'espace. $|\Psi_{n\mathbf{k}}^1\rangle$ coïncide avec $|\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^1\rangle$ dans la région interstitielle et $|\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}^1\rangle$ coïncide avec $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ dans la région d'augmentation (voir figure III.7).

7.2 Opérateurs et valeurs moyennes dans le formalisme PAW

Dans le formalisme PAW, on a montré qu'on peut effectuer tous les calculs plus facilement dans l'espace pseudo que dans l'espace réel en raison de la simplicité des ondes planes. En effet, on a montré que la fonction d'onde $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ est déterminée à partir de la pseudo fonction d'onde $|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$ via une transformation linéaire \hat{T} .

$$|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = \left[1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \right] |\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle = \hat{T} |\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle. \quad (\text{III.122})$$

Cette transformation nous permet d'aller de l'espace pseudo à l'espace réel. Par conséquent, toutes les grandeurs physiques relatives à la fonction d'onde $\psi_{n,\mathbf{k}}$ peuvent être représentées par la pseudo fonction d'onde $\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}$ en utilisant la transformation linéaire \hat{T} . Les pseudo-fonctions d'onde $|\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle$ sont plus faciles à manipuler en raison de leur formulation très simple et jouent le rôle de paramètres variationnels dans la méthode PAW. Soit A une observable qui agit sur la fonction d'onde $|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle$ dans l'espace réel et \bar{A} l'observable correspondant qui agit sur la pseudo

III.7 Méthode des ondes planes augmentées par projection

fonctions d'onde.

$$\begin{aligned}
\bar{A} &= \hat{T}^+ A \hat{T} \\
&= \left[1 + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle \left(\langle \phi_i | - \langle \tilde{\phi}_i | \right) \right] A \left[1 + \sum_j \left(|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle \right) \langle \tilde{p}_j | \right] \\
&= A + \sum_j A |\phi_j\rangle \langle \tilde{p}_j | - \sum_j A |\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j | \\
&\quad + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle \langle \phi_i | A + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \phi_i | A |\phi_j\rangle \langle \tilde{p}_j | \\
&\quad - \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \phi_i | A |\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j | - \sum_i |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | A \\
&\quad - \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | A |\phi_j\rangle \langle \tilde{p}_j | + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | A |\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j | \\
&= A + \sum_j \left(A |\phi_j\rangle - A |\tilde{\phi}_j\rangle \right) \langle \tilde{p}_j | + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle \left(\langle \phi_i | A - \langle \tilde{\phi}_i | A \right) \\
&\quad + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left(\langle \phi_i | A |\phi_j\rangle - \langle \phi_i | A |\tilde{\phi}_j\rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A |\phi_j\rangle + \langle \tilde{\phi}_i | A |\tilde{\phi}_j\rangle \right) \langle \tilde{p}_i |.
\end{aligned} \tag{III.123}$$

On introduit la relation de fermeture III.111 dans l'équation III.123, et on obtient :

$$\begin{aligned}
\bar{A} &= A + \sum_{j,k} |\tilde{p}_k\rangle \left(\langle \tilde{\phi}_k | A |\phi_j\rangle - \langle \tilde{\phi}_k | A |\tilde{\phi}_j\rangle \right) \langle \tilde{p}_j | \\
&\quad + \sum_{i,k} |\tilde{p}_i\rangle \left(\langle \phi_i | A |\tilde{\phi}_k\rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A |\tilde{\phi}_k\rangle \right) \langle \tilde{p}_k | \\
&\quad + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left(\langle \phi_i | A |\phi_j\rangle - \langle \phi_i | A |\tilde{\phi}_j\rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A |\phi_j\rangle + \langle \tilde{\phi}_i | A |\tilde{\phi}_j\rangle \right) \langle \tilde{p}_i |.
\end{aligned} \tag{III.124}$$

Après la simplification des termes égaux, on trouve la forme finale de l'observable A dans l'espace pseudo :

$$\bar{A} = A + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left(\langle \phi_i | A |\phi_j\rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A |\tilde{\phi}_j\rangle \right) \langle \tilde{p}_j |. \tag{III.125}$$

L'élément de matrice de chaque observable A en PAW s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle &= \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | A | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \hat{T}^+ A \hat{T} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle = \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \bar{A} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\
 &= \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \left\{ A + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left(\langle \phi_i | A | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A | \tilde{\phi}_j \rangle \right) \langle \tilde{p}_j | \right\} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\
 &= \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | A | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle + \sum_{i,j} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \left(\langle \phi_i | A | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A | \tilde{\phi}_j \rangle \right) \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\
 &= \tilde{A} + A^1 - \tilde{A}^1.
 \end{aligned} \tag{III.126}$$

Le premier terme de l'élément de matrice de l'observable $\langle A \rangle$ (III.126), représente la contribution en ondes planes dans tout l'espace pseudo.

$$\tilde{A} = \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | A | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle. \tag{III.127}$$

Le deuxième terme A^1 représente la contribution provenant de la région d'augmentation, autour de chaque sphère atomique

$$A^1 = \sum_{i,j} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | A | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle. \tag{III.128}$$

Enfin, le troisième terme est utilisé pour annuler la contribution du premier terme dans la région d'augmentation

$$\tilde{A}^1 = \sum_{i,j} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | A | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle. \tag{III.129}$$

Par conséquent, dans les sphères d'augmentation $\langle A \rangle = A^1$ car $|\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle = \sum_j |\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle$, alors qu'à l'extérieur de ces sphères $\langle A \rangle = \tilde{A}$ puisque $|\phi_i\rangle = |\tilde{\phi}_i\rangle$. On peut maintenant exprimer toutes les grandeurs physiques nécessaires à la DFT dans le formalisme PAW.

7.2.1 Expression de la densité de charge

La densité électronique $n(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} est égale à la valeur moyenne de l'opérateur projection $|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \left[|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \right] | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle, \tag{III.130}$$

III.7 Méthode des ondes planes augmentées par projection

où $f_{n,\mathbf{k}}$ est la probabilité d'occupation de l'état (n, \mathbf{k}) . A partir de l'équation III.126, $n(\mathbf{r})$ s'écrit comme suit :

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}), \quad (\text{III.131})$$

où

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle, \quad (\text{III.132})$$

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{i,j} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle, \quad (\text{III.133})$$

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{i,j} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle. \quad (\text{III.134})$$

Pour résumer, $n^1(\mathbf{r})$ coïncide avec $\tilde{n}^1(\mathbf{r})$ à l'extérieur des sphères d'augmentation et par conséquent $n(\mathbf{r})$ coïncide avec $\tilde{n}(\mathbf{r})$. A l'intérieur des sphères d'augmentation $n(\mathbf{r})$ coïncide avec $n^1(\mathbf{r})$ car $\tilde{n}(\mathbf{r})$ annule $\tilde{n}^1(\mathbf{r})$.

7.2.2 Expression de l'énergie totale

L'énergie totale est la valeur moyenne de l'hamiltonien H , $E = \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | H | \Psi_{n,\mathbf{k}} \rangle$ et en DFT elle est donnée par :

$$E = \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \frac{-\nabla^2}{2} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(n + n^Z)(n + n^Z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc} [n(\mathbf{r})], \quad (\text{III.135})$$

où n^Z est la densité de charge portée par les noyaux atomiques. Le premier terme représente l'énergie cinétique, le deuxième terme l'interaction coulombienne entre toutes les charges et le troisième terme l'énergie d'échange-corrélation des électrons. Comme pour la densité de charge, l'énergie totale se divise en trois termes.

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1. \quad (\text{III.136})$$

Par contre, la forme de trois contributions de l'énergie totale (III.136) est plus compliquée que celle des trois contributions de la densité de charge (III.131). La valeur moyenne de l'opérateur

énergie cinétique se décompose facilement en trois termes en se basant sur l'équation III.126 :

$$\begin{aligned}
 E_c &= \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \frac{-\nabla^2}{2} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \frac{-\nabla^2}{2} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\
 &= \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \frac{-\nabla^2}{2} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle
 \end{aligned} \tag{III.137}$$

$$\begin{aligned}
 &+ \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{i,j} f_{n,\mathbf{k}} \left[\langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \left(\langle \phi_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \tilde{\phi}_j \rangle \right) \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \right] \\
 &= \tilde{E}_c + E_c^1 - \tilde{E}_c^1,
 \end{aligned}$$

avec

$$\tilde{E}_c = \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \frac{-\nabla^2}{2} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle, \tag{III.138}$$

$$E_c^1 = \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{i,j} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle, \tag{III.139}$$

$$\tilde{E}_c^1 = \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{i,j} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle. \tag{III.140}$$

Pour évaluer l'énergie d'échange-corrélation en se basant sur la relation III.126, on utilise l'approximation suivante [31] :

$$\epsilon_{xc} [\tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r})] = \epsilon_{xc} [\tilde{n}(\mathbf{r})] + \epsilon_{xc} [n^1(\mathbf{r})] - \epsilon_{xc} [\tilde{n}^1(\mathbf{r})], \tag{III.141}$$

et on calcule la valeur moyenne de $n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ dans l'espace PAW en utilisant III.126 :

$$E_{xc} = \tilde{E}_{xc} + E_{xc}^1 - \tilde{E}_{xc}^1, \tag{III.142}$$

$$\begin{aligned}
 \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] &= \int_V d\mathbf{r} \tilde{n}(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] + \int_{aug} d\mathbf{r} n^1(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n^1(\mathbf{r})] \\
 &- \int_{aug} d\mathbf{r} \tilde{n}^1(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\tilde{n}^1(\mathbf{r})].
 \end{aligned} \tag{III.143}$$

III.7 Méthode des ondes planes augmentées par projection

Contrairement à la première contribution de l'énergie d'échange-corrélation qui s'intègre sur tout l'espace, les deux dernières contributions sont limitées uniquement aux sphères d'augmentation. La décomposition de l'énergie de Hartree en trois termes dans l'espace PAW est différente de celle de l'énergie cinétique ou de l'échange-corrélation, car il existe une interaction entre la densité de charge de la région d'augmentation et celle de la région interstitielle. Par conséquent, pour transformer l'énergie de Hartree dans l'espace pseudo, on introduit une densité de charge développée sur tous les sites atomiques, et donc localisée dans la région d'augmentation.

$$\hat{n} = \sum_{\mathbf{R}} \hat{n}_{\mathbf{R}}. \quad (\text{III.144})$$

Cette densité de charge est appelée densité de charge de compensation qui permet d'annuler toute interaction Coulombienne entre la densité de charge de la région d'augmentation et de la région interstitielle dans les sphères d'augmentation. La densité de charge de compensation est basée sur des fonctions gaussiennes :

$$\hat{n}_{\mathbf{R}} = \sum g_{\mathbf{R},L} Q_{\mathbf{R},L}, \quad (\text{III.145})$$

où $L = \{l, m\}$, et la fonction gaussienne définie pour chaque site R_i

$$g_{\mathbf{R},L} = C_l |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2 Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{-\left[\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}{r_c}\right]^2}, \quad (\text{III.146})$$

C_l est un coefficient de normalisation donné par :

$$C_l = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{l}{(2l+1)} (2r_c)^{2l+3}, \quad (\text{III.147})$$

et où r_c est la largeur à mi-hauteur.

Q_{RL} représente les moments multipolaires de la densité de charge localisée sur le site R , $(n^1 + n^Z - \tilde{n}^1)$ dans la région d'augmentation.

$$Q_{\mathbf{R}L} = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^l \left[n^1(\mathbf{r}) + n^Z(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}) \right] Y_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}). \quad (\text{III.148})$$

Afin de décomposer le terme de Hartree en trois termes, on commence par le développement de la densité de charge totale $(n + n^Z)$ en utilisant la densité de charge de compensation \hat{n} définie

dans la zone d'augmentation et la relation III.131.

$$\begin{aligned}
 (n + n^Z) (n + n^Z) &= (\tilde{n} + n^1 - \tilde{n}^1 + n^Z)^2 \\
 &= ((\tilde{n} + \hat{n}) + (n^1 + n^Z) - (\tilde{n}^1 + \hat{n}))^2 \\
 &= (\tilde{n} + \hat{n})^2 + (n^1 + n^Z)^2 - (\tilde{n}^1 + \hat{n})^2 \\
 &\quad + 2 \left[(\tilde{n}^1 + \hat{n})^2 + (\tilde{n} + \hat{n}) (n^1 + n^Z) \right] \\
 &\quad - 2 \left[(\tilde{n} + \hat{n}) (\tilde{n}^1 + \hat{n}) + (n^1 + n^Z) (\tilde{n}^1 + \hat{n}) \right] \\
 &= (\tilde{n} + \hat{n})^2 + (n^1 + n^Z)^2 - (\tilde{n}^1 + \hat{n})^2 \\
 &\quad + 2 (n^1 + n^Z - \tilde{n}^1 - \hat{n}) (\tilde{n} - \tilde{n}^1).
 \end{aligned} \tag{III.149}$$

Le dernier terme de la dernière équation (III.149) est nul, car dans la région d'augmentation $\tilde{n} = \tilde{n}^1$ et dans la région interstitielle $n^1 = \tilde{n}^1, n^Z = 0$ et $\hat{n} = 0$. Par conséquent, $(n + n^Z)(n + n^Z)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$(n + n^Z) (n + n^Z) = (\tilde{n} + \hat{n})^2 + (n^1 + n^Z)^2 - (\tilde{n}^1 + \hat{n})^2, \tag{III.150}$$

où chaque contribution contient un terme qui dépend de \mathbf{r} et un autre dépendant de \mathbf{r}' . Finalement, l'énergie de Hartree dans le formalisme PAW s'écrit sous la forme suivante :

$$E_H = \tilde{E}_H + E_H^1 - \tilde{E}_H^1, \tag{III.151}$$

avec

$$\tilde{E}_H = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(\tilde{n} + \hat{n}) (\tilde{n} + \hat{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \tag{III.152}$$

$$E_H^1 = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(n^1 + n^Z) (n^1 + n^Z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \tag{III.153}$$

$$\tilde{E}_H^1 = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(\tilde{n}^1 + \hat{n}) (\tilde{n}^1 + \hat{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{III.154}$$

Par conséquent, nous pouvons déterminer la formulation de l'énergie totale :

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1, \tag{III.155}$$

III.7 Méthode des ondes planes augmentées par projection

avec

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \frac{-\nabla^2}{2} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} \tilde{n}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc} [\tilde{n}(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (\text{III.156})$$

$$\begin{aligned} E^1 &= \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{i,j} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(n^1 + n^Z)(n^1 + n^Z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc} [n^1(\mathbf{r})] n^1(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{III.157})$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}^1 &= \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{i,j} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(\tilde{n}^1 + \hat{n})(\tilde{n}^1 + \hat{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc} [\tilde{n}^1(\mathbf{r})] \tilde{n}^1(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{III.158})$$

7.2.3 Opérateur Hamiltonien effectif

Dans la représentation réelle, l'énergie totale est la valeur moyenne d'un hamiltonien effectif H :

$$E = \langle H \rangle = \langle T + V \rangle. \quad (\text{III.159})$$

L'hamiltonien est également défini par la dérivée de l'énergie totale par rapport à l'opérateur densité. Pour cela, nous introduisons l'opérateur densité ρ :

$$\rho = \sum_{n,\mathbf{k}} |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle f_{n,\mathbf{k}} \langle \psi_{n,\mathbf{k}}|. \quad (\text{III.160})$$

L'énergie totale E s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} E &= \langle H \rangle = \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | H | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle \\ &= \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{i,j} f_{n,\mathbf{k}} \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | i \rangle \langle i | H | j \rangle \langle j | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle \\ &= \sum_{i,j} \sum_{n,\mathbf{k}} \langle j | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle f_{n,\mathbf{k}} \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | i \rangle \langle i | H | j \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle j | \rho | i \rangle \langle i | H | j \rangle \\ &= \text{Tr} \{ \rho H \}, \end{aligned} \quad (\text{III.161})$$

d'où

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \text{Tr} \{ \rho H \} = \frac{\delta}{\delta \rho} \text{Tr} \{ \rho (T + V) \} \\
 &= \frac{\delta}{\delta \rho} \text{Tr} \{ \rho T \} + \frac{\delta E_V}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \rho} \\
 &= T + \frac{\delta E_V}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \rho} \tag{III.162} \\
 &= T + |r\rangle \frac{\delta E_V}{\delta n} \langle r| \\
 &= T + V,
 \end{aligned}$$

où

$$E_v = \text{Tr} \rho V. \tag{III.163}$$

En revanche, nous avons besoin de l'opérateur hamiltonien effectif dans le formalisme PAW pour résoudre les équations de Kohn et Sham dans l'espace pseudo, afin de faciliter les calculs. L'opérateur hamiltonien effectif dans la représentation PAW s'écrit sous la forme suivante :

$$\bar{H} = \frac{\delta E}{\delta \tilde{\rho}} = \bar{T} + \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{\rho}} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \tilde{\rho}}, \tag{III.164}$$

avec

$$\tilde{\rho} = \sum_{n,\mathbf{k}} |\tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}\rangle f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}}|. \tag{III.165}$$

Pour trouver l'expression de l'opérateur hamiltonien \bar{H} , on étudie ses contributions terme par terme. On commence par la contribution de l'opérateur énergie cinétique qui est la plus simple à exprimer en se basant sur la relation III.126 :

$$\bar{T} = \frac{-\nabla^2}{2} + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left[\langle \phi_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \tilde{\phi}_j \rangle \right] \langle \tilde{p}_j|. \tag{III.166}$$

L'énergie de Hartree est définie par :

$$E_H = \tilde{E}_H + E_H^1 + \tilde{E}_H^1, \tag{III.167}$$

où les expressions de chaque contribution sont définies dans la partie précédente. Le calcul de la dérivée de l'énergie de Hartree par rapport à la pseudo densité est différent de celui de l'énergie cinétique, parce que le terme de Hartree dépend de la pseudo densité de charge \tilde{n} et de la densité de charge de compensation \hat{n} , qui dépendent de n^1 et \tilde{n}^1 par l'intermédiaire de

III.7 Méthode des ondes planes augmentées par projection

leurs moments multipolaires $Q_{\mathbf{R},L}$.

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{\rho}} &= \frac{\delta \tilde{E}_H}{\delta \tilde{\rho}} + \frac{\delta E_H^1}{\delta \tilde{\rho}} - \frac{\delta \tilde{E}_H^1}{\delta \tilde{\rho}} \\
 &= \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \frac{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})}{\delta \tilde{\rho}} \\
 &\quad + \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta E_H}{\delta n^1(\mathbf{r})} + \sum_{\mathbf{R},L} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{\mathbf{R},L}} \frac{\delta Q_{\mathbf{R},L}}{\delta n^1(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n^1(\mathbf{r})}{\delta \tilde{\rho}} \\
 &\quad + \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})} + \sum_{\mathbf{R},L} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{\mathbf{R},L}} \frac{\delta Q_{\mathbf{R},L}}{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})}{\delta \tilde{\rho}}.
 \end{aligned} \tag{III.168}$$

On rappelle l'équation des moments multipolaires $Q_{\mathbf{R},L}$ donnée par :

$$Q_{\mathbf{R},L} = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^l \left[n^1(\mathbf{r}) + n^Z(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}) \right] Y_l(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}). \tag{III.169}$$

En se basant sur la relation III.152, le premier terme de l'opérateur énergie de Hartree s'exprime comme suit :

$$\begin{aligned}
 \tilde{V}_H(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_H}{\delta \tilde{\rho}} = \frac{\delta \tilde{E}_H}{\delta \tilde{\rho}(\mathbf{r})} = \frac{\delta \tilde{E}_H}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \\
 &= \int d\mathbf{r}' \frac{[\tilde{n}'(\mathbf{r}') + \hat{n}'(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},
 \end{aligned} \tag{III.170}$$

car,

$$\frac{\delta \tilde{n}}{\delta \tilde{\rho}} = \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} \sum_{n,\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle = \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} [\langle \mathbf{r} | \tilde{\rho} | \mathbf{r} \rangle] = 1. \tag{III.171}$$

Le deuxième terme de l'opérateur énergie Hartree, se décompose à son tour en deux termes qui seront développés comme suit : d'abord, en utilisant l'équation III.153, on détermine :

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta E_H^1}{\delta n^1(\mathbf{r})} &= \frac{\delta}{\delta n^1(\mathbf{r})} \left\{ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[n^1(\mathbf{r}) + n^Z(\mathbf{r})] [n^1(\mathbf{r}') + n^Z(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \\
 &= \int d\mathbf{r}' \frac{[n^1(\mathbf{r}') + n^Z(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.
 \end{aligned} \tag{III.172}$$

Ensuite, en utilisant la relation des moments multipolaires $Q_{\mathbf{R},L}$, le deuxième terme s'écrit

$$\sum_{\mathbf{R},L} \frac{\delta E_H^1}{\delta Q_{\mathbf{R},L}} \frac{\delta Q_{\mathbf{R},L}}{\delta n^1(\mathbf{r})} = \sum_{\mathbf{R},L} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^l Y_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{\delta E_H^1}{\delta Q_{\mathbf{R},L}}. \tag{III.173}$$

Chapitre III. Méthodes théoriques

Il nous reste à développer $\frac{\delta n^1(\mathbf{r})}{\delta \tilde{\rho}}$, pour déterminer l'expression totale de la deuxième contribution de l'opérateur énergie de Hartree :

$$\begin{aligned}
\frac{\delta n^1}{\delta \tilde{\rho}} &= \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{i,j} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\
&= \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} \sum_{i,j} \sum_{m,m'} \langle \tilde{p}_j | m \rangle \langle m | \sum_{n,\mathbf{k}} | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\
&\quad \times f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | m' \rangle \langle m' | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \\
&= \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} \sum_{i,j} \sum_{m,m'} \langle \tilde{p}_j | m \rangle \langle m | \tilde{\rho} | m' \rangle \langle m' | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \\
&= \sum_{i,j} \sum_m \langle m | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | m \rangle \\
&= \text{Tr} \left\{ \sum_{i,j} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \right\}.
\end{aligned} \tag{III.174}$$

La deuxième contribution s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
&\int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta E_H^1}{\delta n^1} + \sum_{\mathbf{R},L} \frac{\delta E_H^1}{\delta Q_{\mathbf{R},L}} \frac{\delta Q_{\mathbf{R},L}}{\delta n^1} \right] \frac{\delta n^1}{\delta \tilde{\rho}} \\
&= \int d\mathbf{r} \left[\int d\mathbf{r}' \frac{[n^1(\mathbf{r}') + n^Z(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{\mathbf{R},L} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^L Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{\delta E_H^1}{\delta Q_{\mathbf{R},L}} \right] \\
&\quad \times \text{Tr} \left\{ \sum_{i,j} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \right\} \\
&= \int d\mathbf{r} V_H^1(\mathbf{r}) \text{Tr} \left\{ \sum_{i,j} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \right\} \\
&= \int d\mathbf{r} \text{Tr} \left\{ \sum_{i,j} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle V_H^1(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \right\} \\
&= \sum_{i,j} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle V_H^1 \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j |.
\end{aligned} \tag{III.175}$$

III.7 Méthode des ondes planes augmentées par projection

Nous étudions maintenant la dernière contribution de l'opérateur énergie de Hartree qui contient aussi trois termes, donnés par :

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})} + \sum_{\mathbf{R},L} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{\mathbf{R},L}} \frac{\delta Q_{\mathbf{R},L}}{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})}{\delta \tilde{\rho}} \\ & = \int d\mathbf{r} \left[-\frac{\delta \tilde{E}_H^1}{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})} + \sum_{\mathbf{R},L} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{\mathbf{R},L}} \frac{\delta Q_{\mathbf{R},L}}{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})}{\delta \tilde{\rho}}. \end{aligned} \quad (\text{III.176})$$

On commence par l'évaluation de premier terme de cette dernière contribution de l'opérateur énergie de Hartree en se basant sur la relation III.154, on trouve :

$$\frac{\delta \tilde{E}_H^1}{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{[\tilde{n}^1(\mathbf{r}') + \hat{n}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{III.177})$$

Et en se basant sur la relation III.169, on détermine la formulation de second terme de l'équation III.176 :

$$\sum_{\mathbf{R},L} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{\mathbf{R},L}} \frac{\delta Q_{\mathbf{R},L}}{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})} = - \sum_{\mathbf{R},L} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^L Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{\delta E_H}{\delta Q_{\mathbf{R},L}}. \quad (\text{III.178})$$

Afin de déterminer la forme finale de la dernière contribution de l'opérateur énergie de Hartree, on exprime le terme suivant $\frac{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})}{\delta \tilde{\rho}}$ en utilisant III.134 :

$$\begin{aligned} \frac{\delta \tilde{n}^1(\mathbf{r})}{\delta \tilde{\rho}} & = \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}} \sum_{n,\mathbf{k}} \sum_{i,j} f_{n,\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n,\mathbf{k}} \rangle \\ & = \text{Tr} \left\{ \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \right\}. \end{aligned} \quad (\text{III.179})$$

Finalement, la dernière contribution de l'opérateur énergie de Hartree s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 & \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta E_H}{\delta \tilde{n}^1} + \sum_{\mathbf{R},L} \frac{\delta E_H}{\delta Q_{\mathbf{R},L}} \frac{\delta Q_{\mathbf{R},L}}{\delta \tilde{n}^1} \right] \frac{\delta \tilde{n}^1}{\delta \tilde{\rho}} \\
 &= \int d\mathbf{r} \left\{ - \int d\mathbf{r}' \frac{[\tilde{n}^1(\mathbf{r}') + \hat{n}(\mathbf{r})]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_{\mathbf{R},L} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^L Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{\delta E_H}{\delta Q_{\mathbf{R},L}} \right\} \\
 & \times \text{Tr} \left\{ \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j| \right\} \tag{III.180} \\
 &= \int d\mathbf{r} (-\tilde{V}_H^1) \text{Tr} \{ |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j| \} \\
 &= \int d\mathbf{r} \text{Tr} \{ |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle (-\tilde{V}_H^1(\mathbf{r})) \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j| \} \\
 &= \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle (-\tilde{V}_H^1) \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j|.
 \end{aligned}$$

Enfin, l'expression de l'opérateur énergie de Hartree qui contribue à l'hamiltonien effectif en PAW s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 \bar{V}_H &= \tilde{V}_H + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle V_H^1 \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j| \\
 & \quad + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | - \tilde{V}_H^1 | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j|, \tag{III.181}
 \end{aligned}$$

où

$$\tilde{V}_H = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[\tilde{n}(\mathbf{r}') + \hat{n}'(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \tag{III.182}$$

$$V_H^1 = \int d\mathbf{r}' \frac{[n^1(\mathbf{r}) + n^Z(\mathbf{r})]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{\mathbf{R},L} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^L Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{\delta E_H}{\delta Q_{\mathbf{R},L}}, \tag{III.183}$$

$$\tilde{V}_H^1 = \int d\mathbf{r}' \frac{[\tilde{n}^1(\mathbf{r}') + \hat{n}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{\mathbf{R},L} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^L Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{\delta E_H}{\delta Q_{\mathbf{R},L}}. \tag{III.184}$$

L'opérateur énergie d'échange-corrélation dans le formalisme PAW dépend de $\tilde{\rho}$ par les densités \tilde{n} , n^1 et \tilde{n}^1 , et s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta E_{xc}}{\delta \tilde{\rho}} &= \mu_{xc} [\tilde{n}(\mathbf{r})] \\
 & \quad + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left[\langle \phi_i | \mu_{xc} [n^1(\mathbf{r})] | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \mu_{xc} [\tilde{n}^1(\mathbf{r})] | \tilde{\phi}_j \rangle \right] \langle \tilde{p}_j|, \tag{III.185}
 \end{aligned}$$

III.8 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

où

$$\mu_{xc} [\tilde{n}(\mathbf{r})] = \frac{d}{d\tilde{n}} [\tilde{n}\epsilon_{xc}(\tilde{n})], \quad (\text{III.186})$$

$$\mu_{xc} [n^1(\mathbf{r})] = \frac{d}{dn^1} [n^1\epsilon_{xc}(n^1)], \quad (\text{III.187})$$

$$\mu_{xc} [\tilde{n}^1(\mathbf{r})] = \frac{d}{d\tilde{n}^1} [\tilde{n}^1\epsilon_{xc}(\tilde{n}^1)]. \quad (\text{III.188})$$

Par conséquent, l'opérateur hamiltonien effectif dans le formalisme PAW s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \frac{-\nabla^2}{2} + \tilde{V}_H + \mu_{xc} [\tilde{n}(\mathbf{r})] \\ &+ \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left[\langle \phi_i | \frac{-\nabla^2}{2} + V_H^1 + \mu_{xc} [n^1(\mathbf{r})] | \phi_i \rangle \right. \\ &- \left. \langle \tilde{\phi}_i | \frac{-\nabla^2}{2} + \tilde{V}_H^1 + \mu_{xc} [\tilde{n}^1(\mathbf{r})] | \tilde{\phi}_j \rangle \right] \langle \tilde{p}_j | \\ &= \frac{-\nabla^2}{2} + \tilde{V}_{eff} + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left[\langle \phi_i | \frac{-\nabla^2}{2} + V_{eff}^1 | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \frac{-\nabla^2}{2} + \tilde{V}_{eff}^1 | \tilde{\phi}_j \rangle \right] \langle \tilde{p}_j |, \end{aligned} \quad (\text{III.189})$$

où

$$\tilde{V}_{eff} = \tilde{V}_H + \mu_{xc} [\tilde{n}(\mathbf{r})], \quad (\text{III.190})$$

$$V_{eff}^1 = V_H^1 + \mu_{xc} [n^1(\mathbf{r})], \quad (\text{III.191})$$

$$\tilde{V}_{eff}^1 = \tilde{V}_H^1 + \mu_{xc} [\tilde{n}^1(\mathbf{r})]. \quad (\text{III.192})$$

8 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

Après avoir étudié les expressions de tous les opérateurs physiques de la DFT, nous présentons un schéma récapitulatif de la résolution numérique des équations de Kohn-Sham selon un processus itératif. La figure III.8 montre la résolution des équations de Kohn-Sham dans le code VASP de manière numérique dans l'espace réel et l'espace pseudo. On commence le calcul par une valeur arbitraire de départ de la fonction d'onde $\psi_{n,k}^{(0)}(\mathbf{r})$ en R_I^0 et par conséquent de la densité $n^{(0)}(\mathbf{r})$. Ensuite, on calcule le potentiel effectif de Kohn-Sham. Ce potentiel effectif se détermine à partir de la densité de départ $n^{(0)}(\mathbf{r})$, et correspond aux trois termes dépendant de la densité, des potentiels externes, de Hartree et d'échange-corrélation. Puis, on résout l'équa-

tion de Kohn-Sham à partir de laquelle on détermine la nouvelle fonction d'onde $\psi_{n,k}^{(I)}(\mathbf{r})$. Enfin, on calcule la nouvelle densité électronique et on continue ce traitement d'une manière auto-cohérente jusqu'à la convergence. Notons que pour faciliter le calcul, ces différents opérateurs ont été évalués dans l'espace pseudo puis transformés dans l'espace réel via la transformation linéaire \hat{T} . Pour comparer aux résultats expérimentaux, il faut relaxer le système. La relaxation du système consiste à annuler toutes les forces appliquées sur les atomes. Numériquement, les positions des noyaux à l'instant $t + \Delta t$ se déduisent de celles à l'instant t en utilisant l'algorithme de Verlet [32].

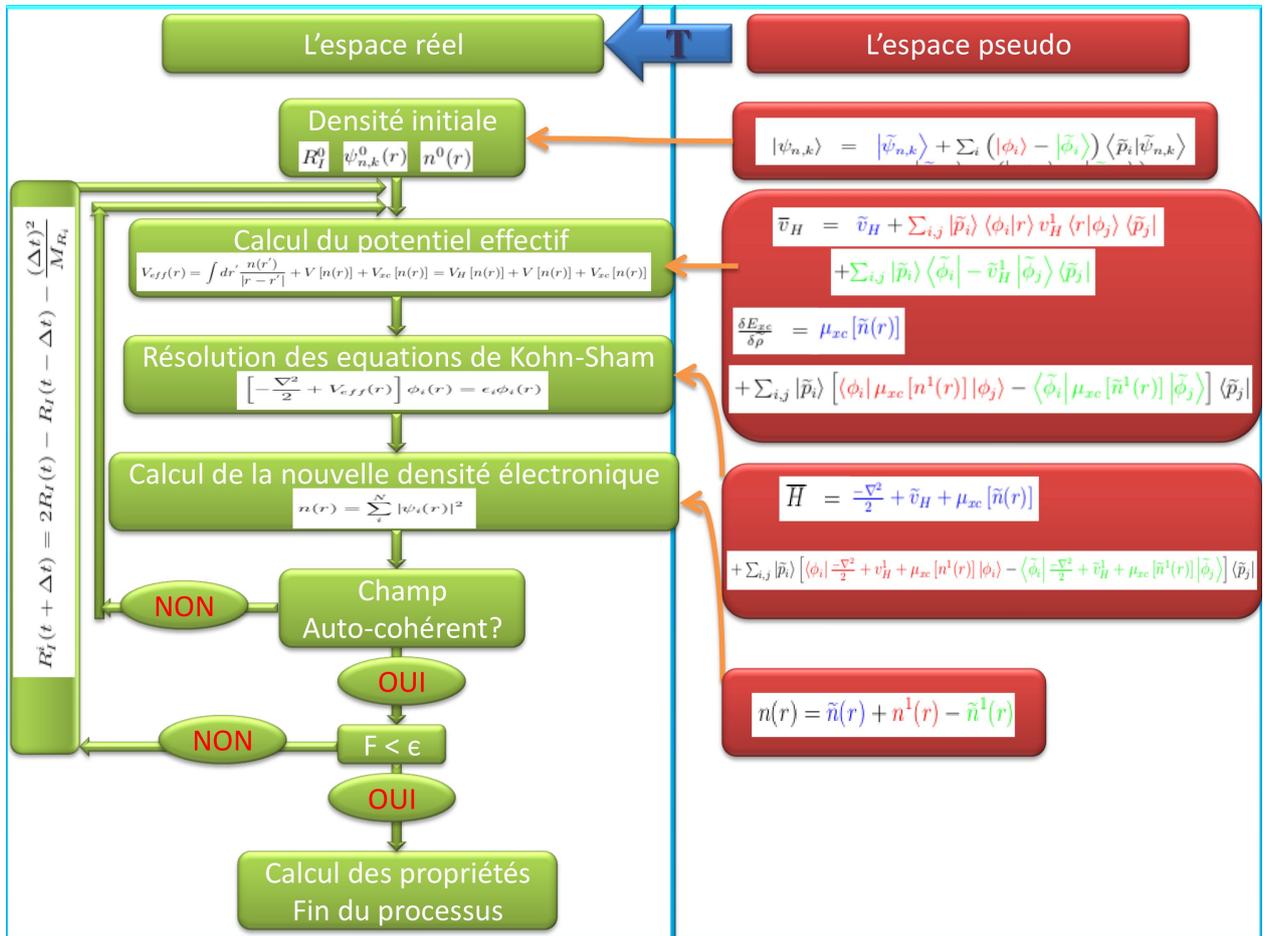


Figure III.8 – Représentation schématique du procédé auto-cohérent de la résolution numérique des équations de Kohn et Sham dans le code VASP.

$$R_I(t + \Delta t) = 2R_I(t) - R_I(t - \Delta t) - \frac{(\Delta t)^2}{M R_i}. \quad (\text{III.193})$$

La fonction d'onde correspondant à cette position s'écrit

$$\psi_i(\mathbf{r}, t + \Delta t) = 2\psi_i(\mathbf{r}, t) - \psi_i(\mathbf{r}, t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{\mu} \left[-H\psi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} \psi_j(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (\text{III.194})$$

On continue le calcul itératif en utilisant les deux boucles, la première boucle détermine l'énergie totale et les forces sur les atomes pour chaque position R_i jusqu'à l'auto-cohérence, et la seconde boucle change les positions R_i jusqu'à que les forces sur les atomes s'annulent. Une fois le calcul convergé, on détermine les différentes propriétés structurales, électroniques et magnétiques du système.

9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn permettent d'exprimer l'énergie totale du système comme une fonctionnelle de la densité n et que les équations de Kohn et Sham ramènent la résolution du système à N électrons interagissant, à celle de N équations couplées représentant un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif. Nous avons ensuite décrit l'énergie d'échange et de corrélation en LDA et GGA et introduit la méthode LDA+U pour prendre en compte les effets de corrélation des électrons localisés. Afin de décrire les interactions faibles de van der Waals, nous avons exposé la méthode de Grimme. Nous avons finalement calculé l'hamiltonien et l'énergie totale dans le formalisme PAW pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

Références bibliographiques

- [1] M. BORN AND R. OPPENHEIMER. *Ann. Phys.* **389**, 457–484 (1927). [45](#)
- [2] D. R. HARTREE. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89–110 (1928). [45](#)
- [3] V. FOCK. *Z. Phys.* **61**, 126 (1930). [46](#)
- [4] J. C. SLATER. *J. Chem. Phys.* **57**, 2389–2396 (1972). [47](#)
- [5] P. HOHENBERG. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964). [47](#), [49](#), [50](#)
- [6] W. KOHN AND L. J. SHAM. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965). [50](#)
- [7] C. O. ALMBLADH AND U. VON BARTH. *Phys. Rev. B* **31**, 3231–3244 (1985). [53](#)
- [8] D. M. CEPERLEY AND B. J. ALDER. *Phys. Rev. Lett* **45**, 566–569 (1980). [54](#)
- [9] J. P. PERDEW AND A. ZUNGER. *Phys. Rev. B* **23**, 5048–5079 (1981). [54](#)
- [10] O. GUNNARSSON AND B. I. LUNDQVIST. *Phys. Rev. B* **13**, 4274–4298 (1976). [55](#)
- [11] J. P. PERDEW, K. BURKE, AND M. ERNZERHOF. *Phys. Rev. Lett* **77**, 3865–3868 (1996). [56](#)
- [12] J. P. PERDEW AND W. YUE. *Phys. Rev. B* **33**, 8800–8802 (1986). [57](#)
- [13] A. D. BECKE. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988). [57](#)
- [14] A. D. BECKE. *J. Chem. Phys.* **107**, 8554–8560 (1997). [57](#)
- [15] H. STOLL, C. M. E. PAVLIDOU, AND H. PREUSS. *Theor. Chim. Acta* **55**, 29–41 (1980). [57](#)
- [16] H. STOLL, E. GOLKA, AND H. PREUSS. *Theor. Chim. Acta* **49**, 143 (1978). [57](#)

Références bibliographiques

- [17] A. D. BECKE. *J. Chem. Phys.* **84**, 4524–4529 (1986). [58](#)
- [18] S. L. DUDAREV, G. A. BOTTON, S. Y. SAVRASOV, C. J. HUMPHREYS, AND A. P. SUTTON. *Phys. Rev. B* **57**, 1505–1509 (1998). [59](#), [60](#), [61](#)
- [19] V. I. ANISIMOV AND O. GUNNARSSON. *Phys. Rev. B* **43**, 7570–7574 (1991). [59](#), [60](#)
- [20] V. I. ANISIMOV, J. ZAAANEN, AND O. K. ANDERSEN. *Phys. Rev. B* **44**, 943–954 (1991). [59](#), [60](#)
- [21] M. COCOCIONI AND S. GIRONCOLLI. *Phys. Rev. L* **71**, 035105 (2005). [60](#)
- [22] O. BENGONE, M. ALOUANI, P. BLOCHL, AND J. HUGEL. *Phys. Rev. B* **62**, 16392–16401 (2000). [xii](#), [63](#)
- [23] J. HAFNER. *J. Comput. Chem.* **29**, 2044–2078 (2008). [64](#)
- [24] M. D. SEGALL, P. J. D. LINDAN, M. J. PROBERT, C. J. PICKARD, P. J. HASNIP, S. J. CLARK, AND M. C. PAYNE. *J. Phys. : Condensed Matter* **14**, 2717 (2002). [64](#)
- [25] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCIA, J. JUNQUERA, P. ORDEJON, AND D. SANCHEZ-PORTAL. *J. Phys. : Condensed Matter* **14**, 2745 (2002). [64](#)
- [26] S. GRIMME. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787–1799 (2006). [64](#), [65](#)
- [27] S. GRIMME. *J. Comput. Chem.* **25**, 1463–1473 (2004). [xii](#), [64](#), [65](#)
- [28] T. BUCKO, J. HAFNER, S. LEBÈGUE, AND J. G. ANGYAN. *J. Phys. Chem. A* **114**, 11814–11824 (2010). [xii](#), [66](#), [67](#)
- [29] M. AMFT, S. LEBÈGUE, O. ERIKSSON, AND N. V. SKORODUMOVA. *J. Phys. : Condensed Matter* **23**, 395001 (2011). [xii](#), [68](#)
- [30] S. JAVAID, S. LEBÈGUE, B. DETLEFS, F. IBRAHIM, F. DJEGHLOUL, M. BOWEN, S. BOUKARI, T. MIYAMACHI, J. ARABSKI, D. SPOR, J. ZEGENHAGEN, W. WULFHEKEL, W. WEBER, E. BEAUREPAIRE, AND M. ALOUANI. *Phys. Rev. B* **87**, 155418 (2013). [xii](#), [68](#), [69](#)
- [31] P. E. BLOCHL. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994). [70](#), [78](#)
- [32] L. VERLET. *Phys. Rev.* **159**, 98–103 (1967). [88](#)

Chapitre IV

Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

1 Introduction

Nous avons vu dans le premier chapitre que le phénomène de transition de spin est un phénomène où l'état de spin peut être changé sous l'effet d'une perturbation externe, telle que, la variation de la température, la pression, la lumière, le champ magnétique ou le champ électrique. Bien que les propriétés électroniques et magnétiques, et notamment la transition HS-BS de la molécule FePhen dans un cristal, aient été étudiées par Lebègue *et al.* [1, 2], à notre connaissance, la transition de spin de la molécule FePhen adsorbée sur une surface métallique n'a pas encore été abordée par des méthodes *ab initio* afin de comprendre les récents résultats obtenus par microscopie à effet tunnel (STM) [3]. Il a été montré par STM [3] que quand la molécule est adsorbée sur une surface de cuivre (001), il apparaît une coexistence entre les deux états HS et BS, en raison de la forte liaison chimique avec le substrat à travers les deux groupes NCS. Lorsque la molécule est adsorbée sur une couche atomique de CuN, les interactions chimiques entre la molécule et le substrat sont plus faibles, ce qui facilite la transition de spin entre les deux états magnétiques [3]. L'adsorption d'une molécule à transition de spin sur une surface paramagnétique est limitée car elle n'exploite pas le magnétisme de la surface. Pour surmonter cette limitation, nous utilisons un substrat ferromagnétique. En général, les propriétés magnétiques des nanostructures jouent un rôle très important dans la conception de dispositifs miniaturisés à base de spins [4]. Il a été montré, par exemple, que Mn-Phtalocyanine (MnPc) est

chemisorbée sur Co(001), conduisant à une interaction d'échange directe dominante entre le site moléculaire Mn et le substrat de cobalt, et faiblement chemisorbée sur la surface de cuivre [5, 6].

Le but de ce travail est de comprendre le mécanisme de transition dans la molécule FePhen adsorbée sur la surface de Cu(001), et de montrer que la couche atomique d'azote sur le cuivre (001) réduit l'énergie d'adsorption molécule-surface et rend la transition de la molécule entre les deux états magnétiques possible sous l'effet d'une perturbation externe [3]. Nous mettrons aussi en évidence l'impact du substrat magnétique sur les propriétés de la molécule et déterminerons la barrière d'énergie entre l'état BS et HS en calculant la trajectoire énergétique minimale entre ces deux états. Nous montrerons la portée de l'interaction magnétique entre la molécule et la surface de cobalt séparées par des couches paramagnétiques de cuivre, et la comparerons au couplage d'échange indirect de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida). Nous terminerons ce chapitre en déterminant l'impact d'adsorption de FePhen sur l'énergie de travail de la surface de cuivre et de cobalt.

2 Détails de calcul

Nos calculs ont été effectués par le code VASP [7] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées par projection PAW [8], fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (avec l'approximation de densité locale polarisée en spin). Pour comprendre le mécanisme de transition de spin de la molécule FePhen adsorbée sur des surfaces métalliques, nous avons utilisé deux types de potentiels d'échange et de corrélation ; l'approximation de gradient généralisé GGA [9] et la méthode GGA+U [10, 11]. L'interaction faible de vdW a été calculée en utilisant l'approximation de Grimme implémentée dans le code VASP [12, 13].

Nous parvenons à une bonne description des propriétés magnétiques de la molécule FePhen en prenant $U = 3$ eV et un paramètre d'échange $J = 0.9$ eV. Pour calculer la trajectoire énergétique minimale (TEM) entre les deux états magnétiques HS et BS, nous avons utilisé la méthode dite 'Nudged Elastic Band' (NEB) [14]. Grâce à cette méthode, plusieurs points de transition possibles (images) sont initialement interpolés entre l'état initial et l'état final. Puis, une force élastique est ajoutée entre les images voisines afin de maintenir des intervalles similaires entre elles (voir Annexe 2). Les calculs convergent quand la trajectoire énergétique minimale est trouvée.

Dans tous nos calculs, nous utilisons une super-cellule périodique séparée par une région vide de 3 nm. Le grand nombre d'atomes par super-cellule, et la limitation en temps de calcul nous restreignent à utiliser uniquement le point Γ de la zone de Brillouin pour calculer la structure électronique. Pour le calcul du niveau de Fermi, nous utilisons la méthode d'intégration gaussienne [15] avec une largeur à mi-hauteur de 0.1 eV. Afin d'assurer la convergence de nos calculs, une énergie de coupure de 450 eV a été utilisée pour le développement en ondes planes de la fonction de Bloch [8]. La relaxation structurale de la molécule libre et celle adsorbée sur une surface métallique a été effectuée en annulant les forces sur les atomes avec une précision de 10^{-6} Ry/a.u. Pour le calcul de l'état fondamental, nous avons relaxé tous les atomes de la molécule et le premier plan de substrat en gardant les autres plans fixes.

3 Propriétés structurales

3.1 Molécule FePhen

La molécule FePhen est composée de 51 atomes : l'atome de fer est entouré par 6 atomes d'azote dans un environnement octaédrique de type FeN_6 , 16 atomes d'hydrogène et 26 atomes de carbone. La molécule contient deux groupes phen de formule chimique $C_{12}H_8N_2$, et deux groupes NCS (azote, carbone et soufre). Cette molécule présente deux configurations, HS (voir fig.IV.1a) et BS (voir fig.IV.1b), dont la différence majeure apparaît dans l'environnement octaédrique du fer. En comparant qualitativement les deux géométries, nous remarquons que les longueurs de liaison Fe-N dans la configuration HS sont plus grandes que celles dans la configuration BS. Nous observons clairement une déformation et distorsion de deux groupes phen dans l'état BS par rapport à l'état HS. La distance soufre-soufre varie de 7.5 Å dans l'état HS à 6.8 Å dans l'état BS. Nous décrirons, plus loin, quantitativement la différence dans les longueurs et les angles de liaison entre les deux configurations.

3.2 Optimisation des positions d'adsorption du FePhen

Après avoir trouvé les configurations les plus stables de la molécule en HS et en BS, nous avons déposé la molécule sur un substrat métallique non-magnétique de cuivre ou d'or. Le substrat est décrit par trois plans. La super-cellule de chaque plan contient 36 atomes. Nous avons également étudié la molécule adsorbée sur la surface CuN. Le substrat est composé d'une couche d'azote déposée sur trois plans de cuivre. Nous avons utilisé 159 atomes dans la super-cellule pour décrire FePhen/Cu(001) ou FePhen/Au(001) et 195 atomes pour FePhen/CuN(001).

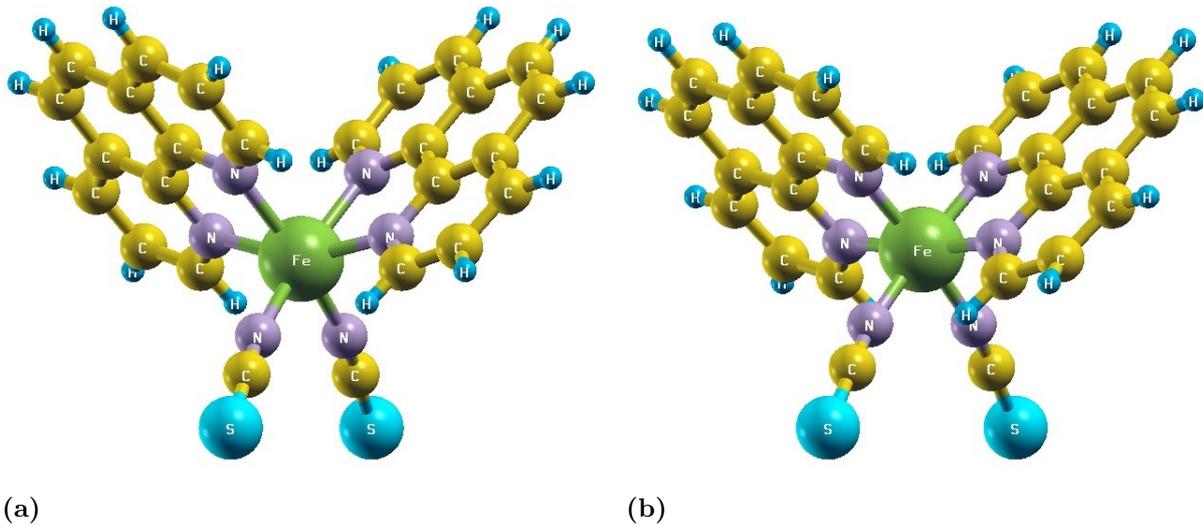


Figure IV.1 – Structure géométrique de la molécule FePhen en état HS (figure à gauche IV.1a) et en état BS (figure à droite IV.1b). L'atome central de la molécule FePhen, Fe (vert) est entouré par six atomes d'azote (mauve) dans un environnement octaédrique. Le groupe phen contient 22 atomes, carbone (jaune), hydrogène (bleu) et azote (mauve). Le groupe NCS contient trois atomes : carbone (jaune), soufre (bleu clair) et azote (mauve).

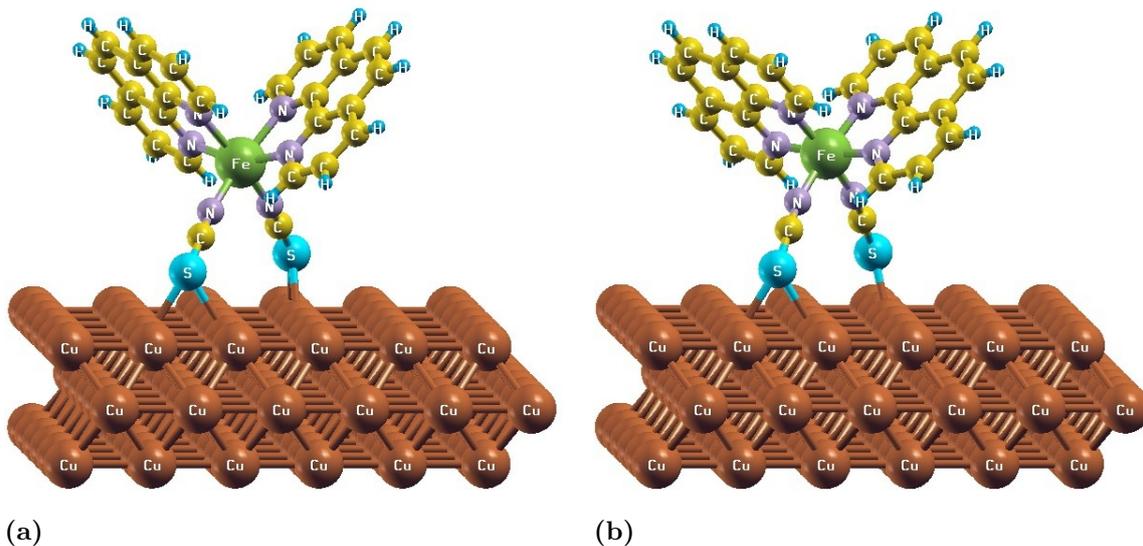


Figure IV.2 – Adsorption de la molécule FePhen sur la surface de cuivre suivant la direction cristallographique (001) pour les deux configurations HS (figure à gauche IV.2a) et BS (figure à droite IV.2b). Les atomes de soufre sont en position "bridge" dans les deux configurations.

Nous avons d'abord étudié le substrat pour vérifier ses propriétés électroniques suivant la direction (001). Nous avons ensuite optimisé la position de la molécule sur la surface et montré que l'adsorption de la molécule en position "bridge" est énergétiquement plus stable

que la position centre ou "top". La molécule FePhen adsorbée sur la surface de cuivre (001) est représentée dans la figure IV.2a en état HS et dans la figure IV.2b en état BS. Les deux groupes de phen pointent vers le haut, tandis que les deux groupes NCS pointent vers la surface Cu(001). Les atomes de soufre sont en positions "bridge" dans les deux états magnétiques. Néanmoins, dans l'état BS, en raison de la réduction de la distance à 6.8 Å (voir fig.IV.2a) entre les deux atomes de soufre, l'un de ces atomes est en position "bridge", et le deuxième est plus proche d'un des deux atomes de cuivre. Dans l'état HS, l'augmentation de la distance à 7.5 Å entre les deux atomes de soufre, est accompagnée d'une augmentation de 90.2 degrés à 95.1 degrés, des angles entre les deux groupes N-C-S. Les propriétés magnétiques de l'atome de fer entouré de six atomes d'azote, dont quatre appartenant aux deux groupes de phen et deux aux deux groupes N-C-S, sont fortement affectées. Le cuivre et le cobalt ont pratiquement le même paramètre de maille de 3.6 Å et 3.55 Å, respectivement, alors que l'or a un paramètre plus grand (4.05 Å). En effet, lorsque la molécule est adsorbée sur la surface de l'or, les deux atomes de soufre sont en position "bridge" dans l'état BS, alors que dans l'état HS, un des atomes de soufre est en position "bridge" et le deuxième est plus proche d'un atome d'or.

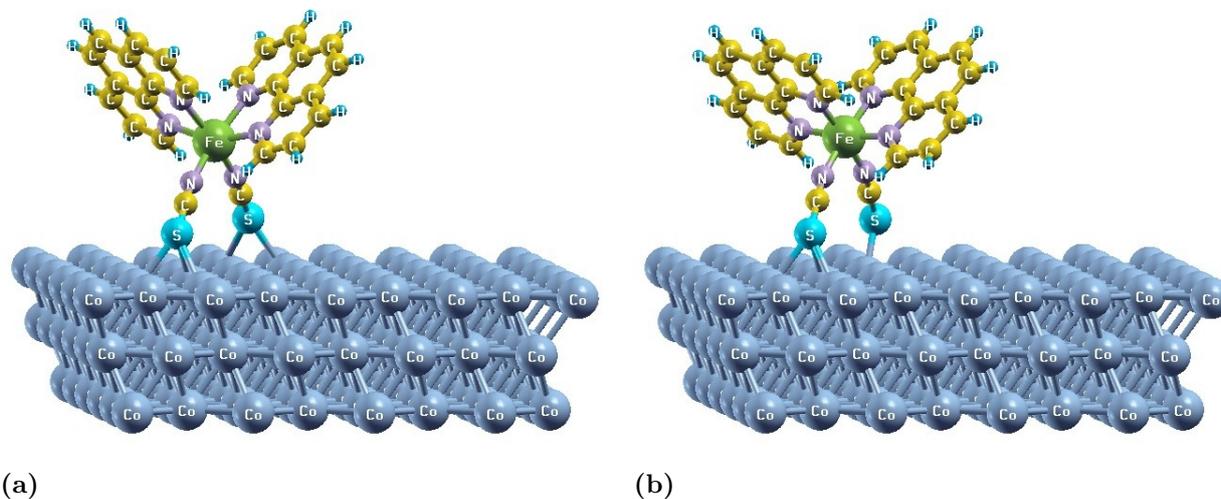


Figure IV.3 – Adsorption de la molécule FePhen sur la surface de cobalt suivant la direction cristallographique (111) pour les deux configurations HS (fig. IV.3a) et BS (fig. IV.3b). Les atomes de soufre sont en position centre dans les deux configurations.

Nous avons également étudié la molécule sur un substrat magnétique de cobalt suivant deux directions cristallographiques (001) et (111). Pour la direction (001), l'adsorption de la molécule est similaire à celle sur cuivre. Pour la direction (111), le substrat est décrit par trois plans, chacun contenant 48 atomes. La position centre de l'atome de soufre stabilise la molécule adsorbée sur une surface métallique suivant la direction (111). Les figures IV.3a et IV.3b montrent

Chapitre IV. Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

l'adsorption de la molécule FePhen sur Co(111) en état HS et BS, respectivement, où les atomes de soufre sont en position centre.

Afin de calculer le couplage magnétique entre la molécule et la surface de Co(001) en fonction du nombre de couches intermédiaires de Cu(001), nous avons étudié cinq systèmes de type FePhen/Cu[n]/Co[3], où n varie de zéro à quatre. Le substrat est décrit par n plans de cuivre déposés sur trois plans de cobalt.

3.3 Optimisation de la distance molécule substrat

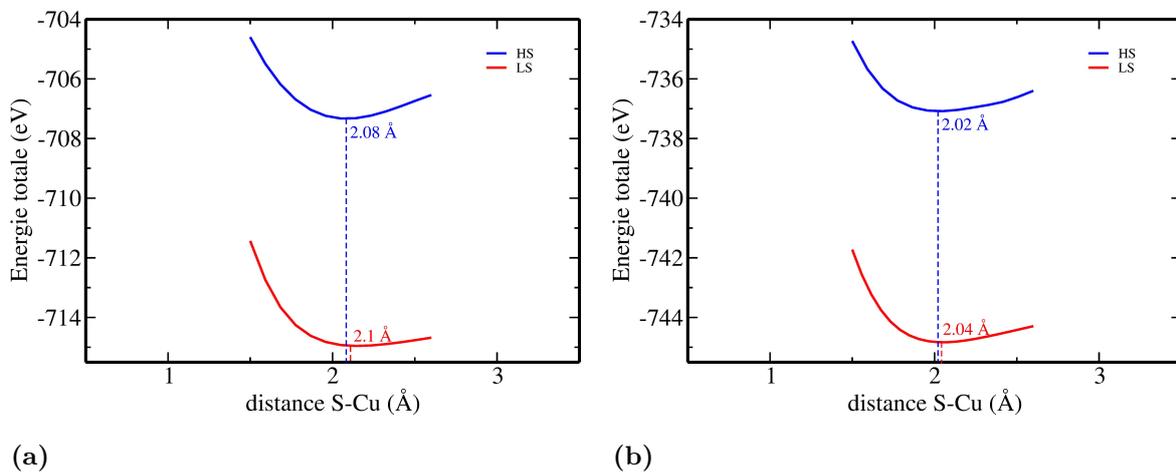


Figure IV.4 – Minimisation de l'énergie totale de FePhen/Cu(001) en fonction de la distance molécule-substrat pour les deux configurations, HS (courbe en bleu) et BS (courbe en rouge) en utilisant l'approximation GGA (fig.IV.4a) et GGA+vdW (fig.IV.4b). La distance soufre-substrat varie de 1.5 Å à 2.7 Å. GGA (fig.IV.4a) produit une distance d'équilibre de 2.08 Å pour l'état HS et 2.1 Å pour l'état BS et en GGA+vdW (fig.IV.4b), ces distances deviennent 2.02 Å et 2.04 Å, respectivement.

Après avoir trouvé la position la plus stable de la molécule sur chaque surface, nous avons optimisé la distance molécule surface par minimisation de l'énergie totale en fonction de la distance soufre surface. Les figures IV.4a et IV.4b montrent la minimisation de l'énergie totale de FePhen/Cu(001) en fonction de la distance soufre-cuivre, en utilisant GGA et GGA+vdW, respectivement. Les calculs de l'énergie totale en GGA et GGA+vdW ont été effectués sans relaxation atomique, ce qui explique la grande différence d'énergie entre les deux états magnétiques HS et BS. En GGA, la distance d'équilibre S-Cu est 2.08 Å en HS et 2.1 Å en BS, alors qu'en GGA+vdW ces distances deviennent respectivement 2.02 Å et 2.04 Å. La molécule établit par conséquent une liaison chimique forte avec le substrat, et les interactions vdW influent faiblement sur la distance d'équilibre.

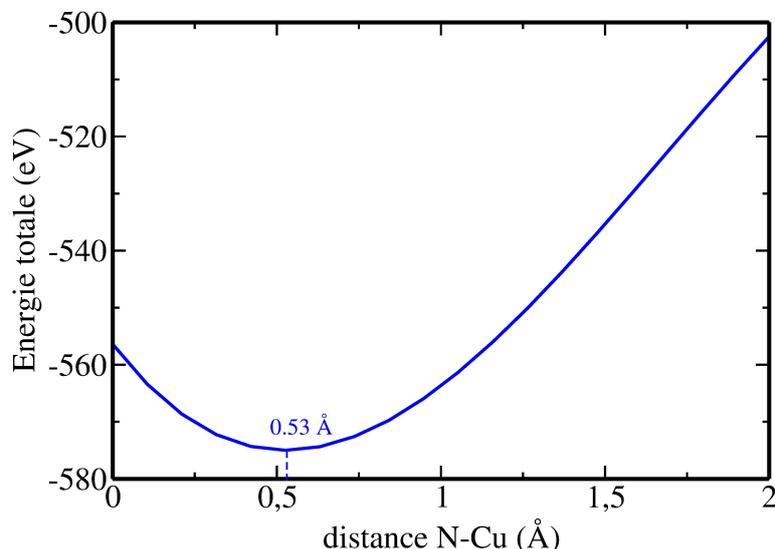


Figure IV.5 – Minimisation de l'énergie totale de N/Cu(001) en fonction de la distance N-Cu en utilisant l'approximation GGA. La distance d'équilibre N-Cu est de 0.53 Å.

Nous avons inséré une couche d'azote entre la molécule et le substrat de cuivre, afin de vérifier les résultats expérimentaux [3]. Nos résultats indiquent que l'addition d'un plan d'azote sur le substrat du cuivre permet de réduire l'interaction chimique entre la molécule et le substrat et ainsi favoriser la transition de la molécule entre l'état HS et l'état BS. Nous avons d'abord optimisé la distance entre le plan d'azote et le substrat, et trouvé une distance d'équilibre entre eux de 0.53 Å (voir fig.V.7). Nous avons ensuite optimisé la distance entre la molécule et le nouveau substrat par minimisation de l'énergie totale en fonction de la distance soufre-azote, en GGA (fig.IV.6a) et en GGA+vdW (fig.IV.6b). En GGA, la distance d'équilibre est de 2.63 Å en HS, et de 2.83 Å en BS, alors qu'en GGA+vdW, ces distances deviennent respectivement 2.56 Å et 2.66 Å. La liaison chimique soufre-azote est par conséquent plus faible que la liaison chimique soufre-cuivre. La différence énergétique entre les états HS et BS est grande, car les calculs ont été effectués sans relaxation atomique. Lorsque la molécule est adsorbée sur Au(001), la distance d'équilibre soufre-or en GGA+vdW est de 2.22 Å dans l'état BS, et de 2.37 Å dans l'état HS.

De la même manière, nous avons optimisé la distance entre la molécule et la surface de cobalt en utilisant l'approximation GGA+vdW. Les distances d'équilibre sont de 1.86 Å en HS et 1.97 Å en BS suivant la direction (001), tandis que suivant la direction (111), ces distances sont légèrement modifiées à 1.83 Å et 2 Å, en état HS et BS, respectivement.

Pour tous les calculs des propriétés électroniques et magnétiques de la molécule adsorbée

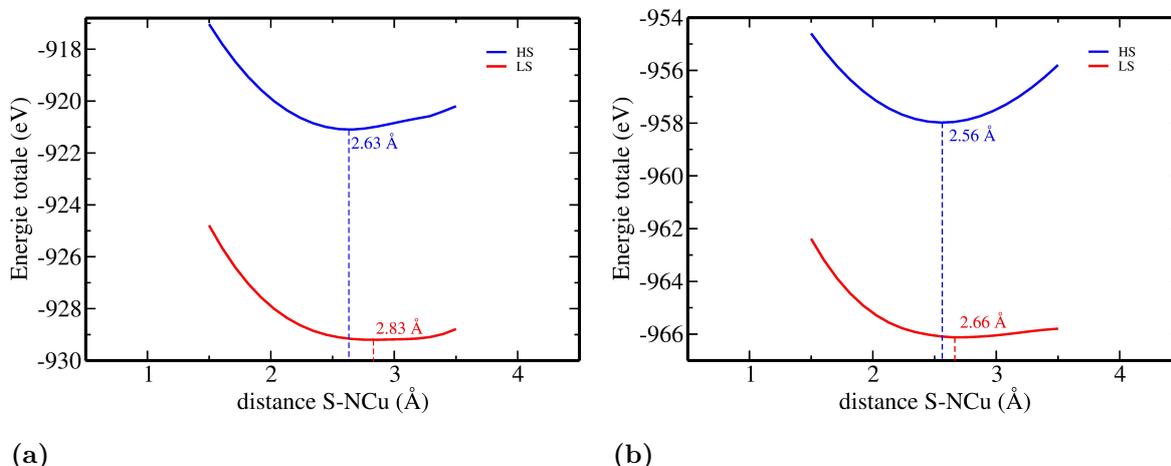


Figure IV.6 – Minimisation de l'énergie totale de FePhen/NCu(001) en fonction de la distance molécule-substrat pour les deux configurations, HS (courbe en bleu) et BS (courbe en rouge) en GGA (fig. IV.6a) et en GGA+vdW (fig. IV.6b). La distance soufre-substrat varie de 1.5 Å à 3.5 Å. GGA (fig. IV.6a) produit une distance d'équilibre de 2.63 Å pour l'état HS et 2.83 Å pour l'état BS et en GGA+vdW (fig. IV.6b), ces distances deviennent 2.56 Å et 2.66 Å, pour l'état HS et BS respectivement.

sur une surface métallique qui suivent, nous avons utilisé la distance d'équilibre trouvée avec GGA+vdW, et nous avons relaxé tous les atomes de la molécule et du premier plan du substrat.

3.4 Longueurs des liaisons Fe-N et angles N-Fe-N

Dans cette partie, nous décrivons quantitativement la différence entre les deux configurations HS et BS pour la molécule libre et adsorbée sur un substrat métallique. Nous avons numéroté tous les atomes de groupe phen et NCS dans la figure IV.7, pour identifier les différentes longueurs et angles de liaison.

Les longueurs et les angles des liaisons calculés en GGA+U+vdW, des deux configurations HS et BS, pour la molécule libre et celle adsorbée sur le substrat Cu(001) ou NCu(001), sont présentés dans les tableaux IV.1 et IV.2, respectivement. Les calculs montrent un accord avec les valeurs expérimentales obtenues par diffraction de rayons X [16]. Ces valeurs sont beaucoup plus proches des valeurs trouvées pour FePhen/Cu(001), ce qui explique la coexistence de deux états magnétiques sur la surface de cuivre. En revanche, les valeurs de la molécule libre ou adsorbée sur NCu(001) sont légèrement différentes de celles de la molécule adsorbée sur Cu(001).

Pour la molécule libre, la valeur moyenne des longueurs de la liaison Fe-N dans le groupe phen est de 2.24 Å pour l'état HS et de 1.98 Å pour l'état BS, tandis que celle du groupe NCS

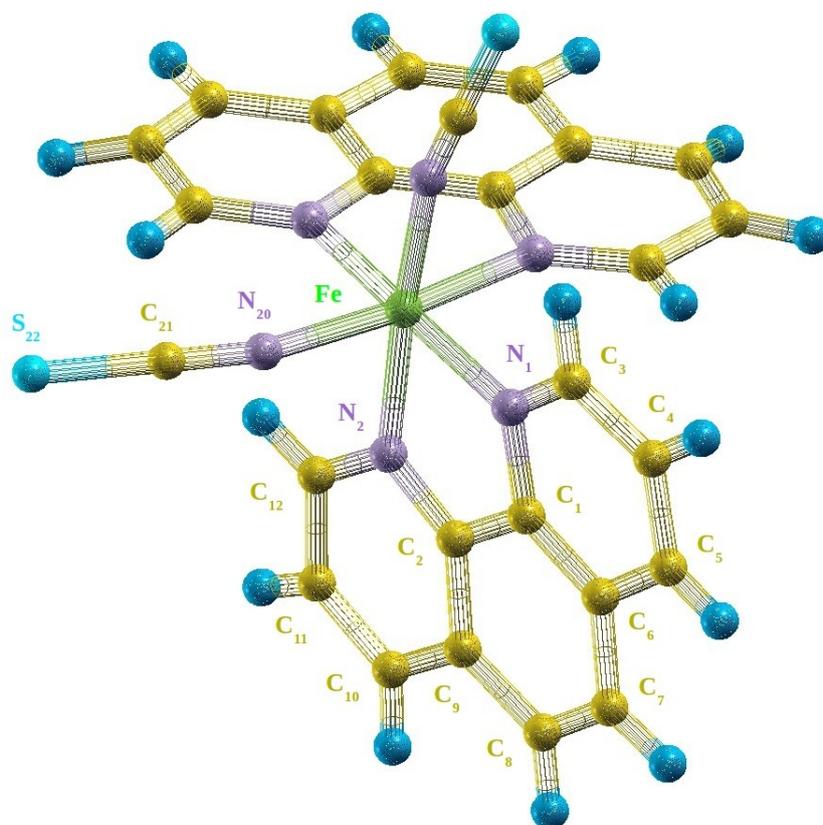


Figure IV.7 – Représentation schématique de la molécule FePhen. Dans le groupe phen, les atomes de carbone sont numérotés de 1 à 12 et les atomes d'azote 1 et 2. Les atomes dans le groupe NCS sont ; S_{22} , C_{21} et N_{20} .

est de 1.99 Å pour l'état HS et 1.91 Å pour l'état BS. Par conséquent, la valeur moyenne de la liaison Fe-N est réduite de 0.26 Å dans le groupe phen et de 0.08 Å dans le groupe NCS lors de transition de la molécule de l'état HS à l'état BS. Pour la molécule adsorbée sur la surface de cuivre, ces valeurs moyennes deviennent 2.21 Å et 1.99 Å, pour le groupe phen, et 2.06 Å, 1.94 Å pour le groupe NCS. Par conséquent, une réduction de 0.22 Å dans le groupe phen et de 0.12 Å dans le groupe NCS. Ces changements de longueurs de liaison ont été accompagnés d'une transition de spin, en bon accord avec l'expérience [16]. Pour FePhen/NCu(001), les valeurs des longueurs de la liaison Fe-N dans les deux groupes phen et NCS, sont quasiment égales à celles trouvées pour la molécule libre pour les deux états de spins. Les angles de liaison de la molécule adsorbée sur NCu(001) sont également très proches de ceux de la molécule libre. Cela nous permet de conclure que lorsque la molécule est adsorbée sur la surface NCu(001), elle devient faiblement liée au substrat (quasiment libre), ce qui facilite la transition de spin.

Pour la molécule adsorbée sur la surface Au(001), la valeur moyenne des longueurs de la

Chapitre IV. Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

	FePhen libre		FePhen/Cu(001)		FePhen/CuN(001)	
	HS	BS	HS	BS	HS	BS
N(1)-Fe	2.219	1.979	2.207	2.002	2.226	1.992
N(2)-Fe	2.261	1.978	2.223	1.983	2.264	1.978
N(20)-Fe	1.986	1.914	2.062	1.936	1.974	1.935
C(1)-N(1)	1.362	1.364	1.363	1.367	1.361	1.365
C(3)-N(1)	1.336	1.350	1.336	1.338	1.335	1.332
C(2)-N(2)	1.357	1.364	1.360	1.366	1.356	1.343
C(12)-N(2)	1.335	1.336	1.331	1.342	1.333	1.304
C(21)-N(20)	1.195	1.189	1.178	1.175	1.193	1.176
C(2)-C(1)	1.435	1.421	1.429	1.419	1.440	1.395
C(6)-C(1)	1.421	1.409	1.420	1.418	1.420	1.389
C(9)-C(2)	1.424	1.416	1.422	1.416	1.421	1.403
C(3)-C(4)	1.406	1.412	1.404	1.406	1.406	1.401
C(4)-C(5)	1.387	1.382	1.383	1.390	1.382	1.375
C(5)-C(6)	1.407	1.415	1.406	1.406	1.411	1.375
C(6)-C(7)	1.432	1.428	1.435	1.432	1.431	1.438
C(7)-C(8)	1.364	1.369	1.362	1.369	1.365	1.360
C(8)-C(9)	1.432	1.433	1.439	1.434	1.431	1.432
C(9)-C(10)	1.408	1.406	1.407	1.407	1.411	1.407
C(10)-C(11)	1.383	1.392	1.384	1.390	1.382	1.375
C(11)-C(12)	1.406	1.406	1.405	1.401	1.403	1.400
S(22)-C(21)	1.608	1.614	1.657	1.666	1.602	1.635

Tableau IV.1 – Longueurs de liaison en Å calculées en GGA+U+vdW pour les deux configurations HS (bleu) et BS (rouge) de la molécule libre et de celle adsorbée sur Cu(001) ou NCu(001).

liaison Fe-N est de 2.23 Å et 1.99 Å pour l'état HS et BS, respectivement dans le groupe phen, tandis que dans le groupe NCS, ces valeurs deviennent 2.00 Å et 1.90 Å, respectivement. Par conséquent, le raccourcissement des longueurs de liaison dû au changement d'état de spin est de l'ordre de 0.24 Å pour le groupe phen et de 0.1 Å pour le groupe NCS. Les longueurs et les angles de liaison pour la molécule adsorbée sur la surface de l'or sont similaires à ceux de la molécule adsorbée sur la surface de cuivre.

Dans le groupe phen, nous n'observons aucun changement notable dans les longueurs de liaison C-C ou N-C ainsi que dans les angles de liaison C-C-C, C-C-N ou C-N-C. Le groupe phen est planaire et reste inchangé lors de la transition de spin, en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les différentes longueurs de liaison ainsi que l'angle S(22)-C(21)-N(20) restent inchangés

IV.3 Propriétés structurales

	FePhen libre		FePhen/Cu(001)		FePhen/CuN(001)	
	HS	BS	HS	BS	HS	BS
N(2)-Fe-N(1)	73.85	82.76	74.97	82.76	74.00	82.40
N(20)-Fe-N(1)	107.52	94.81	106.05	94.89	106.41	94.89
N(20)-Fe-N(2)	88.86	88.27	88.90	90.23	89.45	89.02
C(1)-N(1)-Fe	116.18	112.61	114.95	111.72	115.79	112.60
C(3)-N(1)-Fe	125.71	129.97	126.90	130.24	125.72	130.19
C(3)-N(1)-C(1)	118.09	117.28	118.12	117.85	118.47	117.03
C(2)-N(2)-Fe	114.92	112.54	114.51	112.58	114.80	111.14
C(12)-N(2)-Fe	127.03	129.58	127.36	129.45	126.98	127.92
C(12)-N(2)-C(2)	118.03	117.85	118.04	117.88	118.21	120.55
C(21)-N(20)-Fe	166.14	163.17	167.40	166.05	163.85	164.49
C(2)-C(1)-N(1)	117.45	115.85	117.70	116.55	117.79	113.99
C(6)-C(1)-N(1)	122.89	124.39	122.94	123.10	122.55	121.87
C(6)-C(1)-C(2)	119.64	119.74	119.34	120.34	119.65	123.93
C(1)-C(2)-N(2)	117.57	116.08	117.74	116.26	117.58	119.43
C(9)-C(2)-N(2)	122.88	123.43	122.75	123.34	122.80	121.84
C(9)-C(2)-C(1)	119.54	120.48	119.49	120.38	119.60	118.55
C(5)-C(6)-C(1)	117.51	116.93	117.34	117.63	117.50	120.80
C(7)-C(6)-C(1)	119.41	119.43	120.03	118.46	119.18	116.46
C(7)-C(6)-C(5)	123.07	123.60	122.61	123.89	123.31	122.53
C(4)-C(5)-C(6)	119.22	119.10	119.35	118.99	119.40	117.04
C(5)-C(4)-C(3)	119.37	120.14	119.55	119.62	119.23	120.19
C(4)-C(3)-N(1)	122.88	122.11	122.65	122.78	122.83	122.84
C(8)-C(7)-C(6)	121.00	120.67	120.77	121.12	121.22	120.87
C(9)-C(8)-C(7)	121.02	121.12	120.40	121.21	121.03	121.35
C(8)-C(9)-C(2)	119.36	118.46	119.92	118.41	119.29	118.64
C(10)-C(9)-C(2)	117.44	117.25	117.73	117.25	117.37	117.33
C(11)-C(10)-C(9)	119.24	119.22	118.86	119.18	119.28	118.67
C(12)-C(11)-C(10)	119.22	119.47	119.47	119.82	119.16	120.10
C(11)-C(12)-N(2)	123.11	122.71	123.04	122.42	123.10	120.94
S(22)-C(21)-N(20)	179.11	179.22	172.80	170.22	178.28	179.56

Tableau IV.2 – Angles de liaison en degré calculés en GGA+U+vdW pour les deux configurations HS (bleu) et BS (rouge) de la molécule libre et de celle adsorbée sur Cu(001) ou NCu(001).

pour les deux configurations HS et BS. Pour la molécule libre, cet angle est de 179.11° pour l'état HS et de 179.22° pour l'état BS, en bon accord avec l'expérience [16].

Les longueurs et angles de liaison de la molécule adsorbée sur la surface Co(111), Co(001) sont présentés respectivement en Å et en degré, dans les tableaux IV.3 et IV.4. Lorsque la molécule FePhen est adsorbée sur la surface Co(111), la valeur moyenne des longueurs de la

Chapitre IV. Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

	FePhen/Co(111)		FePhen/Co(001)	
	HS	BS	HS	BS
N(1)-Fe	2.231	2.003	2.202	2.007
N(2)-Fe	2.253	1.992	2.230	2.013
N(20)-Fe	2.104	1.945	2.043	1.929
C(1)-N(1)	1.364	1.370	1.370	1.375
C(3)-N(1)	1.335	1.340	1.342	1.337
C(2)-N(2)	1.361	1.368	1.361	1.372
C(12)-N(2)	1.336	1.338	1.334	1.342
C(21)-N(20)	1.184	1.183	1.186	1.174
C(2)-C(1)	1.437	1.419	1.431	1.419
C(6)-C(1)	1.420	1.418	1.421	1.415
C(9)-C(2)	1.423	1.417	1.424	1.418
C(3)-C(4)	1.405	1.405	1.400	1.409
C(4)-C(5)	1.381	1.384	1.387	1.382
C(5)-C(6)	1.412	1.408	1.409	1.409
C(6)-C(7)	1.431	1.433	1.432	1.435
C(7)-C(8)	1.364	1.367	1.363	1.369
C(8)-C(9)	1.429	1.433	1.429	1.434
C(9)-C(10)	1.409	1.409	1.404	1.407
C(10)-C(11)	1.387	1.389	1.389	1.394
C(11)-C(12)	1.401	1.401	1.400	1.397
S(22)-C(21)	1.701	1.699	1.661	1.690

Tableau IV.3 – Longueurs de liaison en Å calculées en GGA+U+vdW des deux configurations HS (bleu) et BS (rouge) de FePhen/Co(111) et FePhen/Co(001).

liaison Fe-N dans le groupe phen est de 2.24 Å dans l'état HS et de 1.99 Å dans l'état BS, tandis que celle du groupe NCS est respectivement de 2.10 Å et de 1.94 Å. Nous constatons ainsi un raccourcissement moyen des longueurs de liaison de 0.24 Å pour Fe-N(phen) et 0.16 Å pour Fe-N(CS).

Pour FePhen/Co(001), la valeur moyenne des longueurs de la liaison Fe-N est de 2.21 Å et de 1.99 Å, respectivement pour l'état HS et BS dans le groupe phen, tandis que celle du groupe NCS, est respectivement de 2.04 Å et de 1.93 Å. Nous avons par conséquent un raccourcissement moyen de 0.2 Å pour Fe-N(phen) et de 0.1 Å pour Fe-N(CS).

Nous déduisons que les valeurs des longueurs et des angles de liaison de la molécule adsorbée sur la surface de Co(111) sont très similaires à celles trouvées pour la molécule adsorbée sur la surface de NCu(001). Le substrat de cobalt influe fortement sur les propriétés structurales

IV.3 Propriétés structurales

	FePhen/Co(111)		FePhen/Co(001)	
	HS	BS	HS	BS
N(2)-Fe-N(1)	74.21	82.15	75.08	81.55
N(20)-Fe-N(1)	106.41	96.15	106.81	97.06
N(20)-Fe-N(2)	89.61	89.71	90.30	89.38
C(1)-N(1)-Fe	115.48	112.44	114.94	113.18
C(3)-N(1)-Fe	126.55	129.99	127.35	129.64
C(3)-N(1)-C(1)	117.95	117.36	117.64	116.99
C(2)-N(2)-Fe	114.79	112.98	114.43	112.95
C(12)-N(2)-Fe	127.37	129.40	127.15	129.67
C(12)-N(2)-C(2)	117.80	117.59	118.36	117.33
C(21)-N(20)-Fe	169.68	169.88	169.31	174.03
C(2)-C(1)-N(1)	117.65	116.23	117.81	115.87
C(6)-C(1)-N(1)	122.63	123.36	122.68	123.61
C(6)-C(1)-C(2)	119.70	120.40	119.50	120.50
C(1)-C(2)-N(2)	117.79	116.02	117.59	116.22
C(9)-C(2)-N(2)	122.89	123.36	122.37	123.46
C(9)-C(2)-C(1)	119.30	120.59	120.03	120.30
C(5)-C(6)-C(1)	117.68	117.57	117.79	117.43
C(7)-C(6)-C(1)	119.41	118.13	119.13	118.44
C(7)-C(6)-C(5)	122.89	124.29	123.07	124.11
C(4)-C(5)-C(6)	119.22	118.82	119.18	119.05
C(5)-C(4)-C(3)	119.17	119.99	119.29	119.72
C(4)-C(3)-N(1)	123.31	122.86	123.38	123.17
C(8)-C(7)-C(6)	120.98	121.40	121.32	121.11
C(9)-C(8)-C(7)	121.04	121.31	120.97	121.16
C(8)-C(9)-C(2)	119.54	118.08	119.03	118.42
C(10)-C(9)-C(2)	117.61	117.40	117.63	117.37
C(11)-C(10)-C(9)	118.93	118.85	119.46	118.86
C(12)-C(11)-C(10)	119.41	119.92	118.91	119.94
C(11)-C(12)-N(2)	123.32	122.82	123.20	122.97
S(22)-C(21)-N(20)	171.69	172.48	170.46	172.25

Tableau IV.4 – Angles de liaison en degrés calculés en GGA+U+vdW des deux configurations HS (bleu) et BS (rouge) de FePhen/Co(111), FePhen/Co(001).

de la molécule, induisant une distorsion de l’octaèdre. C’est une des raisons de la réduction de l’écart énergétique entre les deux états HS et BS. La surface de cobalt suivant la direction (111) facilite la transition de spin de la molécule.

Pour résumer cette partie, la transition de spin affecte principalement l’environnement octaédrique FeN_6 . Cette transition n’influe pas sur les longueurs et les angles de liaisons des

groupes phen et NCS. Le groupe phen est planaire alors que le groupe NCS est linéaire, en bon accord avec les résultats expérimentaux [16].

Les longueurs et les angles de liaison de la molécule adsorbée sur Co(111) sont très similaires à ceux de FePhen/NCu(001), ce qui favorise la transition de spin. En revanche, la molécule adsorbée sur Cu(001) ou Au(001) montre une forte liaison avec le substrat, ce qui explique la coexistence de deux états magnétiques, observée expérimentalement.

4 Propriétés électroniques

Afin de vérifier l'effet du champ cristallin sur les états t_{2g} et e_g , nous avons tourné le référentiel de façon à ce que les différentes liaisons Fe-N soient suivant les axes x , y et z . Les densités d'états des orbitales t_{2g} et e_g dans ce nouveau référentiel sont représentées sur la figure IV.8. Sur cette figure nous avons montré les DOSs spin polarisées, des états $3d$ de l'atome de fer de la molécule libre et de la molécule adsorbée sur la surface de cuivre ou sur une couche d'azote déposée sur la surface de cuivre.

Pour comprendre les différentes hybridations atomiques, nous avons également montré sur la même figure, la moyenne de la DOS de deux atomes d'azote de groupe NCS, celle des quatre atomes d'azote de groupe phen, et celle de l'atome de soufre en contact avec le cuivre ou le substrat d'azote-cuivre. Pour la molécule libre, dans l'état HS, on peut clairement distinguer les états occupés et inoccupés t_{2g} (courbe bleue pleine) et e_g (courbe orange pleine). Les petits pics supplémentaires sont dus à la distorsion de l'octaèdre et aux différentes hybridations de ces orbitales avec le reste des orbitales de la molécule. Le champ cristallin octaédrique qui sépare les DOSs t_{2g} et e_g de la molécule adsorbée sur la surface de cuivre est légèrement réduit par rapport à celui de la molécule libre. Cette réduction est due au fait que l'angle entre les deux groupes NCS est réduit de 1,3 degré par rapport à celui de la molécule libre de 96,5 degrés. La forte liaison chimique de l'atome de soufre avec le substrat de cuivre est clairement visible dans la DOS de soufre, et le pic correspondant est élargi par rapport à celui de la molécule libre. L'azote du groupe NCS suit également la même tendance que le soufre dans les deux états HS et BS. On observe une forte hybridation entre le soufre et l'azote via l'atome de carbone et donc une liaison covalente forte. Cette liaison avec la surface affecte également la DOS de l'atome de fer car elle devient plus étalée sur une grande gamme d'énergie.

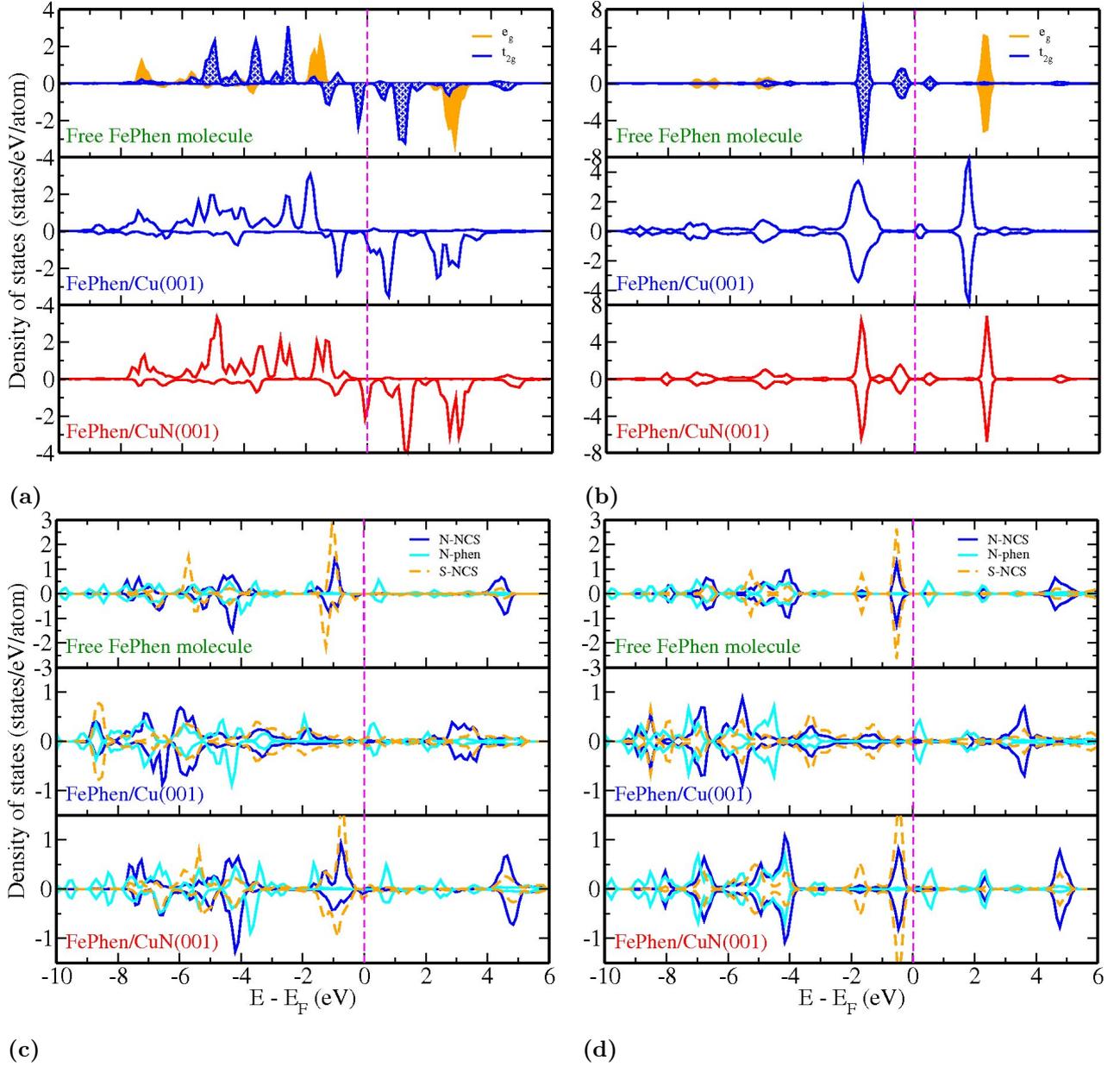


Figure IV.8 – Densités d'états (DOSs) polarisées en spin calculées en GGA+U+vdW pour Fe, N, et S de la molécule FePhen dans l'état HS et BS. Le deuxième panneau montre les DOSs de l'atome de fer pour l'état HS (fig. IV.8a) et l'état BS (fig. IV.8b) de la molécule libre et celle adsorbée sur le substrat de cuivre et d'azote-cuivre. Le panneau du bas présente les mêmes DOSs que le deuxième panneau, mais pour les atomes d'azote (N de phen et N de NCS) et le soufre de NCS pour l'état HS (fig. IV.8c) et l'état BS (fig. IV.8d). Le niveau de Fermi (E_F) est au zéro d'énergie.

Il est surprenant que, malgré la forte interaction du soufre avec la surface, il n'y ait pas de transfert de charge entre la surface de cuivre et la molécule, comme on peut le voir plus loin en effectuant une analyse de Bader de la charge [17]. Il est à remarquer que lorsque la molécule est

Chapitre IV. Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

adsorbée sur la surface de l'azote-cuivre, la DOS de l'atome de fer est plus proche de celle de la molécule libre, montrant la faible liaison de la molécule avec le substrat. Cela est également visible dans les DOSs de soufre et d'azote, qui sont peu changées par rapport à celles de la molécule libre. Comme on peut le voir plus loin, cette faible liaison se traduit par une énergie d'adsorption faible de la molécule.

Les différentes intégrations des DOSs du fer dans la région d'augmentation (voir chapitre III page 85) produit 2.82 électrons dans t_{2g}^{\uparrow} , 0.88 dans t_{2g}^{\downarrow} , deux dans e_g^{\uparrow} et 0.29 dans e_g^{\downarrow} , ce qui correspond à un spin total de 1.8, qui est proche de la valeur formelle de 2. Le paramètre du champ cristallin Δ_0^{HS} est de 2 eV et l'écart d'échange pour les orbitales t_{2g} et e_g est de 4 eV. Pour l'état magnétique BS (voir figure IV.8), les orbitales t_{2g} sont remplies, et les orbitales e_g sont vides. Le moment de spin total est nul car Δ_0^{BS} est maintenant d'environ 4 eV, soit beaucoup plus élevé que Δ_0^{HS} égal à 2 eV. Cette situation reste à peu près semblable à la molécule adsorbée sur la surface de cuivre, sauf que les pics sont légèrement élargis et déplacés vers les basses énergies. Le faible Δ_0^{HS} est attribué uniquement à l'augmentation de la longueur de la liaison Fe-N (2.16 Å) par rapport à sa valeur dans l'état BS de 1.96 Å, en bon accord avec l'expérience [16, 18]. L'analyse de Bader [17] montre que les charges de Fe et N ne changent pas de manière significative et que les moments magnétiques de la molécule FePhen adsorbée sur l'azote-cuivre sont inchangés comparés à ceux de la molécule libre.

Les calculs des DOSs des états d du fer sont aussi en bon accord avec les spectres d'absorption des rayons-X (XAS) au seuil L_3 [3]. En effet, le spectre au seuil L_3 du fer à l'état HS montre deux pics correspondant aux orbitales t_{2g} et e_g inoccupées, alors que l'état BS montre uniquement un seul pic correspondant à l'orbitale e_g inoccupée. Cet accord confirme que les deux états HS et BS de la molécule FePhen adsorbée sur une surface de cuivre sont en effet observés expérimentalement. L'interprétation complète du spectre XAS est très compliquée car on a besoin de calculer précisément l'état multiplet d du fer avec le champ de ligand octaédrique d'azote. Il faut noter également que dans l'état HS, la DOS spin-down du fer domine le niveau de Fermi, comparée à celle de l'état BS et pourrait expliquer la forte conductivité observée par STM [3].

La DOS de l'atome de fer de la molécule adsorbée sur le substrat de l'or (voir panneau du bas, courbe rouge IV.9) a le même comportement que le substrat de cuivre avec un élargissement des différents pics pour les deux états magnétiques. En plus, nous avons trouvé un déplacement des pics des états occupés et inoccupés vers le niveau de Fermi ; par conséquent,

le champ cristallin est réduit de 3.6 eV à 3.2 eV pour l'état BS et de 1.9 eV à 1.6 eV pour l'état HS comparé à celui du substrat de cuivre.

Nous avons également fait une analyse de Bader [14] de la densité de charge pour déterminer le transfert de charge entre la molécule et le substrat. Nos résultats convergent lorsqu'on utilise une grille de $200 \times 200 \times 400$ pour représenter la densité de charge, avec une erreur de transfert de charge de l'ordre de $\pm 0.01e^-$. Notre analyse de Bader montre que, contrairement aux molécules organiques planaires comme les phthalocyanines où un transfert de charge considérable du substrat vers la molécule se produit [19], pour FePhen le transfert de charge est très faible pour les deux états de spin. L'atome de fer n'est pas exactement à l'état formel Fe^{2+} ionique mais à $Fe^{1.4+}$ dans l'état HS et $Fe^{1.2+}$ dans l'état BS. La perte de charge du fer dans l'état HS est redistribuée sur les atomes d'azote de l'octaèdre. Par conséquent, les atomes d'azote sont, respectivement, $N^{1.28-}$ et $N^{1.25-}$ dans les états BS et HS. Il est donc difficile de comprendre l'effet Kondo trouvé par Miyamachi et ses collaborateurs [3] pour l'état HS car l'ion fer est isolé de la surface et n'a pas d'électrons de conduction de Cu disponibles pour écranter son moment magnétique. L'analyse montre que, même l'atome de soufre a exactement six électrons de valence de configuration électronique $3s^23p^4$, comme l'atome libre. Comme indiqué ci-dessus, dans l'état HS, la DOSs de spin-down du fer domine le niveau de Fermi par rapport à la DOS de Cu (voir Fig. IV.8) et pourrait expliquer la forte conductivité observée par STM pour l'état HS sans invoquer l'effet de Kondo [3]. Cependant, pour comprendre les résultats de la Réf. [3], les conductances dans les deux états HS et BS doivent être calculées et comparées directement à leurs données expérimentales. Il est important de mentionner qu'un récent calcul de la conductivité électrique de l'état HS et BS de $[FeL_2]^{+2}$, où L est le groupe $2' : 6, 2''$ -terpyridine attaché à l'électrode d'or [20], montre que la conductivité HS est beaucoup plus grande que celle de l'état BS, en accord avec nos prédictions pour FePhen/Cu(001).

La figure IV.9 montre les DOSs spin polarisées pour l'état HS (à gauche) et l'état BS (à droite) de la molécule FePhen adsorbée sur Co(001) (panneau supérieur, courbe verte), Co(111) (panneau du milieu, courbe bleue). Pour ces deux systèmes, nous trouvons un déplacement des différents pics vers les plus basses énergies, comparé à la molécule libre. En comparant la DOS de l'atome de fer de la molécule adsorbée sur Co(001) et Co(111), nous trouvons un élargissement des différents pics lorsque la molécule est adsorbée sur Co(111), dû au type de site d'adsorption.

Le substrat magnétique influe indirectement sur les propriétés électroniques de l'atome de fer à travers les groupes NCS. L'influence est faible en raison de la large distance séparant

Chapitre IV. Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

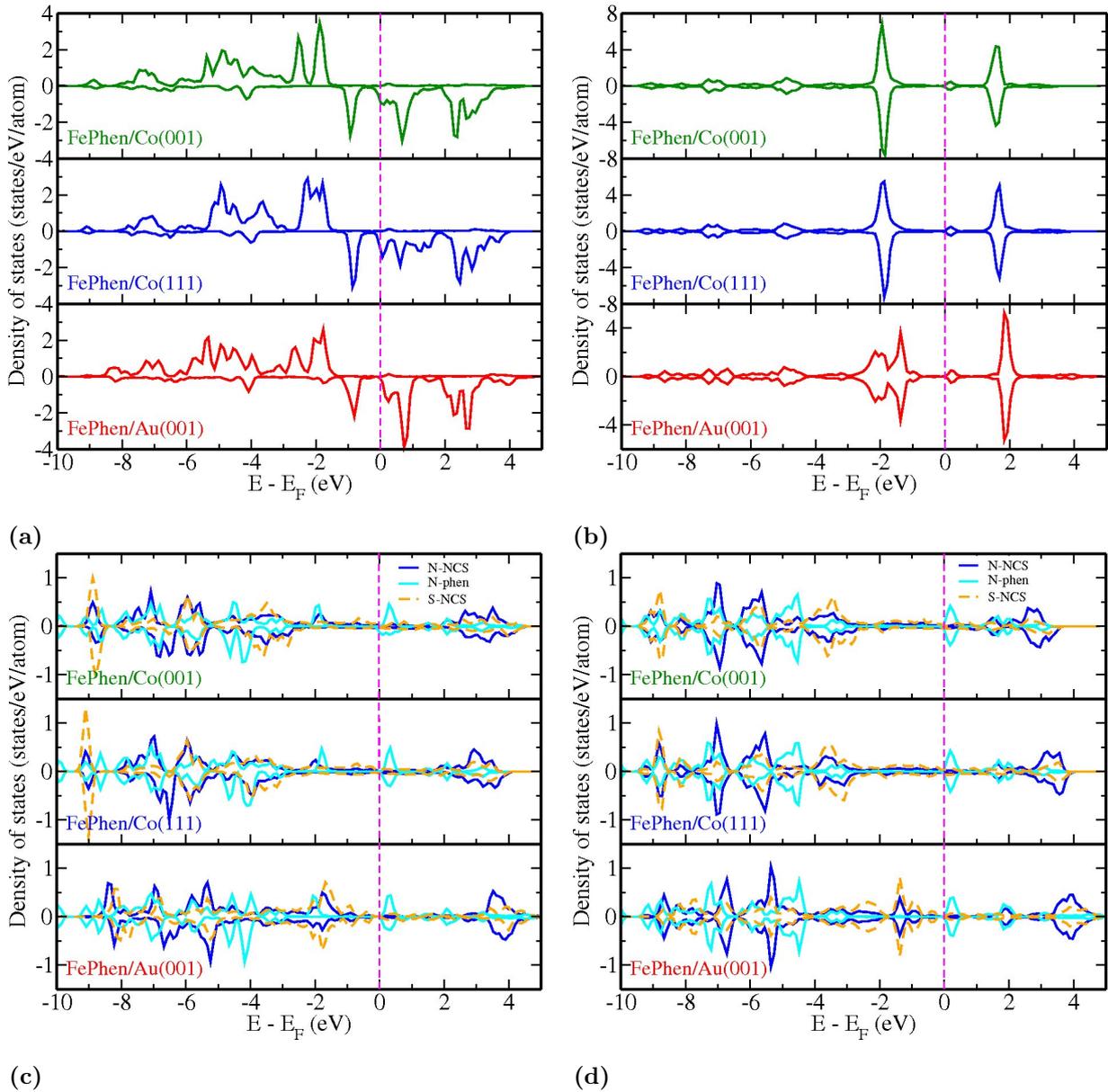


Figure IV.9 – Le panneau supérieur montre les DOSs spin polarisées de l'atome de fer du FePhen/Co(001) (courbe verte), FePhen/Co(111) (courbe bleue) et FePhen/Au(001) (courbe rouge) pour l'état HS (à gauche) et l'état BS (à droite). Le panneau du bas montre des DOSs similaires mais pour N(NCS) (courbe bleue), N(phen) (courbe cyane) et S(NCS) (courbe orange).

l'atome de fer du substrat, déplacement des différents pics vers les plus basses énergies par 0.3 eV par rapport au substrat non-magnétique de cuivre. Au contraire, pour l'adsorption de la molécule phthalocyanine sur le substrat de cobalt [5], il a été montré que l'influence du substrat magnétique est significativement importante dans les propriétés électroniques car la molécule est plate. Dans le cas de la molécule FePhen, il y a juste une asymétrie d'échange entre la densité

d'états de spin-up et spin-down de 0.15 eV qui se produit sous l'effet du substrat de Co.

L'écart énergétique entre les états t_{2g} et e_g dans les deux directions est de 3.5 eV pour l'état BS et 1.7 eV pour l'état HS. Cette réduction produit des changements dans l'environnement octaédrique, réduisant de ce fait l'écart énergétique entre les deux états magnétiques de la molécule. Par conséquent, la molécule a beaucoup plus de possibilités de transition de spin de l'état HS à l'état BS comparée à la molécule sur un substrat non-magnétique.

Les DOSs de N(NCS), N(phen) et S(NCS) présentées dans le panneau du bas de la figure IV.9 pour les deux systèmes FePhen/Co(001) et FePhen/Co(111) sont asymétriques pour les deux états magnétiques, seule la DOS spin polarisée des atomes N(phen) dans l'état BS est pratiquement symétrique. Cette asymétrie est due à l'effet du couplage magnétique du substrat de cobalt avec les atomes de soufre. Pour l'état HS, les DOSs de N(NCS), N(phen) et S(NCS) sont asymétriques en raison de l'hybridation entre les orbitales d de fer et les orbitales p des azotes qui l'entourent. Cet effet est dû au magnétisme induit par le fer sur les atomes d'azote. Nous présentons également les DOSs des atomes N(phen ou NCS) et S(NCS) pour expliquer les différentes hybridations établies entre les atomes de fer, N(phen ou NCS), S(NCS). La DOS de N(phen) présente un petit pic juste au-dessus du niveau de Fermi à 0.45 eV, ce qui explique l'existence d'un petit pic dans la DOS du fer à la même énergie, dû à l'hybridation. Nous observons une forte hybridation entre les atomes N et S du groupe NCS via l'atome de carbone, et de fait, une forte liaison covalente. Par conséquent, l'influence du substrat magnétique se propage à travers le groupe NCS vers l'atome de fer.

L'asymétrie des DOSs de la molécule FePhen adsorbée sur la surface Co et leurs déplacements vers les plus basses énergies, montrent que le système FePhen/Co est magnétiquement actif, en accord avec le couplage ferromagnétique de la molécule avec le substrat de cobalt calculé en GGA+U+vdW. En effet, les calculs en GGA+U+vdW révèlent un couplage indirect entre l'atome de fer de la molécule et la surface de Co à travers le groupe NCS. Nos calculs sont en accord avec d'autres études [5] qui ont montré que l'interface MnPc/Co est magnétiquement active.

5 Propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous montrons l'effet d'un substrat magnétique sur les propriétés magnétiques de la molécule FePhen par rapport au substrat non-magnétique. Dans le tableau IV.5,

Chapitre IV. Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

nous présentons les moments magnétiques pour l'atome de fer et les atomes d'azote appartenant aux groupes phen et NCS pour la molécule libre et adsorbée sur un substrat métallique.

Les calculs montrent que le moment magnétique pour l'atome de fer dans la molécule libre

	Fe		N(phen)		N(NCS)	
	HS	BS	HS	BS	HS	BS
FePhen libre	3.693	0.000	0.024	0.000	0.041	0.000
FePhen/Cu(001)	3.613	0.000	0.021	0.000	0.022	0.000
FePhen/NCu(001)	3.700	0.000	0.023	0.000	0.039	0.000
FePhen/Au(001)	3.640	0.000	0.030	0.000	0.026	0.000
FePhen/Co(001)	3.580	0.005	0.020	0.000	0.038	0.020
FePhen/Co(111)	3.540	0.011	0.020	0.000	0.035	0.020

Tableau IV.5 – Moments magnétiques calculés en GGA+U+vdW des atomes de fer et d'azote appartenant au groupe phen et au groupe NCS pour la molécule libre et la molécule adsorbée, pour les deux états HS (bleu) et BS (rouge).

en HS est $3.6 \mu_B$ en GGA et augmente légèrement en GGA+U à $3.7 \mu_B$, reflétant ainsi l'influence des interactions intra-site. Lorsque la molécule est adsorbée sur Cu(001) ou Au(001), le moment magnétique de l'atome de fer en HS est réduit à $3.6 \mu_B$, en raison de la modification des propriétés électroniques sous l'effet de substrat. En revanche, quand la molécule est adsorbée sur NCu(001), le moment magnétique de l'atome de fer est presque égal à celui du fer dans la molécule libre. Cela est dû au fait que l'addition du plan d'azote réduit les interactions chimiques entre la molécule et la surface, réduisant l'effet du substrat sur la molécule.

L'effet d'un substrat magnétique est un peu plus important que celui du substrat non-magnétique car il réduit le moment de $0.2 \mu_B$ par rapport à la molécule libre. Dans l'état BS, les calculs montrent que le moment magnétique de l'atome de fer pour la molécule libre ou adsorbée sur un substrat non-magnétique est nul. En revanche, un faible moment magnétique apparaît sur l'atome de fer, quand la molécule est adsorbée sur du cobalt. Le moment magnétique dépend également du site d'adsorption. Ce moment dans FePhen/Co(111) est deux fois plus grand que dans FePhen/Co(001) (mais reste très faible).

L'effet du substrat magnétique apparaît également sur les atomes d'azote et de soufre du groupe NCS présentant en BS un moment magnétique de $0.02 \mu_B$ et $0.03 \mu_B$, respectivement. En HS,

ces moments magnétiques pour FePhen/Co sont pratiquement le double de ceux de FePhen/Cu. L'apparition d'un faible moment magnétique induit sur les atomes d'azote et de soufre du groupe NCS, est due aux interactions d'échange avec la surface ferromagnétique.

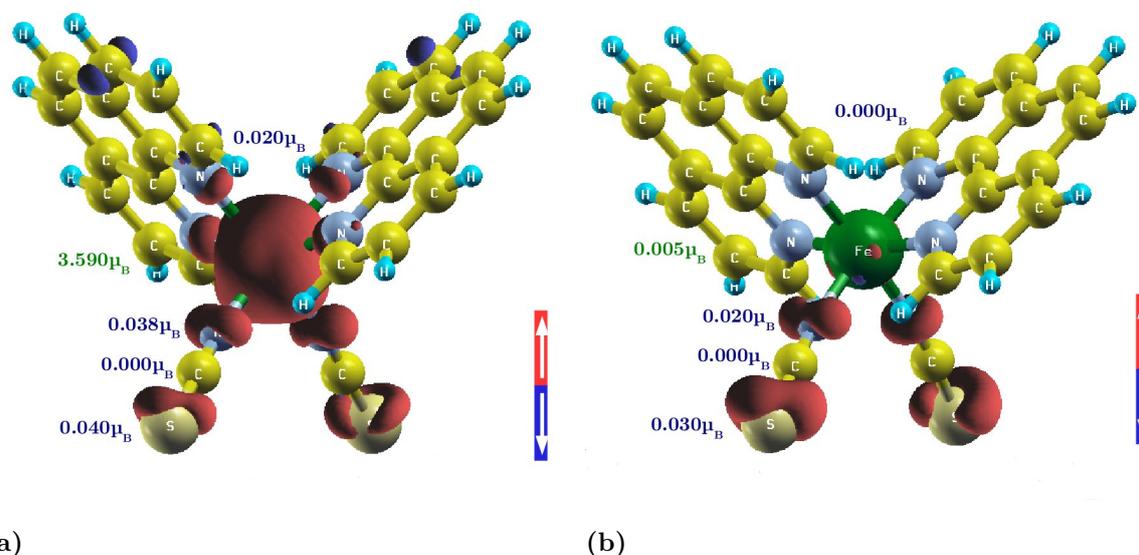


Figure IV.10 – Représentation schématique des isosurfaces de l'aimantation pour le FePhen sur Co(001). La couleur rouge représente le spin-up et la couleur bleue représente le spin-down. Nous montrons les moments magnétiques calculés pour les atomes Fe, N, C et S de FePhen/Co(001) dans l'état HS (voir fig.IV.10a) et l'état BS (voir fig.IV.10b) en GGA+U+vdW.

Pour expliquer l'échange ferromagnétique entre la molécule et la surface de cobalt (001), nous présentons dans la figure IV.10, les densités d'aimantation calculées en GGA+U+vdW pour les deux états HS et BS. Dans les deux états, les atomes de soufre révèlent une densité d'aimantation positive (iso-surface rouge) comme le substrat de cobalt. Cela explique le couplage ferromagnétique entre la molécule et la surface.

Pour l'état HS, nous trouvons une densité d'aimantation positive importante sur l'atome de fer, couplée avec de faibles aimantations positives des atomes voisins N(phen ou NCS) qui l'entourent. Ces aimantations sont dues à la forte hybridation entre les orbitales d de fer et les orbitales p d'azote.

Pour l'état BS, nous identifions un échange ferromagnétique sur le long de Co-S-C-N-Fe. L'aimantation positive du soufre p induite par le substrat de cobalt est couplée par double échange avec l'aimantation de N(NCS) via l'atome de carbone. L'azote appartenant au groupe NCS induit une faible aimantation sur l'atome de fer par l'hybridation. Nous négligeons

Chapitre IV. Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

l'échange direct entre l'atome de fer et la surface, en raison de la grande distance qui les sépare. Par conséquent, la faible aimantation qui apparaît sur l'atome de fer est due à une interaction ferromagnétique indirecte entre l'atome de Fe de la molécule et la surface de Co à travers les groupes NCS. Cette interaction d'échange est observée également dans la configuration HS, ce qui explique les valeurs des moments magnétiques sur N et S du groupe NCS, qui sont pratiquement le double de celles en BS. En effet, ces atomes reçoivent deux contributions, la première est due à l'hybridation entre Fe et les azotes que l'entourent, et la deuxième à l'échange ferromagnétique avec la surface.

Pour résumer, le mécanisme d'échange ferromagnétique indirect est dû au couplage ferromagnétique entre le centre de la molécule Fe et le substrat de cobalt, en accord avec la règle de Kōnamori-Goodenough pour le super-échange [21].

6 Calculs de l'énergie d'adsorption

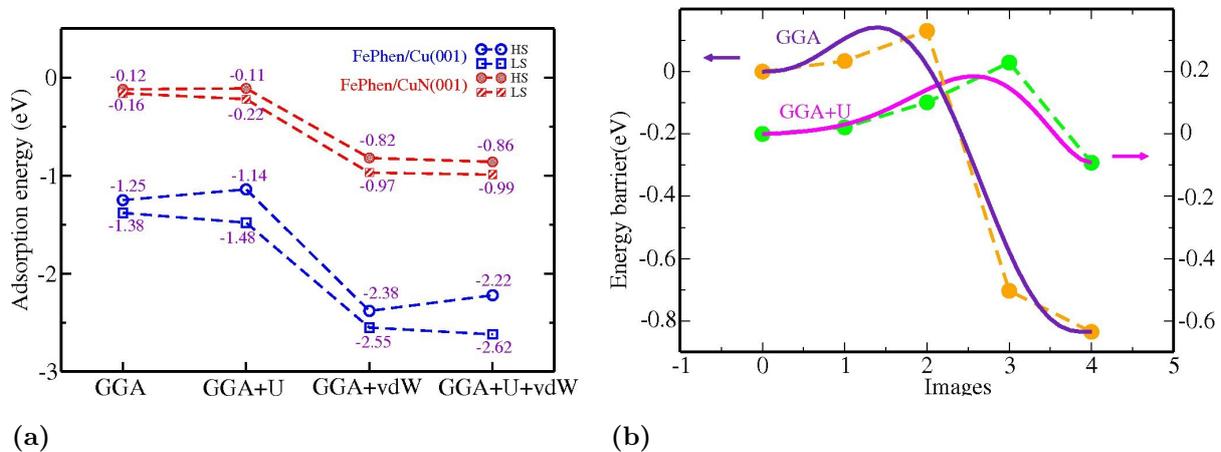


Figure IV.11 – Le panneau de gauche (fig.IV.11a) montre les énergies d'adsorption de l'état HS et BS des systèmes FePhen/Cu(001) et FePhen/NCu(001) en eV utilisant différents types de potentiel d'échange et de corrélation. Le panneau de droite (fig.IV.11b) montre la méthode NEB (Nudged Elastic Band Method) de l'évolution de l'énergie de la barrière en fonction des images intermédiaires entre l'état HS (image = 0) et BS (image = 4), pour la molécule libre en GGA et GGA+U.

Pour déterminer la transition de spin de FePhen sur une surface métallique, nous devrions en principe utiliser la méthode AIMD (ab initio molecular dynamics); commencer à partir de l'état BS à basse température, et laisser évoluer le système à l'état HS en réglant la température finale à la température ambiante. Cette étude a été menée par Tarafder *et al.* [22] pour la transition de spin dans un cristal de bimétallique métal-organique Fe₂ [Nb(CN)₈]

$\cdot(4\text{-pyridinealdoxime})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cependant, une telle méthode sans utilisation de la méta-dynamique [23], n'est pas adaptée pour l'étude de la transition de spin de FePhen sur une surface métallique. L'étude d'un cristal moléculaire en utilisant AIMD est possible à condition que la barrière d'énergie à partir de BS à HS ne soit pas trop grande par rapport à l'énergie thermique. En général, ce n'est pas le cas, et par conséquent le système peut être piégé dans un minimum local de l'énergie libre. Dans le cas de la molécule FePhen sur un substrat métallique, l'angle entre les deux groupes NCS est difficile à changer, de sa valeur de 90,2 degrés dans l'état BS à sa valeur de 95,1 degrés dans l'état HS en raison de la forte liaison entre le soufre et le substrat métallique. Il faut utiliser une méta-dynamique, comme celle qui a été développée par Liao et Parrinello [22], pour étudier la transition de spin. Cette méthode, qui n'est pas encore implémentée dans VASP, consiste à remplir les puits d'énergie libre avec des potentiels gaussiens positifs dans le paysage de l'énergie, de sorte que le système ne peut pas revenir à ses étapes précédentes jusqu'à ce qu'il explore le paysage énergétique complet. Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier l'énergie d'adsorption et la trajectoire énergétique minimale afin de déterminer l'énergie de barrière.

Pour comprendre la transition HS-LS, nous avons d'abord calculé l'énergie d'adsorption du système. L'énergie d'adsorption ΔE est l'énergie nécessaire pour arracher la molécule du substrat. Cette énergie est donnée par

$$\Delta E = E_{sys} - E_{sub} - E_{mol}, \quad (\text{IV.1})$$

où E_{sys} est l'énergie totale du système molécule et substrat, E_{sub} l'énergie du substrat et E_{mol} l'énergie de la molécule. Les énergies E_{mol} et E_{sub} sont calculées en utilisant les mêmes paramètres (super-cellule, énergie de coupure, point k, largeur à mi-hauteur) que le système molécule+substrat afin de minimiser les erreurs numériques. D'après les valeurs de l'énergie d'adsorption déterminées pour FePhen/Cu(001) (voir figure IV.11a), nous déduisons que la molécule établit une liaison chimique forte avec le substrat à travers les atomes de soufre. Pour montrer que l'addition d'azote sur le substrat de cuivre réduit la liaison chimique entre la molécule et le substrat, et facilite ainsi la transition de la molécule entre les états HS et BS [3], nous avons étudié l'adsorption de FePhen sur un substrat de cuivre recouvert par une monocouche d'azote. Le calcul montre, que la longueur de liaison chimique soufre-azote est beaucoup plus grande que celle de la liaison soufre-cuivre, ce qui entraîne une liaison chimique faible et réduit l'énergie d'adsorption, comme indiqué dans la figure IV.11a. De l'énergie d'adsorption de la molécule FePhen sur un substrat NCu(001), on déduit que l'ajout d'une couche d'azote sur le substrat de cuivre diminue l'interaction chimique entre la molécule et le substrat.

Chapitre IV. Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

	GGA+U		GGA+U+vdW	
	HS	BS	HS	BS
FePhen/Au(001)	-2.06	-2.19	-2.31	-2.50
FePhen/Co(001)	-2.16	-2.42	-3.27	-3.53
FePhen/Co(111)	-2.13	-2.21	-3.07	-3.28

Tableau IV.6 – Energies d’adsorption calculées en eV en GGA+U et en GGA+U+vdW pour la molécule adsorbée sur les différents substrats dans les deux états BS et HS.

Dans le tableau IV.6, nous présentons les énergies d’adsorption pour la molécule adsorbée sur le substrat d’or (001), et sur le cobalt suivant les deux directions (001) et (111). L’énergie d’adsorption de FePhen/Co(001) s’avère plus grande que celle de FePhen/Cu(001), car les interactions chimiques ($p - d$) soufre-cobalt sont plus fortes que celles de soufre-cuivre ($s - p$). L’énergie d’adsorption de FePhen/Co est réduite légèrement en raison de la nature du site d’adsorption. Il existe une corrélation entre l’énergie d’adsorption, la distance d’équilibre et le site d’adsorption.

On constate que pour le substrat non-magnétique, l’énergie d’adsorption dépend du type de substrat, car la longueur de liaison est un peu modifiée. Nous avons trouvé que l’énergie d’adsorption est plus importante quand la molécule est adsorbée sur l’or que lorsqu’elle est adsorbée sur le cuivre. Les faibles interactions de vdW augmentent l’énergie d’adsorption d’un 1 eV pour Cu(001), Co(001) et Co(111), mais seulement de 0.3 eV pour Au(001).

Pour passer de l’état HS à l’état BS, la molécule doit traverser une barrière de potentiel égale au moins à la différence d’énergie de ces deux états. Le tableau IV.7 montre l’énergie totale des états HS et BS et leur différence pour la molécule libre ou adsorbée. Il faut noter qu’il n’y a pas de résultats expérimentaux pour la molécule adsorbée. Nos valeurs restent alors une prédiction théorique.

Pour la molécule libre, l’écart énergétique entre HS et BS est en bon accord avec la valeur expérimentale (12.1 kJ/mole [24]), laquelle est comprise entre nos valeurs en GGA+U (9.7 kJ/mole) et en GGA+U+vdW (16.4 kJ/mole). Les valeurs correspondantes en GGA et GGA+vdW de 82.1KJ/mole et 91.8 KJ/mole sont beaucoup plus élevées. Ces valeurs sont plus élevées quand la molécule est adsorbée sur le substrat de cuivre. La valeur obtenue en GGA+U+vdW est de

IV.6 Calculs de l'énergie d'adsorption

55,3 kJ/mole. Cela montre que la molécule est fortement liée au substrat de cuivre par les atomes de soufre.

	GGA+U			GGA+U+vdW		
	HS	BS	Δ_{HB}	HS	BS	Δ_{HB}
FePhen libre	-358.24	-358.34	9.7	-360.00	-360.17	16.4
FePhen/Cu(001)	-719.40	-719.82	40.6	-749.00	-749.57	55.3
FePhen/NCu(001)	-936.71	-936.92	19.9	-972.75	-973.03	26.5
FePhen/Au(001)	-674.12	-674.46	34.47	-845.36	-845.85	47.3
FePhen/Co(001)	-1042.40	-1042.76	36.5	-1074.65	-1075.08	41.5
FePhen/Co(111)	-1292.42	-1292.60	17.4	-1335.15	-1335.53	36.6

Tableau IV.7 – Energies totales calculées en eV en GGA+U et GGA+U+vdW pour la molécule libre ou adsorbée, en état HS ou BS, et leurs différences $\Delta_{HB} = E_{HS} - E_{BS}$ en kJ/mole.

Le tableau IV.7 montre une réduction significative de Δ_{HB} lorsqu'une monocouche d'azote est ajoutée au dessus du substrat de cuivre. Cela explique pourquoi un petit champ électrique a pu faire basculer la molécule de BS à HS lorsqu'elle est adsorbée sur un substrat de NCu(001) [3]. Par conséquent, notre travail confirme que l'ajout d'une couche d'azote permet en effet de faciliter la transition de la molécule entre les états magnétiques HS et BS, en accord avec l'expérience [3]. Il faut noter également que lorsque la molécule est adsorbée sur la surface de cobalt, la différence d'énergie entre les deux états magnétiques est considérablement réduite. Cette réduction permettra à la molécule FePhen de passer de BS à HS. Il serait intéressant de rechercher des éléments légers autres que l'azote, tels que le carbone dans le graphène ou le nitrure de bore, afin de réduire davantage l'adsorption de la molécule FePhen avec les substrats métalliques.

Quand la molécule est adsorbée sur Co(001), l'écart énergétique entre les deux états se réduit à 41.5 kJ/mole, ce qui constitue une réduction de 13.8 kJ/mole comparé au substrat de cuivre. Pour FePhen/Co(111), cette réduction est de 18.7 kJ/mole. Cependant, quand la molécule est adsorbée sur un substrat non-magnétique comme l'or, l'écart énergétique entre les deux états magnétiques est légèrement réduit à 47.3 kJ/mole. Nous déduisons que le substrat magnétique favorise la transition de la molécule entre leurs états HS et BS, en raison de la

Chapitre IV. Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

réduction de l'écart énergétique entre ces deux états, avec comme conséquence la réduction de l'énergie de barrière de potentiel.

La distance entre les deux atomes de soufre change en raison de l'attraction exercée par les trois liaisons entre chaque atome de soufre et le substrat de Co(111). Cela provoque une distorsion de la configuration octaédrique et conduit à une diminution significative de l'écart énergétique entre les deux états magnétiques. Par conséquent, la transition entre les deux états est plus importante dans la configuration Co(111) que dans Co(001).

Cependant, pour être plus précis, nous avons calculé la trajectoire énergétique minimale (TEM) entre l'état BS et HS en utilisant la méthode Nudged Elastic Band (NEB) [14]. Les calculs sont uniquement effectués pour la molécule libre parce que le calcul de la molécule sur le substrat ne converge pas en raison du grand nombre d'atomes par super cellule. Les résultats des barrières de potentiels de la molécule, obtenus en GGA et GGA+U, sont présentés dans la figure IV.11b.

Dans ce calcul, nous avons interpolé trois points de transition (images) entre l'état initial et final, et la méthode NEB ajoute des forces entre les images voisines afin de maintenir des intervalles similaires entre elles (voir annexe 2). La TEM montre que la barrière de potentiel est d'environ 1 eV en GGA et 0,33 eV en GGA+U. La diminution de la barrière d'énergie en GGA+U est due à la localisation des orbitales d du fer, qui se traduit par une hybridation réduite avec les orbitales p d'azote, et facilite la variation des angles des liaisons N-Fe-N. Le calcul NEB de la molécule libre est le plus approprié pour donner la barrière de potentiel entre les états HS et BS du FePhen, mais pas celle de la FePhen adsorbée sur un substrat métallique. Elle doit être considérée comme une simple approximation, une fois que la différence d'énergie entre les états HS et BS est correctement normalisée.

En raison du grand nombre d'atomes, il est très difficile de trouver la trajectoire énergétique minimale pour la molécule adsorbée sur une surface métallique en utilisant la méthode NEB. Nous avons calculé la TEM en développant une méthode basée sur les principes de la méthode NEB. Nous avons d'abord interpolé linéairement trois images intermédiaires entre l'état initial et l'état final correspondant aux états HS et BS, respectivement. Afin de maintenir des intervalles similaires entre les images voisines, nous avons fixé tous les atomes de groupe NCS et l'atome de fer. Le reste des atomes de la molécule appartenant aux groupes phen sont relaxés. Nous avons ensuite effectué le calcul pour chaque image indépendamment des autres,

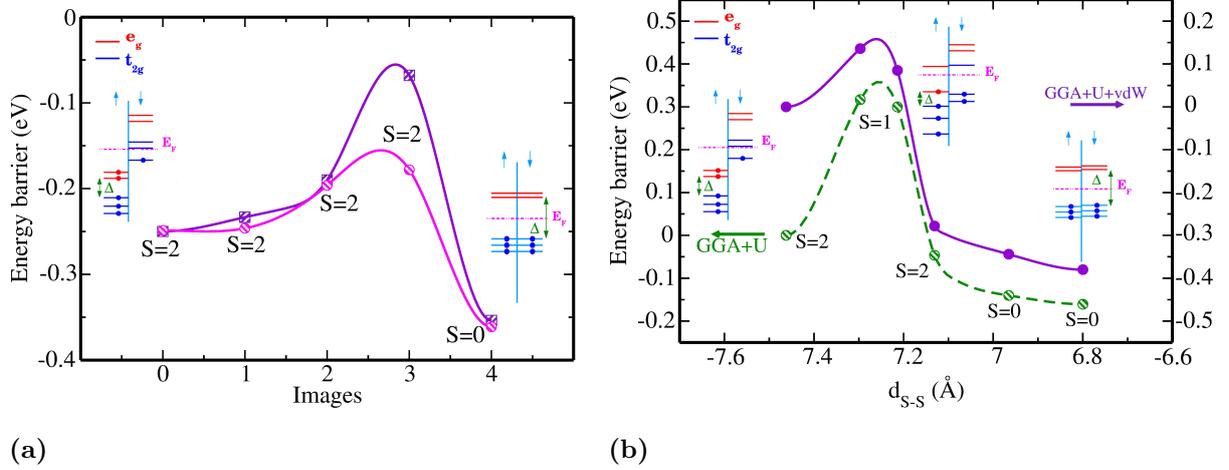


Figure IV.12 – Le panneau de gauche montre l'évolution de l'énergie de barrière en fonction des images intermédiaires entre l'état HS et BS pour la molécule libre avec la méthode NEB (courbe en mauve) et notre méthode (courbe en magenta) décrite dans le texte. Le panneau à droite montre l'évolution de l'énergie de barrière en fonction de la distance soufre-soufre pour la molécule adsorbée sur Co(111) avec l'approximation GGA+U et GGA+U+vdW. Trois configurations de spin sont observées le long de la trajectoire d'énergie minimale, S=2, S=1 et S=0. L'occupation des états t_{2g} et e_g est représentée en bleu et en rouge respectivement. Δ est l'énergie d'appariement et E_F le niveau de Fermi.

avec l'approximation GGA+U et GGA+U+vdW.

Nous avons d'abord calculé la TEM de la molécule libre pour comparer notre méthode à la méthode NEB. Dans la figure IV.10a, nous présentons l'évolution de l'énergie de barrière en fonction des images intermédiaires entre l'état HS et BS en GGA+U avec les deux méthodes. Nous avons trouvé que l'évolution de la barrière de potentiel est similaire dans les deux cas. En revanche, la trajectoire d'énergie minimale est trouvée avec notre méthode. La barrière de potentiel nécessaire pour basculer la molécule de l'état BS à l'état HS est de 0.2 eV, et est plus petite que celle déterminée avec la méthode NEB (0.3 eV). La valeur d'énergie de barrière trouvée avec notre méthode est très proche de l'énergie cinétique $k_B T$. Par conséquent, nous déduisons que notre méthode optimise mieux la trajectoire d'énergie minimale et ce malgré la contrainte imposée au groupe NCS.

Après avoir vérifié que notre méthode donne une bonne estimation de la barrière de potentiel et de la trajectoire énergétique minimale, nous avons calculé l'énergie de la barrière de la molécule adsorbée sur une surface métallique. La trajectoire d'énergie minimale calculée en GGA+U et GGA+U+vdW pour la molécule adsorbée sur Co(111) est représentée dans la figure IV.12b. La trajectoire d'énergie minimale pour FePhen/Co(111) présente avec une énergie de

barrière de 0.57 eV. Le substrat de cobalt suivant la direction (111) facilite la transition de spin de la molécule, parce que l'écart énergétique entre les deux états magnétiques, et par conséquent l'énergie de la barrière de potentiel, est plus faible que celui du substrat non-magnétique de cuivre (écart de 0.6 eV). Il faut noter que malgré la réduction importante de l'énergie de barrière sous l'effet du substrat magnétique, il reste expérimentalement compliqué de fournir une perturbation externe de l'ordre de 0.57 eV pour changer l'état de spin de la molécule. En effet, il est possible de réduire davantage l'énergie de la barrière en introduisant une couche d'azote entre la molécule et le substrat magnétique de cobalt. L'ajout d'une couche d'azote réduit les interactions chimiques entre la molécule et le substrat.

Nous avons également déterminé l'état de spin de la molécule, le long de la trajectoire d'énergie minimale. Nous identifions trois configurations de spin :

- A l'état HS, toutes les orbitales t_{2g} et e_g spin-up sont occupées alors qu'une seule orbitale t_{2g} spin-down est occupée, ce qui produit un spin total $S=2$. L'énergie du champ cristallin est plus faible que l'énergie d'appariement.
- A l'état BS, toutes les orbitales t_{2g} spin et spin down sont occupées alors que les orbitales e_g sont vides, ce qui produit un spin total nul. Une asymétrie est observée entre les états spin-up et spin-down. Il faut noter également que cette configuration est observée dans la dernière image intermédiaire.
- Un état métastable est observé au niveau de la première et de la deuxième image intermédiaire avec un spin total $S=1$. Nous identifions dans ce cas, un seul état e_g spin-up occupé alors que pour les orbitales t_{2g} , trois états spin-up et deux états spin-down sont occupés.

7 Mécanisme du couplage ferromagnétique

Lorsque la molécule FePhen est adsorbée directement sur la surface de cobalt, nous observons que le spin de l'atome de fer est aligné parallèlement avec l'aimantation de cobalt. Cela produit un couplage ferromagnétique indirect entre l'atome de fer central de la molécule et la surface de cobalt à travers les groupes NCS. En effet, la question se pose sur la portée de l'interaction magnétique entre la molécule et la surface de cobalt, espacées par des couches non-

IV.7 Mécanisme du couplage ferromagnétique

magnétiques. Quelle est la portée du couplage magnétique, comparée au couplage d'échange indirect de type RKKY ? Est ce que le type de couplage peut changer d'un couplage ferromagnétique à un couplage de type antiferromagnétique ?

L'interaction entre deux couches magnétiques séparées par une couche intermédiaire non-magnétique attire actuellement une attention considérable et stimule une activité théorique importante [25]. Il s'agit d'un processus de couplage indirect d'origine électronique dépendant des surfaces de Fermi des matériaux mis en jeu. Une image simple et intuitive de ce couplage ; les spins nucléaires des atomes de la première couche ferromagnétique interagissent avec les électrons de conduction via le couplage hyperfin. Ces électrons de conduction interagissent ensuite avec d'autres spins nucléaires de la deuxième couche ferromagnétique, créant ainsi une corrélation d'énergie entre les deux spins nucléaires [26]. Cette théorie est basée sur la théorie des perturbations au second ordre. L'énergie de couplage RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique de deux couches magnétiques en fonction de la distance qui les sépare. L'application la plus significative de la théorie de couplage RKKY a été la magnétorésistance géante (GMR) [26].

Dans ce travail, le système considéré est constitué de la molécule FePhen et de la surface de cobalt séparées par des couches non-magnétiques de cuivre qui varient de un à quatre. Le calcul d'énergie de couplage entre la molécule et la surface de cobalt en fonction du nombre de couches intermédiaires de cuivre en GGA+U+vdW est présenté dans la figure IV.13. Les calculs montrent l'oscillation de l'énergie de couplage en fonction du nombre de couches intermédiaires de cuivre. Cette oscillation est similaire à celle de type RKKY, mais elle est toujours ferromagnétique jusqu'à la troisième couche de cuivre. Nous identifions un faible couplage antiferromagnétique lorsque la molécule et la surface de cobalt sont séparées par trois couches de cuivre, et un couplage ferromagnétique pour quatre couches intermédiaires de cuivre. Par conséquent, l'énergie de couplage peut osciller entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique à partir de trois couches de cuivre. Il faut noter également que l'énergie de couplage de nombres pairs de couches intermédiaires est plus grande que celle des nombres impairs. Il est très difficile de changer l'orientation de spin de l'atome de fer, en raison de la grande distance qui le sépare du substrat de cobalt.

L'analyse de Bader montre un faible transfert de charge du substrat vers la molécule. Cette quantité de charge varie de la même manière que l'énergie de couplage en fonction des couches intermédiaires.

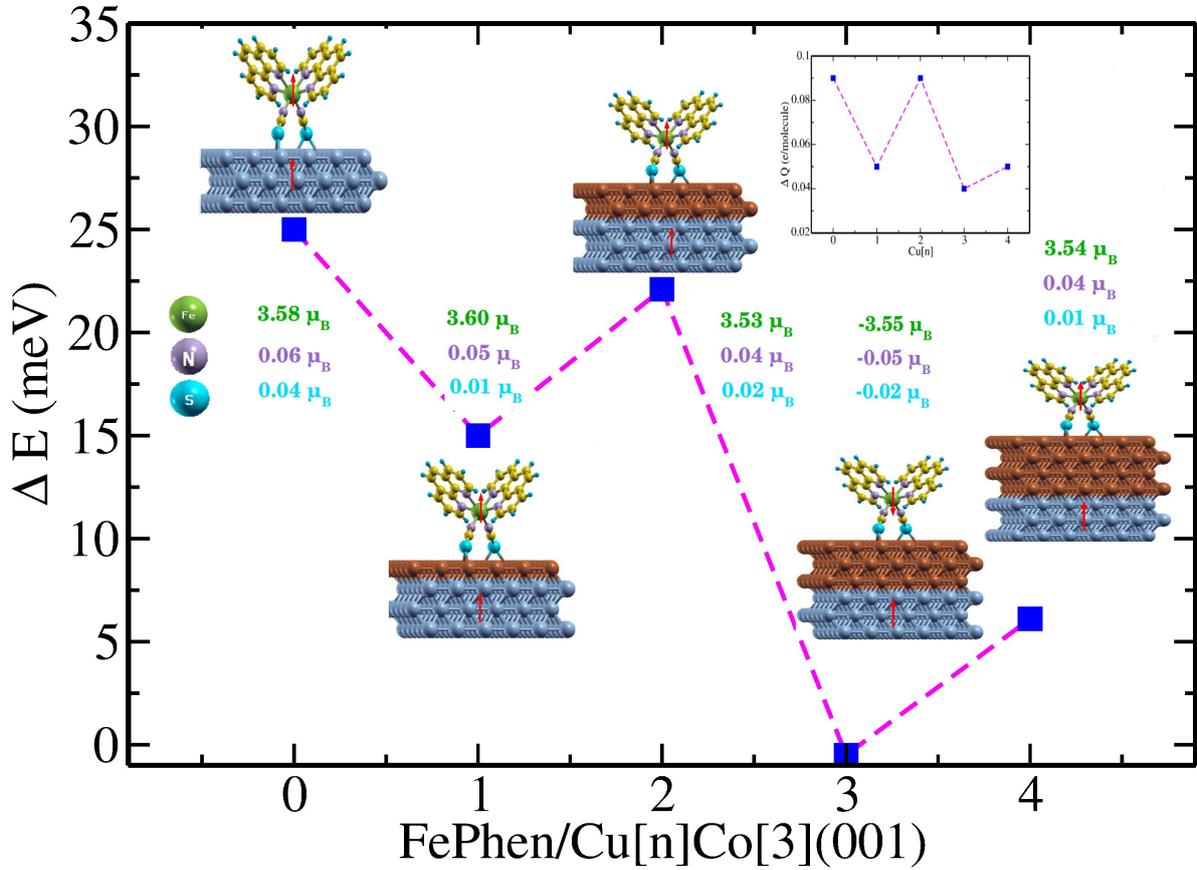


Figure IV.13 – Oscillation de l'énergie de couplage en fonction du nombre n de couches intermédiaires non-magnétiques de cuivre. Le calcul a été effectué en GGA+U+vdW.

8 Dipôle électrique induit à l'interface

Dans cette partie, nous discutons la formation de dipôle électrique lors de l'adsorption de la molécule sur la surface. Ce dipôle est créé par le transfert de charge électronique de la molécule vers le substrat métallique ou inversement. Le dipôle induit à l'interface est déterminé à partir de la variation de la fonction de travail. La fonction de travail est l'énergie minimale nécessaire pour déplacer un électron de la surface vers le vide et elle est donnée par :

$$\Phi_0 = V(\infty) - E_F, \quad (\text{IV.2})$$

où $V(\infty)$ est le potentiel électrostatique du vide, et E_F le niveau de Fermi. Pour calculer ce dipôle, nous avons effectué un calcul auto-cohérent de la structure électronique, qui produit le potentiel électrostatique $V(x, y, z)$ sur une grille dans l'espace réel. Ensuite, nous avons intégré

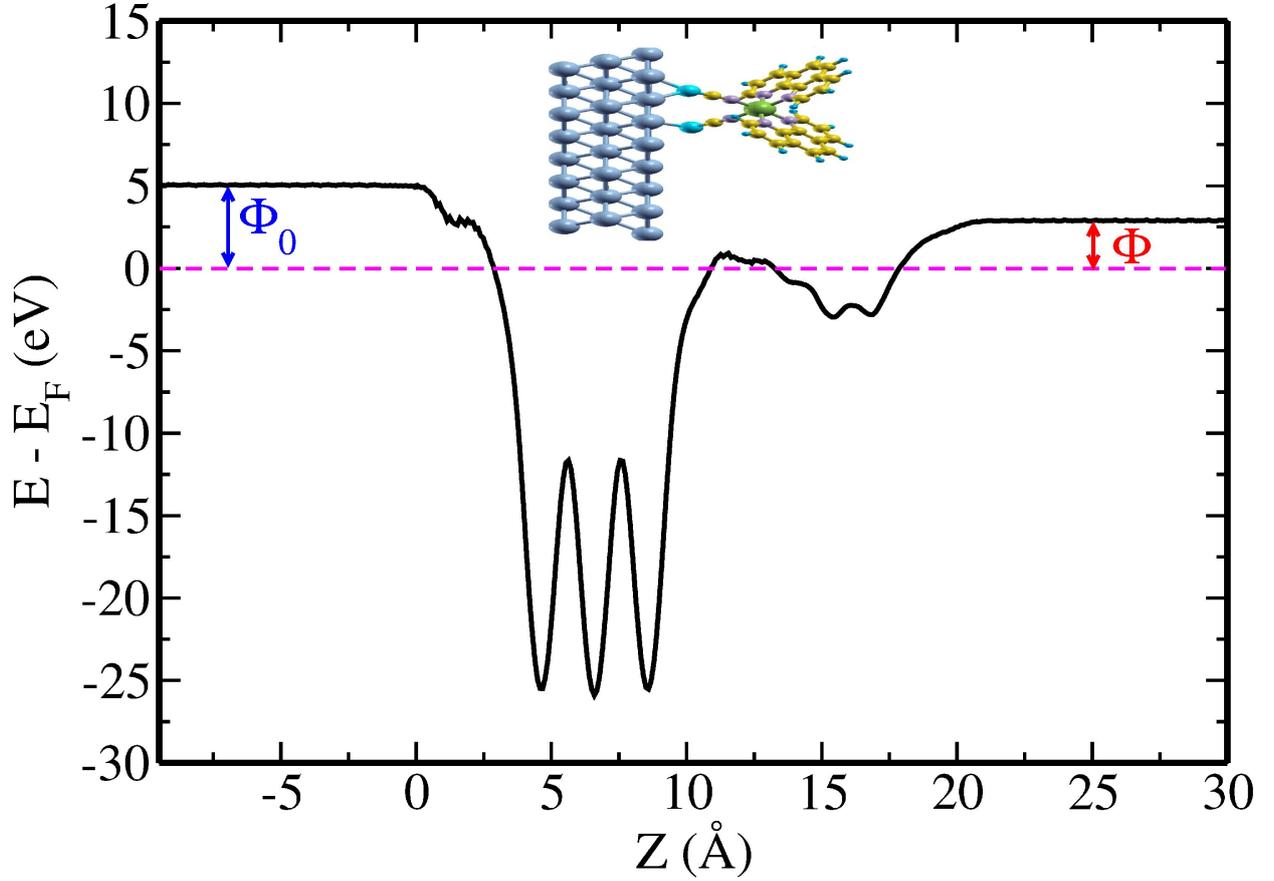


Figure IV.14 – Variation du potentiel électrostatique $V(z)$ en fonction de la longueur de la cellule unitaire suivant la direction z pour FePhen/Co(111). Φ_0 est la différence d'énergie entre le niveau du vide du substrat et le niveau de Fermi. Φ est la différence entre le niveau de vide et le niveau de Fermi du côté où la molécule est adsorbée sur la surface de cobalt. Le niveau de Fermi est le zéro d'énergie.

ce potentiel suivant les directions (x, y) de la cellule unitaire :

$$V(z) = \frac{1}{A} \int \int_{cellule} V(x, y, z) dx dy, \quad (\text{IV.3})$$

où A est la surface de la cellule unitaire. En utilisant l'expression précédente, nous présentons dans la figure IV.14 la variation de potentiel électrostatique $V(z)$ en fonction de la longueur de cellule unitaire suivant la direction z .

Le calcul montre que, pour le cobalt, la différence entre le potentiel électrostatique et le niveau de Fermi, Φ_0 est de 5.1 eV. Cette valeur est tout à fait raisonnable, et en accord avec la valeur mentionnée dans la littérature. Lors de l'adsorption de la molécule, cette valeur est réduite à 2.96 eV. Par conséquent, la variation de la fonction de travail $\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0$ est de -2.14 eV, avec Φ la différence entre le potentiel électrostatique et le niveau de Fermi pour FePhen/Co(111) en

Chapitre IV. Transition de spin dans la molécule FePhen sur un substrat métallique

état BS. Pour l'adsorption de CoPc sur le cobalt [27], la variation de la fonction de travail est seulement de -0.91 eV. Ceci est dû au transfert de charge du substrat vers la molécule CoPc. Dans notre cas le transfert de charge du substrat vers la molécule est faible, de l'ordre de 0.09 électron (voir la variation de transfert de charge dans la figure IV.13). Nous observons par conséquent une variation importante de la fonction de travail lorsque la molécule est adsorbée sur le substrat Co(111). La diminution importante de travail de sortie est due à la formation de dipôle lors de l'adsorption de la molécule. La variation du potentiel électrostatique présente trois minima entre 3 Å et 10 Å correspondant aux trois plans du substrat. Nous observons une variation faible de $V(z)$ autour du niveau de Fermi, au niveau de la position de la molécule. Nous avons également évalué le travail de sortie pour la molécule adsorbée sur Cu(001), Au(001), Co(001) ou Co(111) dans l'état HS et BS (voir tableau IV.8). Les résultats de travail de sortie présentés

	HS	BS
FePhen/Cu(001)	-2.03	-2.05
FePhen/Au(001)	-2.28	-2.31
FePhen/Co(001)	-2.16	-2.19
FePhen/Co(111)	-2.13	-2.14

Tableau IV.8 – Travail de sortie en eV calculé en GGA+U+vdW pour la molécule adsorbée sur Cu(001), Au(001), Co(001) ou Co(111), en état HS ou BS.

dans le tableau IV.8, montrent que le travail de sortie ne dépend pas de la configuration de spin de la molécule, mais seulement du type de surface.

Nous avons également analysé la redistribution de la densité de charge causée par l'adsorption de la molécule en calculant la différence de la densité de charge $\Delta n(z)$ donnée par :

$$\Delta n(z) = n_{sub+mol}(z) - (n_{sub}(z) + n_{mol}(z)), \quad (\text{IV.4})$$

où $n_{sub+mol}(z)$ est la densité électronique du système (molécule + substrat), $n_{mol}(z)$ et $n_{sub}(z)$ sont respectivement les densités électroniques de la molécule libre et du substrat. Ces densités sont calculées dans la même super-cellule.

La représentation schématique à trois dimensions présentée dans la figure IV.15 montre la formation d'un dipôle le long de la liaison soufre cobalt. L'intégration de cette différence de densité de charge dans le plan (x,y) montre l'accumulation de charge positive sur le dernier plan de la surface et de charge négative sur la molécule. Cette variation de charge produit un dipôle

IV.8 Dipôle électrique induit à l'interface

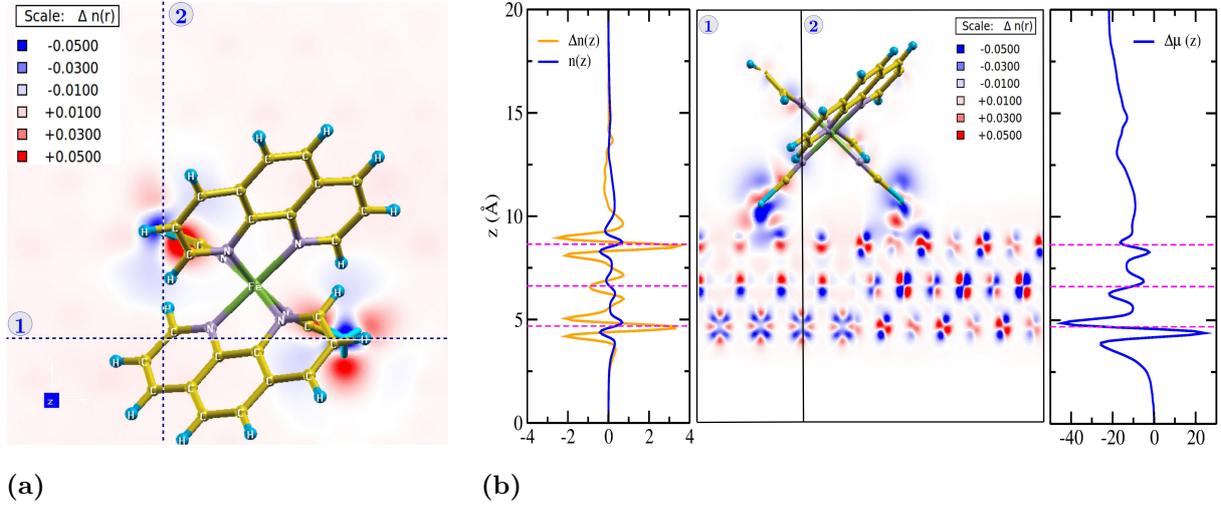


Figure IV.15 – (a) Représentation schématique à trois dimensions de la différence de densité de charge Δn dans le plan (x, y) . (b) Le panneau à gauche montre la variation de la différence de densité électronique $\Delta n(z)$ et la charge $n(z)$ en fonction de la longueur de la cellule unitaire le long de la direction z . Le panneau à droite montre la variation du moment dipolaire $\Delta\mu(z)$ induit en fonction de la longueur de la cellule unitaire le long de la direction z et le panneau au centre représente schématiquement la différence de densité de charge dans les plans (1, 2) parallèles à z .

orienté vers la surface et a tendance à augmenter le travail de sortie. Nous avons également calculé le moment dipolaire à partir de la densité électronique $\Delta n(z)$:

$$\Delta\mu(z) = \int_{z_0}^z (z - z_0)\Delta n(z)dz. \quad (\text{IV.5})$$

Le calcul du moment dipolaire $\Delta\mu(z)$ montre que le dipôle global s'oriente vers la molécule, ce qui réduit drastiquement le travail de sortie de -2.14 eV. Le calcul de la densité de charge en utilisant la formule suivante :

$$n(z) = \int_{z_0}^z \Delta n(z)dz, \quad (\text{IV.6})$$

montre un transfert de charge vers la molécule. Ce transfert de charge est très faible et en accord avec notre analyse de Bader. La variation de la fonction de travail $\Delta\Phi$ peut être interprétée en terme de variation du dipôle $\Delta\mu$, due à l'adsorption de la molécule FePhen. Ces deux termes sont reliés par l'équation de Helmholtz :

$$\Delta\Phi = -4\pi\Theta\Delta\mu, \quad (\text{IV.7})$$

où Θ est défini par $\Theta = \frac{\theta}{A}$, où θ est la surface occupée par la molécule et A la surface totale de la cellule unitaire dans le plan (x, y) .

9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le phénomène de transition de spin de la FePhen adsorbée sur un substrat métallique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité. Pour montrer la transition de spin de BS-à-HS, nous avons utilisé deux types de potentiel d'échange-corrélation, à savoir les méthodes GGA et GGA+U. Dans les deux cas, les calculs ont été effectués avec et sans les interactions faibles de van der Waals. L'étude montre que la transition de spin est obtenue indépendamment du type d'approximation. Nous avons confirmé que l'ajout d'une couche d'azote facilite la transition entre les états magnétiques BS et HS et que le substrat de cobalt facilite également la transition HS BS. Il serait intéressant de tester autres éléments légers, tels que le carbone sous forme de graphène, afin de réduire davantage la liaison de la molécule FePhen avec le substrat métallique. Nous avons également constaté que la DOS de l'ion fer dans FePhen/Cu(001) est en bon accord avec les résultats XAS au sein L_3 du fer dans les deux états HS et BS. L'analyse de Bader n'a montré qu'un faible transfert de charge vers la molécule FePhen dans les deux états de spin. Ceci complique l'interprétation de l'effet Kondo obtenu en STM, en raison de l'absence d'électrons de conduction de cuivre pour écranter le moment magnétique du fer. Il ressort de notre étude une asymétrie des DOSs spin polarisées de la molécule FePhen sur Co et du déplacement des différents pics vers les plus basses énergies. Nous avons montré que l'interface FePhen/Co est magnétiquement active, et également identifié un échange ferromagnétique indirect entre l'atome central Fe de la molécule et la surface de cobalt. Enfin, il a été établi que la portée du couplage magnétique entre FePhen et la surface de Co en fonction du nombre de couches intermédiaires de Cu est similaire au couplage indirect de type RKKY.

Références bibliographiques

- [1] S. LEBÈGUE, S. PILLET, AND J. G. ANGYAN. *Phys. Rev. B* **78**, 024433 (2008). [93](#)
- [2] T. BUCKO, J. HAFNER, S. LEBÈGUE, AND J. G. ANGYAN. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 5389–5396 (2012). [93](#)
- [3] T. MIYAMACHI, M. GRUBER, V. DAVESNE, M. BOWEN, S. BOUKARI, L. JOLY, F. SCHEURER, G. ROGEZ, T. K. YAMADA, P. OHRESSER, E. BEAUREPAIRE, AND W. WULFHEKEL. *Nature Commun.* **3**, 938 (2012). [93](#), [94](#), [99](#), [108](#), [109](#), [115](#), [117](#)
- [4] P. WAHL AND AL. *Phys. Rev. L* **98**, 056601 (2007). [93](#)
- [5] S. JAVAID AND AL. *Phys. Rev. L* **105**, 077201 (2010). [94](#), [110](#), [111](#)
- [6] F. DJEGHLOUL, F. IBRAHIM, M. CANTONI, M. BOWEN, L. JOLY, S. BOUKARI, P. OHRESSER, F. BERTRAN, P. LE FÈVRE, P. THAKUR, F. SCHEURER, T. MIYAMACHI, R. MATTANA, P. SENEOR, A. JAAFAR, C. RINALDI, S. JAVAID, J. ARABSKI, J. KAPPLER, W. WULFHEKEL, N. B. BROOKES, R. BERTACCO, A. TALEB-IBRAHIMI, M. ALOUANI, E. BEAUREPAIRE, AND W. WEBER. *Nature* **3**, 1272 (2013). [94](#)
- [7] G. KRESSE AND J. FURTHMULLER. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996). [94](#)
- [8] P. E. BLOCHL. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994). [94](#), [95](#)
- [9] J. P. PERDEW, K. BURKE, AND M. ERNZERHOF. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996). [94](#)
- [10] V. I. ANISIMOV, F. ARYASETIWAN, AND A. I. LICHTENSTEIN. *J. Phys. : Condens. Matter.* **9**, 767 (1997). [94](#)
- [11] O. BENGONE, M. ALOUANI, P. BLOCHL, AND J. HUGEL. *Phys. Rev. B* **62**, 16392–16401 (2000). [94](#)

Références bibliographiques

- [12] S. GRIMME. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787–1799 (2006). [94](#)
- [13] T. BUCKO, J. HAFNER, S. LEBÈGUE, AND J. G. ANGYAN. *J. Phys. Chem. A* **114**, 11814–11824 (2010). [94](#)
- [14] G. MILLS, H. JONSSON, AND G. K. SCHENTER. *Surface Sci.* **324**, 305–337 (1995). [94](#), [109](#), [118](#)
- [15] M. METHFESSEL AND A. T. PAXTON. *Phys. Rev. B* **40**, 3616–3621 (1989). [95](#)
- [16] B. GALLOIS, J. A. REAL, C. HAUW, AND J. ZAREMBOWITCH. *Inorg. Chem.* **29**, 1152–1158 (1990). [100](#), [101](#), [103](#), [106](#), [108](#)
- [17] R. F. W. BADER, J. HERNANDEZ-TRUJILLO, AND F. CORTÉS-GUZMAN. *J. Comput. Chem.* **28**, 4–14 (2007). [107](#), [108](#)
- [18] V. LEGRAND, S. PILLET, H.-P. WEBER, M. SOUHASOU, AND J.-F. LETARD. *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 1076 (2007). [108](#)
- [19] X. CHEN AND M. ALOUANI. *Phys. Rev. B* **82**, 094443 (2010). [109](#)
- [20] N. BAADJI AND S. SANVITO. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 217201 (2012). [109](#)
- [21] J. B. GOODENOUGH. *Magnetism and the chemical bond*. (wiley, New York) (1963). [114](#)
- [22] K. TARAFDER, S. KANUNGO, P. M. OPPENEER, AND T. SAHA-DASGUPTA. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 077203 (2012). [114](#), [115](#)
- [23] A. LAIO AND M. PARRINELLO. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 12566 (2002). [115](#)
- [24] MARKUS REIHER. *Inorg. Chem.* **41**, 6928–6935 (2002). [116](#)
- [25] P. BRUNO AND G. CHAPPERT. *Phys. Rev. L* **67**, 1602 (1991). [121](#)
- [26] M. T. JOHNSON AND AL. *Phys. Rev. L* **68**, 2688 (1992). [121](#)
- [27] XI CHEN AND M. ALOUANI. *Phys. Rev. B* **82**, 094443 (2010). [124](#)

Chapitre V

Propriétés de transport de la molécule FePhen sur une surface métallique

1 Introduction

Nous avons montré dans le deuxième chapitre, en accord avec l'expérience [1], la coexistence des états HS et BS de la molécule FePhen sur la surface de cuivre. Miyamachi et ses collaborateurs [1] ont montré que les images STM des deux états HS et BS de la molécule FePhen adsorbée sur une surface métallique présentent deux lobes. La distance entre ces deux lobes dans l'état HS est supérieure à celle de l'état BS. Les mesures de conductance [2] au centre d'une image STM en HS montre une résonance importante juste au dessus du niveau de Fermi et de faibles variations avant le niveau de Fermi. Nous avons utilisé l'approximation de Tersoff et Hamann [3], implémentée dans VASP [4] pour reproduire les images STM, et le modèle de Jullière pour calculer les caractéristiques $\frac{dI}{dV}$. Le calcul des propriétés de transport selon le modèle de Jullière [5] reste limité, car il ne prend pas en compte la structure électronique de toute la pointe, et sépare le calcul de la structure électronique de la pointe de celle de l'échantillon. Pour cela, nous utilisons également le formalisme de Landauer et Buttiker implémenté dans le code Smeagol [6]. Ce code utilise la méthode des fonctions de Green hors équilibre [7–10] conjuguée à la DFT [11, 12] pour calculer le courant électrique.

Le but dans ce chapitre, est d'évaluer les caractéristiques $\frac{dI}{dV}$ de la molécule FePhen adsorbée sur une surface métallique et de les comparer aux résultats obtenus par STM. Nous présenterons

les calculs de conductance selon le modèle de Jullière et nous mettrons en évidence les différentes contributions des atomes de la molécule. Nous montrerons la portée des images STM calculées avec l'approximation de Tersoff et Hamann [3] et comparerons nos résultats à l'expérience [1]. Nous finirons ce chapitre en évaluant les caractéristiques $\frac{dI}{dV}$ selon le formalisme de Landauer et Buttiker afin d'affiner nos résultats obtenus avec le modèle de Jullière.

2 Approches théoriques

2.1 Modèle de Jullière

Nous décrivons dans cette partie un cas particulier de calcul des propriétés de transport à basse température, selon le modèle de Jullière [5]. Dans ce modèle, Jullière a émis deux hypothèses :

- La première consiste à considérer que le spin de l'électron est conservé par l'effet tunnel, et par conséquent la conduction à effet tunnel se fait par deux canaux de spin indépendants, spin-up et spin-down.
- La deuxième suppose que la conductance est proportionnelle au produit des densités d'états au niveau de Fermi de la molécule ρ_{mol} et de la pointe ρ_{pointe} .

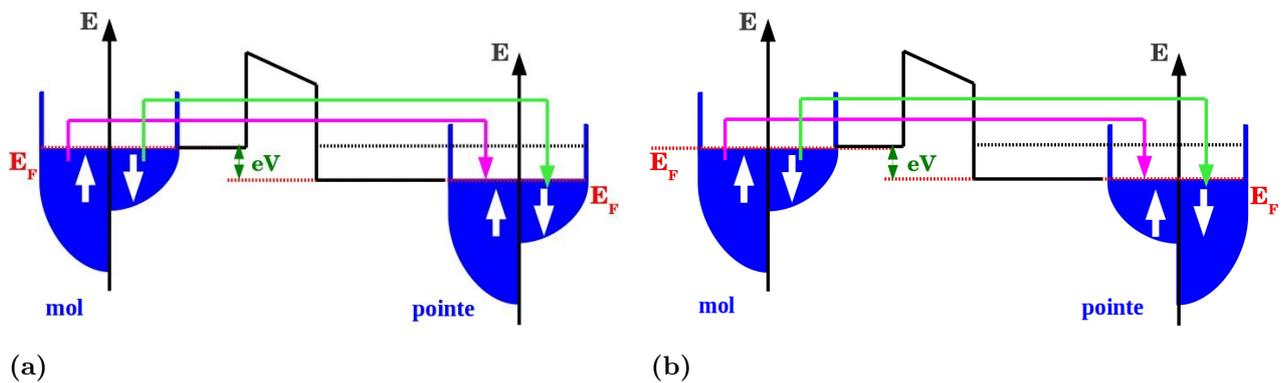


Figure V.1 – Représentation schématique du modèle de Jullière : (a) représente la configuration parallèle où les électrons de spin majoritaires passent vers les états majoritaires et les électrons de spin minoritaires vers les états minoritaires. (b) représente la configuration antiparallèle où les électrons de spin majoritaires passent vers les états minoritaires et les électrons minoritaires passent vers les états majoritaires. E_F est le niveau de Fermi et V est la tension appliquée entre les deux électrodes.

Par conséquent, la conductance peut s'écrire comme la somme des conductances des deux canaux de spin. Dans le cas de la configuration avec aimantations parallèles (voir figure V.1a),

la conductance est donnée par :

$$G_P = \rho_{mol}^{\uparrow} \rho_{pointe}^{\uparrow} + \rho_{mol}^{\downarrow} \rho_{pointe}^{\downarrow}. \quad (V.1)$$

Les électrons de spin majoritaires passent par effet tunnel vers les états majoritaires et les électrons de spin minoritaires vers les états minoritaires.

Dans le cas de la configuration avec aimantations antiparallèles, illustrée dans la figure V.1b, la conductance est donnée par :

$$G_{AP} = \rho_{mol}^{\uparrow} \rho_{pointe}^{\downarrow} + \rho_{mol}^{\downarrow} \rho_{pointe}^{\uparrow}. \quad (V.2)$$

Les électrons de spin majoritaires passent vers les états minoritaires et les électrons de spin minoritaires passent vers les états majoritaires. ρ^{\uparrow} et ρ^{\downarrow} sont respectivement les densités d'états des électrons majoritaires et des électrons minoritaires.

Le rapport de magnétorésistance tunnel (TMR) des alignements parallèle et antiparallèle des aimantations des deux électrodes, relatif à la conductance d'alignement antiparallèle est :

$$TMR = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}, \quad (V.3)$$

où P_1 et P_2 représentent les polarisations de spin des deux électrodes. Cette polarisation est donnée par :

$$P_i = \frac{\rho_i^{\uparrow}(E_F) - \rho_i^{\downarrow}(E_F)}{\rho_i^{\uparrow}(E_F) + \rho_i^{\downarrow}(E_F)}. \quad (V.4)$$

2.2 Approximation de Tersoff et Hamann

Le calcul des images STM dans le code VASP utilise l'approximation de Tersoff et Hamann [3, 13]. Dans cette approximation, le courant tunnel est proportionnel à la densité d'état locale de la surface à la position de la pointe \mathbf{r}_0 :

$$I = A \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F), \quad (V.5)$$

où A est une constante et ψ_{ν} la fonction d'onde de Kohn et Sham de la surface. Pour plus de détails sur cette approche, voir l'annexe 3. Dans cette approximation, le courant tunnel entre la pointe STM à la position \mathbf{r} et la molécule, est proportionnel à la densité d'états locale (LDOS) au point \mathbf{r} , intégrée sur un domaine d'énergie eV limité par la tension V appliquée. Les images

STM peuvent donc être générées soit (1) à courant constant ou (2) à une hauteur constante de la surface :

$$I(\mathbf{r}, V) \propto \int_{E_F - eV}^{E_F} \rho(\mathbf{r}, E) dE, \quad (\text{V.6})$$

Bien que cette méthode néglige la structure électronique de la pointe, elle semble décrire assez bien les images STM de nombreux systèmes [14–17].

2.3 Formalisme de Landauer et Buttiker

La réduction de taille des composants électroniques et l'apparition de nouveaux nanomatériaux, susceptibles d'être utilisés comme dispositifs électroniques, fait que les effets quantiques dominent la conduction électronique. La simulation de ces effets nécessite une approche combinant une description précise de la structure électronique des matériaux et une modélisation quantique des processus de transport. A l'échelle macroscopique, le processus de transport peut être élastique aussi bien qu'inélastique. Dans ce régime, les électrons subissent de nombreuses réflexions au contact entre l'électrode émettrice et le conducteur avec la condition $T + R = 1$, où T est la probabilité de transmission et R la probabilité de réflexion. Pour un conducteur de section A et de longueur L , la conductance s'écrit sous la forme :

$$G = \frac{\gamma A}{L} = \frac{ne^2 L_\nu A}{mvL}, \quad (\text{V.7})$$

où $\gamma = \frac{ne^2\tau}{m}$, est la conductivité, n la densité des électrons, τ le temps de relaxation, v la vitesse moyenne des électrons et L_ν le libre parcours moyen des électrons.

Dans le cas où la longueur L est inférieure au libre parcours moyen des électrons L_ν , le régime est dit balistique. C'est un régime quantique où les électrons traversent le conducteur sans être diffusés. La fonction d'onde reste cohérente le long de la jonction et par conséquent la probabilité de transmission dans ce régime est $T = 1$. La conductance $G = NG_0$, ne dépend que du nombre de canaux N de transmission ; G_0 étant le quantum de conductance.

Nous présentons dans cette partie, le processus de calcul des propriétés de transport en utilisant la formalisme de Landauer. Ce formalisme implémenté dans le code Smeagol, combine à la fois la DFT et la méthode des fonctions de Green hors équilibre pour évaluer les caractéristiques $I - V$. Le modèle de Landauer est le premier modèle quantique de transport électronique développé en 1957 [18]. Le modèle consiste d'abord à décomposer le système en trois régions (voir figure V.2) : une électrode à gauche (L), une région centrale contenant le conducteur (C), et une électrode à droite (R). Soit l'axe z la direction de propagation des électrons. Le transport des électrons à travers un conducteur connecté aux réservoirs d'électrons par le biais de deux

électrodes (L et R) est exprimé en terme de probabilité de transmission d'un électron à travers la jonction et la distribution de Fermi-Dirac des deux contacts. Les deux réservoirs d'électrons situés à gauche et à droite sont supposés être en équilibre avec des potentiels chimiques μ_L et μ_R , respectivement. A l'équilibre, $\mu_L = \mu_R = E_F$, où E_F est le niveau de Fermi du système total. En appliquant une différence de potentiel entre les deux réservoirs, les énergies de leurs électrons respectifs seront décalés d'une énergie eV , $\mu_L - \mu_R = eV$, où V est la tension appliquée, dite tension bias.

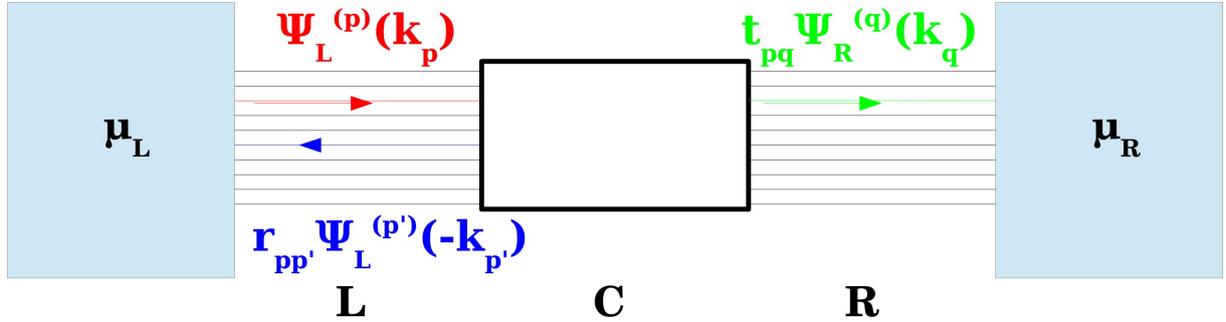


Figure V.2 – Décomposition du système total en trois régions selon le formalisme de Landauer : une région centrale notée C connectée aux deux réservoirs d'électrons situés à gauche et à droite par le biais de deux électrodes parfaites L et R. Une onde incidente $\psi_L^{(p)}(k_p)$ arrivant en contact avec le conducteur, sera soit réfléchié dans l'électrode de gauche, $\psi_L^{(p')}(-k_{p'})$, soit transmise dans l'électrode de droite, $\psi_R^{(q)}(k_q)$.

On suppose qu'une onde incidente p arrive de l'électrode de gauche au premier contact de la jonction avec un vecteur d'onde $k > 0$ et une énergie E . Une partie de cette onde sera réfléchié par le conducteur dans les modes de l'électrode de gauche de même énergie E mais de vecteur opposé $k < 0$, et une autre partie sera transmise dans les modes de l'électrode de droite avec le même vecteur d'onde $k > 0$ et la même énergie E . Par conséquent, la fonction d'onde incidente peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi_L^{(p)}(k_p(E)) = \sum_{p' \in L} r_{pp'}(E) \psi_L^{(p')}(-k_{p'}(E)) + \sum_{q \in R} t_{pq}(E) \psi_R^{(q)}(k_q(E)), \quad (\text{V.8})$$

où $r_{pq}(E)$ et $t_{pq}(E)$ sont respectivement les amplitudes de probabilité de réflexion et de transmission de modes p et q . La probabilité de transmission totale des électrons des canaux p de l'électrode de gauche aux canaux q de l'électrode de droite est donnée par :

$$T_{L \rightarrow R}(E) = \sum_{p \in L, q \in R} |t_{pq}(E)|^2. \quad (\text{V.9})$$

Chapitre V. Propriétés de transport de la molécule FePhen sur une surface métallique

De même, la probabilité de transmission totale des électrons de canaux q de l'électrode de droite aux canaux p de l'électrode de gauche s'écrit :

$$T_{R \rightarrow L}(E) = \sum_{q \in R, p \in L} |t_{qp}(E)|^2. \quad (\text{V.10})$$

La somme porte sur tous les canaux des électrodes de gauche et de droite. Le courant total résulte de la transmission des électrons de l'électrode de gauche vers l'électrode de droite à travers la jonction, et s'écrit sous la forme :

$$I_{L \rightarrow R} = \sum_{q \in L, p \in R} \sum_{\mathbf{k}} f(E - \mu_L) |t_{pq}(E)|^2 J^{(q)}(\mathbf{k}_q(E)), \quad (\text{V.11})$$

où $f(E - \mu_L)$ est la distribution de Fermi-Dirac d'énergie E disponible dans le réservoir de gauche. $J^{(q)}(\mathbf{k}_q(E))$ est la densité de courant portée par le mode q , donnée par :

$$J^{(q)}(\mathbf{k}_q(E)) = \frac{e}{L\hbar} \frac{dE^{(p)}(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}. \quad (\text{V.12})$$

En remplaçant la somme sur l'ensemble des contributions de chaque vecteur d'onde par une intégrale, l'équation V.11 se réécrit :

$$I_{L \rightarrow R} = \int \sum_{q \in L, p \in R} f(E - \mu_L) |t_{pq}(E)|^2 J^{(q)}(\mathbf{k}_q(E)) \frac{L d\mathbf{k}}{2\pi}. \quad (\text{V.13})$$

On substitue l'équation V.11 dans l'équation V.12, et on obtient :

$$I_{L \rightarrow R} = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E - \mu_L) T_{L \rightarrow R}(E) dE. \quad (\text{V.14})$$

De même, on trouve le courant total passant de l'électrode de droite vers l'électrode de gauche :

$$I_{R \rightarrow L} = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E - \mu_R) T_{R \rightarrow L}(E) dE \quad (\text{V.15})$$

où $f(E - \mu_R)$ est la distribution de Fermi-Dirac d'énergie E disponible dans le réservoir de droite. Par conséquent, le courant total qui résulte du flux d'électrons venant de l'électrode de gauche et de l'électrode de droite, est donné par :

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} (f(E - \mu_L) T_{L \rightarrow R}(E) - f(E - \mu_R) T_{R \rightarrow L}(E)) dE \quad (\text{V.16})$$

Lorsque la différence de potentiel est nulle, $\mu_L \simeq \mu_R$, la probabilité de transmission des électrons

de gauche vers la droite est égale à celle de droite vers la gauche, et par conséquent le courant total est déterminé par :

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E)(f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R))dE. \quad (\text{V.17})$$

Le courant total dépend de la probabilité de transmission $T(E)$ des électrons à travers la jonction, et de la distribution de Fermi-Dirac dans les deux réservoirs situés à gauche et à droite. Nous utilisons par la suite la fonction de Green [19] pour calculer la probabilité de transmission $T(E)$, sans calculer explicitement les états propres de l'hamiltonien. Pour ce faire, nous utilisons la même décomposition du système en trois régions, proposée au début de cette partie (voir figure V.2). D'abord, nous écrivons la matrice de l'hamiltonien en blocs correspondant aux différentes régions dans une base de fonctions d'onde localisées :

$$H = \begin{pmatrix} H_L & H_{LC} & H_{LR} \\ H_{CL} & H_C & H_{CR} \\ H_{RL} & H_{RC} & H_R \end{pmatrix}. \quad (\text{V.18})$$

Nous négligeons l'interaction entre les électrodes, car la région centrale est suffisamment grande. Comme l'hamiltonien V.18 est hermitien, il devient :

$$H = \begin{pmatrix} H_L & H_{LC} & 0 \\ H_{LC}^+ & H_C & H_{RC}^+ \\ 0 & H_{RC} & H_R \end{pmatrix}, \quad (\text{V.19})$$

où H_C , H_L et H_R sont respectivement, les hamiltoniens de la région centrale, de l'électrode de gauche et de l'électrode de droite, tandis que H_{LC} et H_{RC} sont les matrices de couplage entre les électrodes et la région centrale. De la même manière, nous écrivons la matrice de recouvrement S :

$$S = \begin{pmatrix} S_L & S_{LC} & 0 \\ S_{LC}^+ & S_C & S_{RC}^+ \\ 0 & S_{RC} & S_R \end{pmatrix}. \quad (\text{V.20})$$

La description de la diffusion des électrons d'une électrode à une autre, à travers la région centrale, révèle un problème majeur dans les calculs. Pour surmonter ce problème nous calculons la fonction de Green de tout le système en résolvant l'équation suivante [19] :

$$G(E) = (ES - H)^{-1}. \quad (\text{V.21})$$

Chapitre V. Propriétés de transport de la molécule FePhen sur une surface métallique

Pour faciliter l'écriture, nous introduisons la matrice $W(E) = ES - H$. En utilisant la structure diagonale par blocs, à la fois de l'hamiltonien H et de la matrice de recouvrement S , l'équation V.21 s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} W_L(E) & W_{LC}(E) & 0 \\ W_{LC}^+(E) & W_C(E) & W_{RC}^+(E) \\ 0 & W_{RC}(E) & W_R(E) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} G_L(E) & G_{LC}(E) & 0 \\ G_{LC}^+(E) & G_C(E) & G_{RC}^+(E) \\ 0 & G_{RC}(E) & G_R(E) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{V.22})$$

où $G_C(E)$, $G_L(E)$ et $G_R(E)$ sont respectivement, les fonctions de Green décrivant la région centrale, l'électrode de gauche et l'électrode de droite, tandis que $G_{LC}(E)$ et $G_{RC}(E)$ décrivent les interactions entre la région centrale et les électrodes de gauche et de droite, respectivement. Nous allons résoudre cette matrice en blocs. Nous déduisons à partir de ces trois équations :

$$\begin{aligned} W_L(E)G_{LC}(E) + W_{LC}(E)G_C(E) &= 0 \\ W_{LC}^+(E)G_{LC}(E) + W_C(E)G_C(E) + W_{RC}^+(E)G_{RC}(E) &= 1 \\ W_{RC}(E)G_C(E) + W_R(E)G_{RC}(E) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{V.23})$$

l'expression de la fonction de Green dans la région centrale :

$$G_C(E) = [W_C(E) - W_{LC}^+(E)W_L^{-1}(E)W_{LC}(E) - W_{RC}^+(E)W_R^{-1}(E)W_{RC}(E)]^{-1}. \quad (\text{V.24})$$

Les deux derniers termes de l'équation V.24 décrivent les effets de couplage avec les réservoirs des électrons respectivement, dits self-énergies [20] (Σ_L et Σ_R) à gauche et à droite de la jonction. La self-énergie est déterminée à partir de la fonction de Green de l'électrode en l'absence du conducteur, $g_L = W_L^{-1} = (ES_L - H_L)^{-1}$ et $g_R = W_R^{-1} = (ES_R - H_R)^{-1}$:

$$\Sigma_L = W_{LC}^+ g_L W_{LC}, \quad (\text{V.25})$$

et

$$\Sigma_R = W_{RC}^+ g_R W_{RC}. \quad (\text{V.26})$$

Par conséquent, nous avons exprimé la fonction de Green $G_C(E)$ dans la région centrale à partir de l'hamiltonien de la région centrale H_C , des hamiltoniens de couplage entre les électrodes et le conducteur (H_{LC} , H_{RC}), et des fonctions de Green des électrodes isolées (g_L , g_R). Cette fonction

contient toutes les informations de la structure électronique de la région centrale connectée aux électrodes, elle est simplement associée à la matrice de l'hamiltonien effectif :

$$H_{eff} = H_C + \Sigma_L + \Sigma_R. \quad (\text{V.27})$$

Nous déterminons ensuite les taux d'injection des électrons dans les électrodes de gauche et de droite à partir des self-énergies, définies par les matrices de couplage, Γ_L et Γ_R :

$$\Gamma_L = iW_{LC}^+(g_L - g_L^+)W_{LC}, \quad (\text{V.28})$$

et

$$\Gamma_R = iW_{RC}^+(g_R - g_R^+)W_{RC}. \quad (\text{V.29})$$

Ces matrices sont hermitiennes.

Pour calculer le courant, nous développons par la suite la matrice de densité de charge dans l'ensemble de base des orbitales atomiques localisées. La fonction d'onde $\psi^{(n)}$ arrivant au premier contact peut s'écrire comme $\psi^{(n)} = \psi^{(n)i} + \psi^+$, où $\psi^{(n)i}$ est la fonction d'onde totalement réfléchie et ψ^+ la fonction d'onde de réponse de tout le système. La fonction d'onde $\psi^{(n)i}$ est la solution de l'équation de Schrodinger dans l'électrode de gauche :

$$(H_L - ES_L)\psi_L^{(n)i} = 0. \quad (\text{V.30})$$

Les fonctions d'ondes $\psi_L^{(n)i}$ et ψ^+ peuvent se décomposer en blocs correspondant aux trois régions, électrode de gauche, région centrale, et électrode de droite :

$$\psi^{(n)i} = \begin{pmatrix} \psi_L^{(n)i} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{V.31})$$

et

$$\psi^+ = \begin{pmatrix} \psi_L^+ \\ \psi_C^+ \\ \psi_R^+ \end{pmatrix}. \quad (\text{V.32})$$

A $t=0$, la fonction d'onde incidente est solution de l'équation de Schrodinger de tout le système :

$$H(\psi^{(n)i} + \psi^+) = ES(\psi^{(n)i} + \psi^+), \quad (\text{V.33})$$

Chapitre V. Propriétés de transport de la molécule FePhen sur une surface métallique

qui peut s'écrire également comme suit :

$$(H - ES)\psi^+ = (ES - H)\psi^{(n)i}. \quad (\text{V.34})$$

En utilisant les équations V.22 et V.30, nous pouvons écrire la fonction de réponse :

$$\begin{pmatrix} \psi_L^+ \\ \psi_C^+ \\ \psi_R^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{LC}(E) \\ G_C(E) \\ G_{RC}(E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ (ES_{LC} - H_{LC})\psi_L^{(n)i} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{V.35})$$

et nous déduisons par conséquent les fonctions d'ondes ψ_C^+ et ψ_R^+ en fonction de la fonction d'onde incidente $\psi^{(n)i}$:

$$\psi_C^+ = G_C(E)W_{LC}^+(E)\psi_L^{(n)i}, \quad (\text{V.36})$$

et

$$\psi_R^+ = G_{RC}(E)W_{LC}^+(E)\psi_L^{(n)i}. \quad (\text{V.37})$$

La fonction d'onde ψ_R^+ peut s'écrire en fonction de la fonction de Green de l'électrode de droite isolée et la fonction de Green centrale en utilisant l'équation V.22 :

$$\psi_R^+ = g_R(E)W_{RC}(E)G_C(E)W_{LC}^+(E)\psi_L^{(n)i}, \quad (\text{V.38})$$

Cette fonction est la réponse du système aux électrons injectés par le réservoir de gauche. L'expression de la charge continue dans l'électrode de droite, suite à l'injection des électrons à partir du réservoir de gauche est définie par la population de Mulliken :

$$N_R^L = \sum_n f_n \text{Re}(\text{Tr}[\psi_R^+ \psi_R^{+*} S_R]), \quad (\text{V.39})$$

et celle dans la région centrale s'écrit :

$$N_C^L = \sum_n f_n \text{Re}(\text{Tr}[\psi_C^+ \psi_C^{+*} S_C]). \quad (\text{V.40})$$

Par conséquent, nous pouvons déterminer le courant issu de l'électrode de gauche par le flux d'électrons venant de la région centrale et le flux d'électrons entrant dans l'électrode de droite :

$$I_{L \rightarrow R} = \frac{-e}{2} \frac{\partial}{\partial t} (N_R^L - N_C^L). \quad (\text{V.41})$$

Nous déterminons d'abord la dérivée partielle temporelle de la charge dans chaque région :

$$\frac{\partial}{\partial t} N_R^L = \sum_n f_n \text{Re}(\text{Tr}[\frac{\partial \psi_R^+}{\partial t} \psi_R^{+*} S_R]), \quad (\text{V.42})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N_C^L = \sum_n f_n \text{Re}(\text{Tr}[\frac{\partial \psi_C^+}{\partial t} \psi_C^{+*} S_C]), \quad (\text{V.43})$$

où ψ_R^+ est la solution de l'équation de Schrodinger dépendante du temps :

$$i\hbar S \frac{\partial \psi_R^+(t)}{\partial t} = H \psi_R^+(t). \quad (\text{V.44})$$

En utilisant le découpage du système en blocs, l'équation précédente V.44 s'écrit :

$$i\hbar S_R \frac{\partial \psi_R^+(t)}{\partial t} = H_R \psi_R^+(t) + H_{RC} \psi_C^+(t) - S_{RC} \frac{\partial \psi_C^+(t)}{\partial t}. \quad (\text{V.45})$$

En remplaçant la dernière équation dans V.42, nous trouvons :

$$\frac{\partial}{\partial t} N_R^L = \sum_n f_n \text{Re}(\frac{1}{i\hbar} \text{Tr}[(H_R + H_{RC} - i\hbar S_{RC} \frac{\partial}{\partial t}) \psi_C^+(t) \psi_R^{+*}(t)]), \quad (\text{V.46})$$

où

$$\frac{\partial \psi_C^+(t)}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar} E \psi_C^+(t), \quad (\text{V.47})$$

nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} N_R^L &= \frac{-2}{\hbar} \sum_n f_n \text{Im}(\text{Tr}[(H_{RC} - E S_{RC}) \psi_C^+(t) \psi_R^{+*}(t)]) \\ &= \frac{-2}{\hbar} \sum_n f_n \text{Im}(\text{Tr}[W_{RC}(E) \psi_C^+(t) \psi_R^{+*}(t)]). \end{aligned} \quad (\text{V.48})$$

De même, pour $\frac{\partial}{\partial t} N_C^L$, le courant total de gauche vers la droite est donné par :

$$I_{L \rightarrow R} = \frac{e}{\hbar} \sum_n f_n \text{Im}(\text{Tr}[W_{RC}(E) \psi_C^+ \psi_R^{+*}] - \text{Tr}[W_{RC}^+(E) \psi_R^+ \psi_C^{+*}]), \quad (\text{V.49})$$

et comme W est hermitien, $I_{L \rightarrow R}$ se réécrit :

$$I_{L \rightarrow R} = \frac{2e}{\hbar} \sum_n f_n \text{Im}(\text{Tr}[W_{RC}^+ \psi_R^+ \psi_C^{+*}]). \quad (\text{V.50})$$

En remplaçant les expressions des fonctions d'onde, on trouve :

$$I_{L \rightarrow R} = \frac{-1}{\hbar} \sum_n f_n \text{Im}(\text{Tr}[G_C W_{LC}^+ \psi_L^{(n)i} \psi_L^{(n)i*} W_{LC} G_C^+ W_{RC}^+ g_R^+ W_{RC}]), \quad (\text{V.51})$$

ou

$$I_{L \rightarrow R} = \frac{-1}{\hbar} \int f(E - \mu_L) \text{Tr}[G_C W_{LC}^+ (\sum_n \psi_L^{(n)i} \psi_L^{(n)i*} \delta(E - E^{(n)})) W_{LC} G_C^+ W_{RC}^+ g_R^+ W_{RC}] dE \quad (\text{V.52})$$

$$I_{L \rightarrow R} = \frac{e}{\hbar} \int f(E - \mu_L) \text{Tr}[G_C \Gamma_L(E) G_C^+ \Gamma_R(E)] dE. \quad (\text{V.53})$$

De même, on détermine $I_{R \rightarrow L}$:

$$I_{R \rightarrow L} = \frac{e}{\hbar} \int f(E - \mu_R) \text{Tr}[G_C \Gamma_R(E) G_C^+ \Gamma_L(E)] dE. \quad (\text{V.54})$$

Finalement, le courant total s'écrit :

$$I = \frac{e}{\hbar} \int (f(E + \mu_L) - f(E - \mu_R)) T(E) dE, \quad (\text{V.55})$$

où

$$T(E) = \text{Tr}[G_C \Gamma_R(E) G_C^+ \Gamma_L(E)]. \quad (\text{V.56})$$

Nous avons exprimé la transmission totale en fonction de la fonction de Green dans la région centrale et les deux taux d'injection des électrons dans les réservoirs de gauche et de droite.

3 Résultats et discussions

3.1 Propriétés structurales

Le système étudié dans ce chapitre est le FePhen/Co/Cu(111), constitué par deux couches de cobalt déposées sur trois couches de cuivre suivant la direction (111). La structure cristalline du substrat est cubique à face centrée, de paramètre de maille 3.6 Å. La molécule FePhen adsorbée sur la surface Co/Cu(111) est représentée dans la figure V.3a, où les atomes de soufre sont en position centre pour les deux configurations HS et BS. La distance d'équilibre entre la molécule et la surface calculée en GGA+U+vdW est de 1.84 Å en HS et 2.02 Å en BS. En effet, les énergies d'adsorption correspondantes des deux configurations HS et BS sont respectivement de -3.04 eV et -3.18 eV.

L'objectif de ce chapitre est de calculer les propriétés de transport pour ce système. Pour ce faire, nous avons modélisé une pointe STM avec 164 atomes de cobalt, trois couches atomiques suivant la direction (111) plus 20 atomes qui forment la pointe STM (voir figure V.3b). Comme

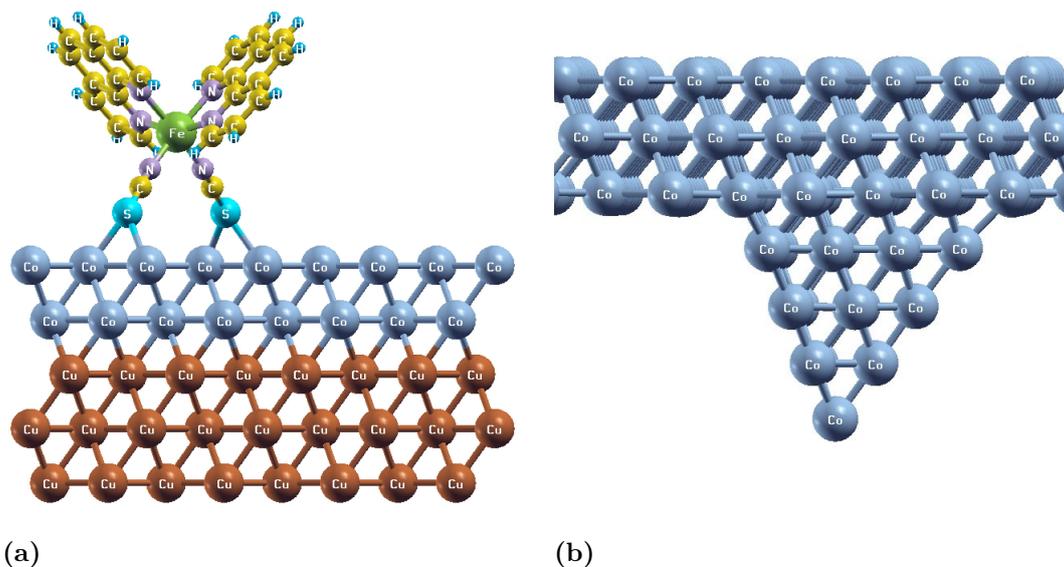


Figure V.3 – (a) Adsorption de la molécule FePhen sur la surface de Co/Cu suivant la direction cristallographique (111), où les atomes de soufre sont en position centre. Le substrat est constitué par deux couches de cobalt déposées sur trois couches de cuivre. (b) représentation schématique de la pointe STM, modélisée par 20 atomes de cobalt formant la pointe attachée aux trois couches de cobalt suivant la direction (111).

dans les calculs précédents, nous avons relaxé pour FePhen/Co/Cu(111) tous les atomes de la molécule et du premier plan de substrat. Pour le calcul de pointe STM, nous avons uniquement relaxé les 20 atomes de la pointe.

3.2 Propriétés magnétiques

Le calcul de la conductance selon le modèle de Jullière nécessite le calcul de la densité d'états de la molécule FePhen et de la pointe. Les densités d'états présentées sur la figure V.4 montrent les différentes contributions de l'atome de fer, des atomes du groupe phen, des atomes de groupe NCS et la DOS de la molécule, en HS (figure V.4a) et en BS (figure V.4b).

Pour l'état HS, la DOS spin-down de la FePhen présente trois pics, à -0.9 eV, $+0.28$ eV et $+1.1$ eV. Les pics à -0.9 eV et $+1.1$ eV sont dus à la contribution de l'atome de fer. L'atome de fer contribue à la DOS totale par sa composante spin-down, car les pics de la DOS spin-up sont déplacés vers les plus basses énergies en raison de la polarisation de spin de la surface. Juste au dessus du niveau de Fermi, nous observons un pic important et élargi sur une gamme

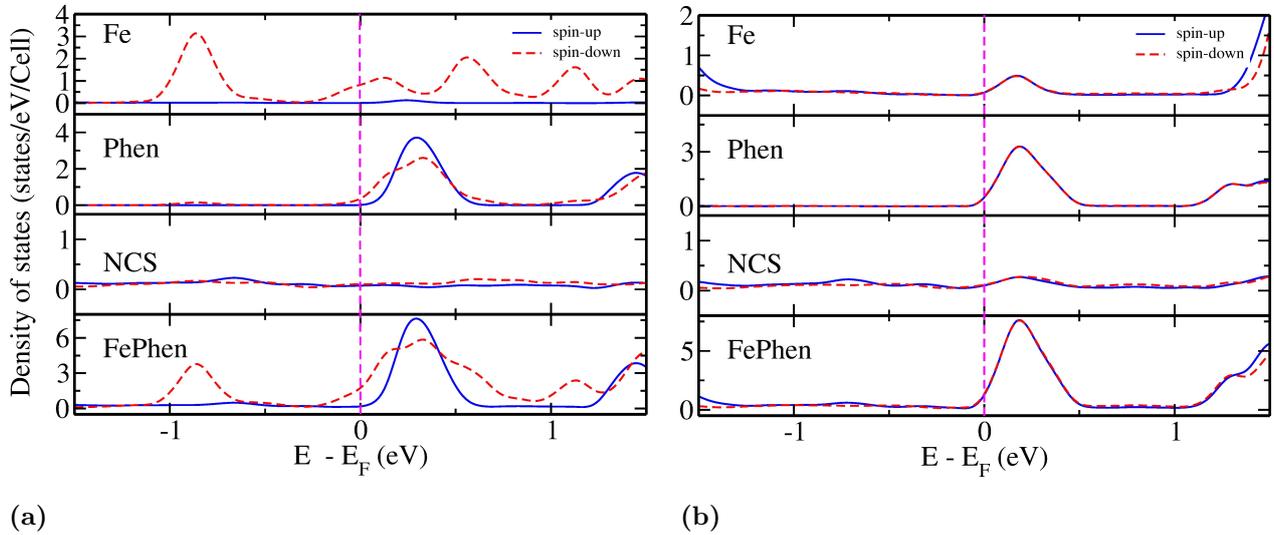


Figure V.4 – Densités d'états spin polarisées calculées en GGA+U+vdW pour l'atome de fer, les groupes phen et NCS de la molécule adsorbée sur Co/Cu(111) en état HS (a) et BS (b). Les DOSs spin-up sont présentées en bleu, et les spin-down en rouge. Le niveau de Fermi est au zéro des énergies.

d'énergie de 1 eV. Ce pic est dû aux contributions de l'atome de fer et du groupe phen par hybridation. Cependant, la DOS spin-up présente un seul pic au niveau de +0.28 eV, en raison des contributions du groupe phen.

Pour l'état BS, nous observons un seul pic à +0.28 eV au dessus de E_F , dû aux contributions des trois composantes, principalement le groupe phen.

Il faut noter que la DOS du groupe NCS est quasiment nulle pour les deux configurations HS et BS, car les différents pics observés dans les systèmes précédents ont complètement disparu sous l'effet de la surface Co/Cu(111). L'influence de cette surface est importante même pour les propriétés électroniques de l'atome de fer dans l'état BS. Une asymétrie importante apparaît pour les énergies inférieures à -1.4 eV et supérieures à 1.4 eV. Nous observons également un élargissement et un déplacement des différents pics de la DOS de l'atome de fer vers les plus basses énergies.

Nous avons calculé la polarisation de spin (voir figure V.5) de la molécule FePhen. Au niveau de Fermi, on obtient une polarisation importante de -84 % qui est similaire en amplitude et de signe opposée à celle du MnPc sur Co(001) de 80% [21].

La densité d'états de la pointe STM, calculée en GGA+U+vdW, est présentée dans la figure V.6. La majorité des états occupés sont des états spin-up, même au niveau de Fermi. La densité d'aimantation de la molécule FePhen sur la surface Co/Cu(111) présentée dans la figure V.7, montre un couplage ferromagnétique entre l'atome de Fe central de la molécule et la surface à travers les groupes NCS, dans les deux états magnétiques. Par rapport au

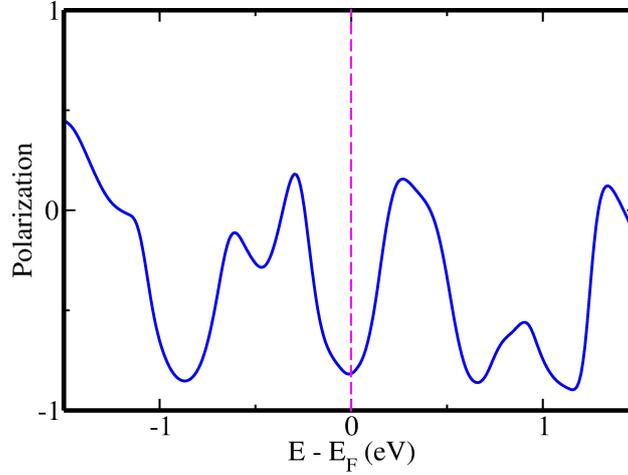


Figure V.5 – Polarisation de spin de la molécule FePhen sur la surface Co/Cu(111) calculée en GGA+U+vdW. La polarisation au niveau de Fermi est de -84 %.

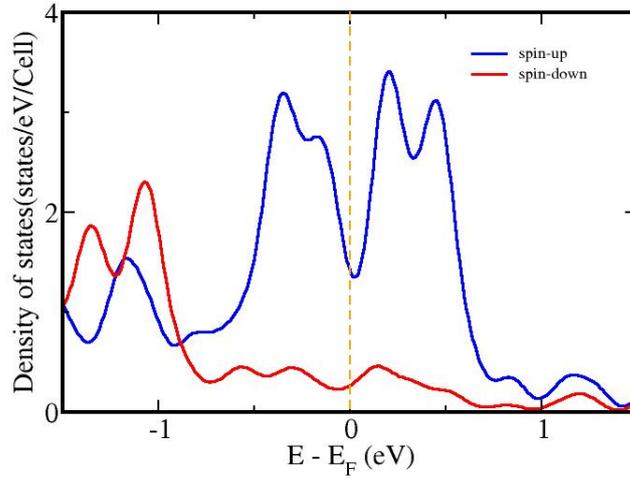


Figure V.6 – Densité d'états de la pointe STM calculée avec GGA+U+vdW.

substrat de cobalt, nous notons une diminution des valeurs de moments magnétiques, en raison probablement de la réduction de couches de cobalt. En effet, nous avons calculé l'énergie de couplage ferromagnétique de la molécule à la surface par

$$\Delta E = E^{AFM} - E^{FM}. \quad (\text{V.57})$$

L'énergie de couplage est réduite à 22.6 meV, comparée à celle de la molécule adsorbée sur le cobalt (25 meV). La surface Co/Cu(111) influe aussi sur la structure octaédrique FeN_6 ,

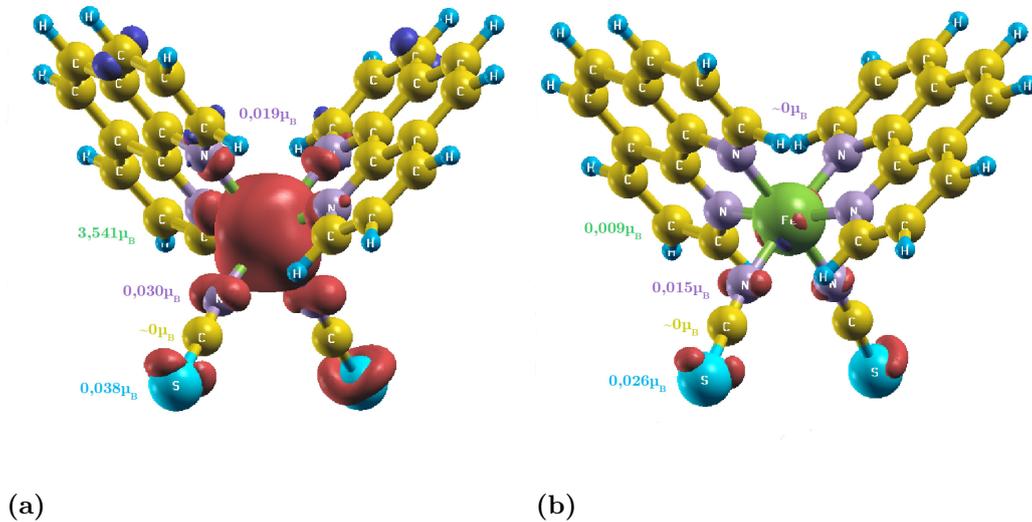


Figure V.7 – Densité d’aimantation calculée en GGA+U+vdW de la molécule FePhen, dans l’état HS (a) et dans l’état BS (b). La densité d’aimantation positive est rouge, et la négative bleue. Les valeurs de moments magnétiques du fer, de l’azote, du carbone et du soufre sont également représentées.

ce qui réduit l’écart énergétique entre les deux états HS et BS à 29.8 kJ/mole. Cet écart est comparable à celui de NCu(001) 26.1 kJ/mole. Cette surface facilite également la transition entre les deux états de spin de la molécule.

3.3 Calculs de conductance selon le modèle de Jullière

Nous discutons dans cette partie la conductance $\frac{dI}{dV}$ calculée en utilisant le modèle de Jullière, et comparons nos résultats à l’expérience. Les résultats théoriques et expérimentaux de la conductance pour la molécule FePhen adsorbée sur Co/Cu(111) en HS et BS sont présentés dans la figure V.8. Les conductances parallèle et antiparallèle montrent des changements importants de forme et de positions de pics de résonance lorsque la molécule FePhen bascule de l’état BS à l’état HS. Ces changements sont des conséquences directes des changements observés dans la DOS de l’atome de Fe provenant de la réduction du champ cristallin des ligands. Dans l’état HS, la conductance parallèle au niveau de Fermi est plus importante que la conductance antiparallèle. Nous pouvons conclure qu’il y a un changement significatif de la conductance en HS provenant principalement de la DOS spin-down des orbitales d du fer. Nous pouvons quantifier ce changement en calculant le rapport de magnétorésistance tunnel (TMR). Au niveau de Fermi, nous trouvons une $TMR = 275\%$ en raisonnable accord avec l’expérience [2].

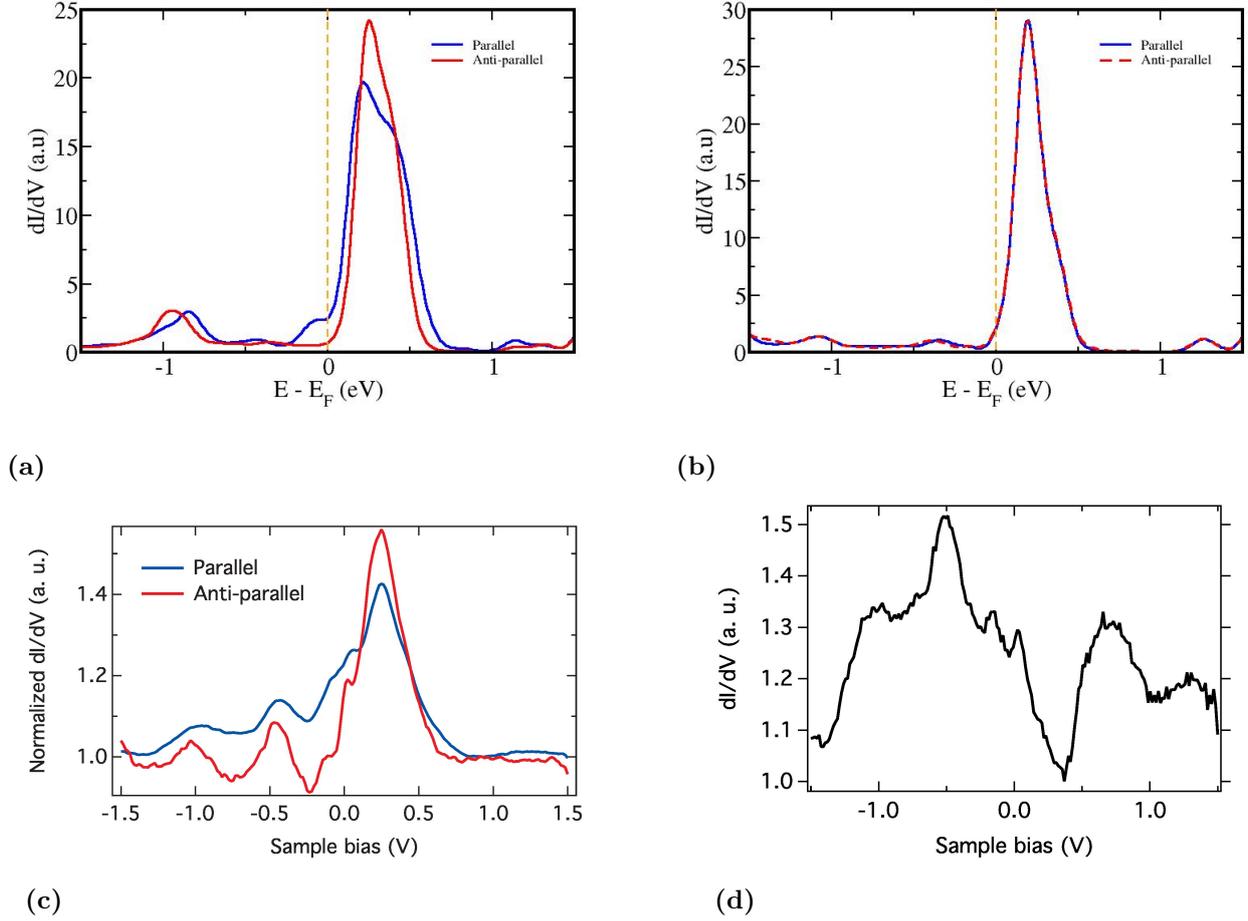


Figure V.8 – Conductance $\frac{dI}{dV}$ calculée selon le modèle de Jullière en GGA+U+vdW pour la molécule FePhen adsorbée sur Co/Cu(111) en état HS (a) et en état BS (b). Conductance expérimentale pour FePhen/Co/Cu(111) en HS (c) et en BS (d) [2].

Nous discutons dans la suite l'origine des différents pics. Autour du niveau de Fermi à 0.3 eV, les orbitales responsables de la transmission sont les orbitales Fe- d hybridées avec les orbitales N- p du groupe phen. En revanche, le pic observé à -1 eV provient uniquement des orbitales d du fer. Le comportement des conductances parallèle et antiparallèle est globalement en bon accord avec les conductances mesurées. Il faut noter que le pic observé expérimentalement à -0.5 eV n'apparaît que légèrement dans nos calculs. Ceci est identifié comme une contribution des orbitales p du groupe NCS. Par conséquent, la forte intensité de ce pic est probablement due aux effets de la surface qui ne sont pas inclus dans le formalisme de Jullière. Dans l'état BS, nous observons un seul pic important à 0.3 eV qui provient principalement de groupe phen. Les pics observés à -1 eV et -0.5 eV en HS, ont quasiment disparu, en raison de l'augmentation

du champ cristallin. En revanche, les mesures de conductance montrent des pics importants à des positions différentes de celles de la conductance calculée, car les spectres sont pris avec une pointe non polarisée (pointe en tungstène). Expérimentalement, lorsque une pointe en Co polarisée en spin est utilisée, on observe des lobes sur la surface de cobalt, mais on arrive pas à distinguer l'état BS [2].

Pour résumer, nous avons montré un accord raisonnable entre les calculs de conductance selon le modèle de Jullière et les mesures expérimentales. Nous confirmerons ces résultats dans la partie suivante en évaluant les caractéristiques $\frac{dI}{dV}$ selon le formalisme de Landauer implémenté dans le code Smeagol.

3.4 Calculs des images STM

La microscopie à effet tunnel (STM) a évolué pour devenir un outil très puissant pour la compréhension de l'adsorption moléculaire sur des surfaces. Dans ce cadre, nous démontrerons comment les images STM calculées théoriquement peuvent être utilisées pour déterminer l'effet du substrat magnétique. Les images STM des états HS et BS de FePhen/Cu(001) sont générées en utilisant l'approximation de Tersoff-Hamann [3].

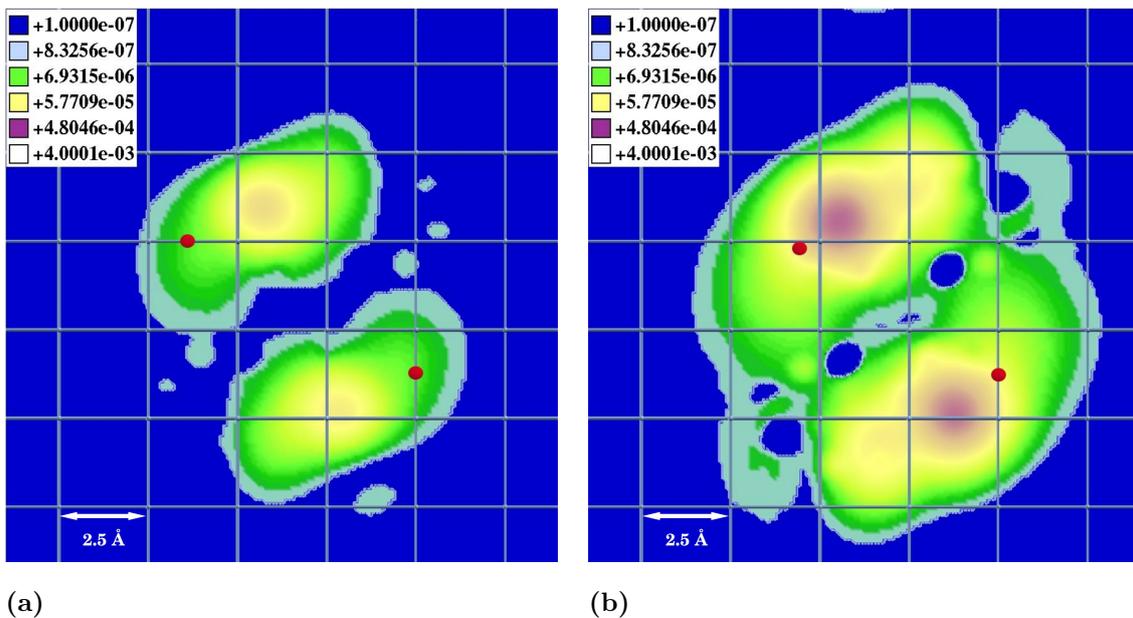


Figure V.9 – Images STM à hauteur constante calculées pour les deux états magnétiques HS (a) et BS (b) au niveau de Fermi. Les positions des deux atomes de soufre sont représentées par des cercles rouges pleins.

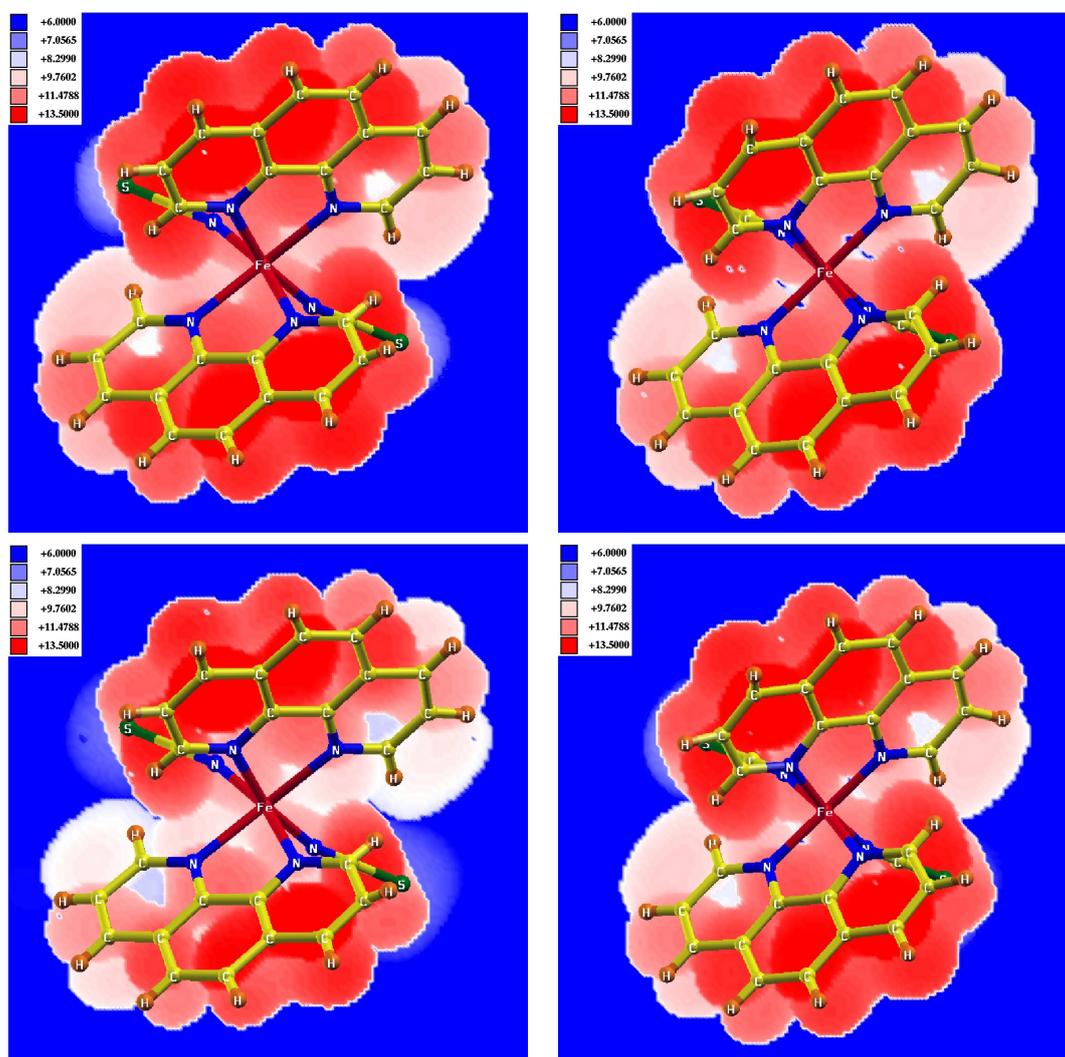


Figure V.10 – Le panneau supérieur montre les images STM calculées à courant constant pour les deux états magnétiques HS (à gauche) et BS (à droite) au niveau de Fermi pour FePhen/Au(001). Le panneau du bas montre les mêmes images mais pour FePhen/Co(001).

La figure V.9 montre les images STM calculées à une hauteur constante de 3 \AA à partir de la partie supérieure de la molécule FePhen à la fois pour les états HS et BS. La LDOS est intégrée sur les états occupés juste au niveau de Fermi en utilisant un petit biais de potentiel de 5 meV (varier cette valeur jusqu'à 10 meV n'a pas affecté de façon significative les images STM). Les positions des atomes de soufre sont également représentées par des cercles rouges remplis. Les images STM montrent deux lobes. Dans l'état HS, les deux lobes sont plus séparés l'un de l'autre que dans l'état BS en bon accord avec les résultats expérimentaux (voir Fig. 1 (c) de la réf. [1]). Ainsi, la molécule FePhen pointe à la surface par l'intermédiaire des groupes NCS et les deux lobes phen pointent vers le haut, comme prédit par notre calcul. La grande

Chapitre V. Propriétés de transport de la molécule FePhen sur une surface métallique

distance entre les lobes de l'état HS est due au fait que l'angle entre les groupes NCS passe de 90,2 degrés dans l'état BS à 95,1 degrés dans l'état HS (voir figure IV.2 où la molécule adsorbée est représentée dans les deux états magnétiques HS et BS). Comme conséquence, les deux lobes de phen sont beaucoup plus séparés en raison de la torsion augmentée de la liaison Fe-N (voir figure IV.2).

La figure V.10 montre les images STM calculées de FePhen/Au(001)(panneau supérieur) et FePhen/Co(001) (panneau inférieur) pour les deux états HS (à gauche) et BS (à droite). Pour la molécule adsorbée sur la surface de cobalt, nous avons choisi de présenter uniquement les images STM de FePhen/Co(001), car elles sont les mêmes pour FePhen/Co(111). Les images STM pour les deux systèmes ont été calculées de la même manière, à courant constant $4 \times 10^{-3} e^- / \text{cm}^3$ en chaque point \mathbf{r} .

Toutes les images STM calculées montrent deux lobes pour les deux états magnétiques HS et BS, en bon accord avec les images STM calculées pour la molécule adsorbée sur le substrat de cuivre et avec l'expérience [1]. Pour ces systèmes nous observons également que la distance entre les deux lobes est plus grande dans l'état HS que dans l'état BS. Comme pour le substrat de cuivre, ce résultat s'explique par un angle plus grand entre les deux groupes phen dans l'état HS, que dans l'état BS. Par comparaison entre les images STM de FePhen/Co(001) et FePhen/Au(001) pour chaque état de spin, la séparation entre les deux lobes pour FePhen/Co(001) est légèrement plus grande que celle pour FePhen/Au(001), en raison de l'effet du substrat magnétique. On peut noter que les positions des atomes de soufre apparaissent sur les images STM pour l'état HS, en raison de la grande distance qui les sépare.

3.5 Calculs de conductance selon le formalisme de Landauer

3.5.1 Jonction $Co/FeN_6/Co$

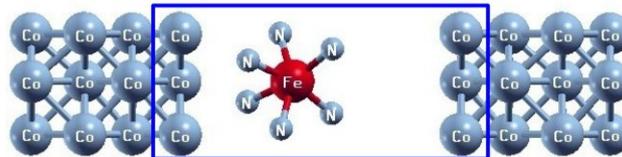


Figure V.11 – Représentation schématique de la jonction $Co/FeN_6/Co$. La région centrale contient l'octaèdre FeN_6 et deux plans de cobalt suivant la direction (001).

Le calcul des caractéristiques $\frac{dI}{dV}$ avec le formalisme de Landauer et Buttiker, pour un sys-

tème à grand nombre d'atomes (551 atomes représentant la pointe et FePhen/Co/Cu(111)) est très exigeant en termes de ressources. Nous avons donc commencé par simplifier le système pour faciliter les calculs. En utilisant le modèle de Jullière, nous avons constaté que la transmission est assurée par les orbitales d de l'atome de fer, hybridées avec les orbitales p des atomes d'azote qui l'entourent. Par conséquent, nous avons simplifié la description des états de la molécule pour n'utiliser que l'octaèdre FeN_6 . Le système considéré dans ce cas, est composé de trois régions, la région centrale contenant l'octaèdre FeN_6 , espacé de 3 Å de part et d'autre des deux électrodes de cobalt (voir figure V.11). Afin de faciliter le calcul, nous avons modélisé la pointe par trois couches de cobalt comme pour la surface. La transmission totale et la densité d'états totale

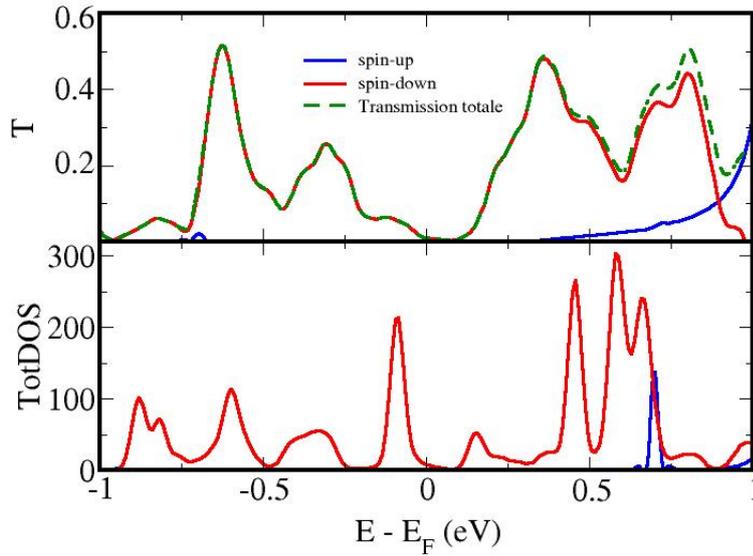


Figure V.12 – Transmission totale par spin de la jonction $Co/FeN_6/Co$ en état HS en configuration parallèle (panneau supérieur) et densité d'états totale de FeN_6 (panneau inférieur) en fonction de l'énergie. Le niveau de Fermi E_F est au zéro des énergies.

de FeN_6 , de la jonction $Co/FeN_6/Co$ en état HS en fonction de l'énergie sont représentées dans la figure V.12. Nous remarquons d'abord que seule la densité d'états spin-down contribue à la transmission. Par conséquent, la conduction à travers l'octaèdre FeN_6 est assurée par les électrons minoritaires. Les pics présents dans la transmission peuvent s'expliquer par ceux de la DOS correspondant aux mêmes niveaux d'énergie. Les pics de la DOS spin-down observés juste avant le niveau de Fermi et autour de $+0.5$ eV correspondent aux orbitales d de l'atome de fer. Ces orbitales sont responsables de la transmission. En revanche, la transmission à travers l'octaèdre FeN_6 seul n'explique pas les résultats expérimentaux, car ce modèle ne tient pas

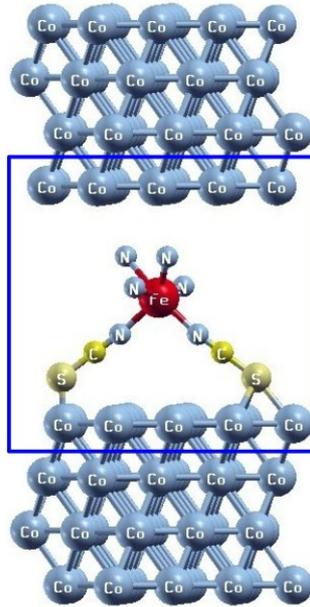


Figure V.13 – Représentation schématique de la jonction $Co/FeN_4(NCS)_2/Co$ en état HS, dont la région centrale contient l’octaèdre FeN_6 adsorbé à la surface de $Co(111)$ par les groupes NCS.

compte de l’interaction directe de la molécule avec le substrat.

3.5.2 Jonction $Co/FeN_4(NCS)_2/Co$

Pour réaliser l’adsorption de la molécule sur la surface de cobalt suivant la direction (111), nous avons utilisé un modèle plus réaliste, en ajoutant les deux groupes NCS. La jonction $Co/FeN_4(NCS)_2/Co$ est illustrée dans la figure V.15, où la distance entre la pointe et l’octaèdre FeN_6 est de 3 Å, tandis que la distance d’adsorption entre les atomes de soufre et la surface de $Co(111)$ est de 1.8 Å. La figure V.14 montre la transmission totale de la jonction $Co/FeN_4(NCS)_2/Co$ et la densité d’états totale de $FeN_4(NCS)_2$ en état HS en fonction de l’énergie. Contrairement au modèle FeN_6 , les résultats obtenus avec $FeN_4(NCS)_2$ montrent que la conduction n’est pas uniquement assurée par les électrons minoritaires, mais également par les électrons majoritaires. Ce changement s’observe par les petits pics de la DOS en spin-up, dus à l’adsorption de l’octaèdre FeN_6 à la surface de $Co(111)$ par les groupes NCS. Pour la DOS spin-down, les pics observés autour de +0.5 eV ont complètement disparu, et nous observons un élargissement des différents pics de la DOS du modèle FeN_6 situés avant le niveau de Fermi. Cet élargissement est dû à l’effet de la surface de cobalt. Il existe une corrélation entre la DOS et la transmission. Les changements observés dans la DOS spin-down influent par conséquent sur le comportement de la transmission. La conductance est améliorée dans ce modèle, en raison de

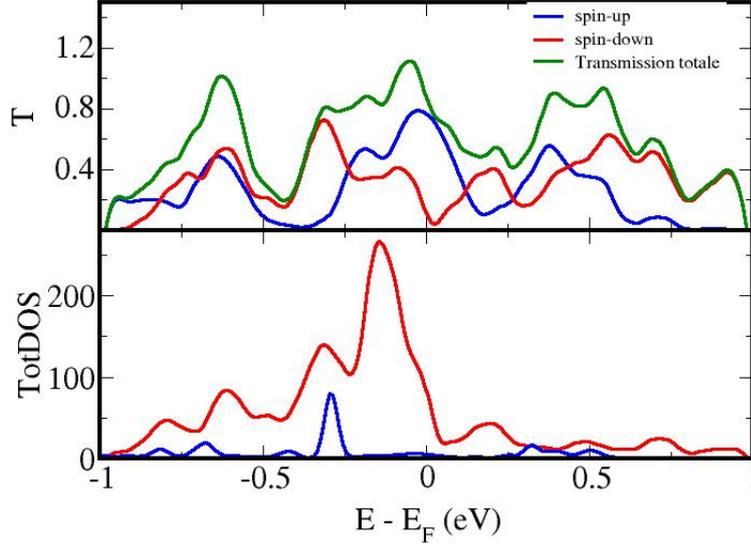


Figure V.14 – Transmission totale par spin de la jonction $Co/FeN_4(NCS)_2/Co$ en état HS en configuration parallèle (panneau supérieur) et densité d'états totale de $FeN_4(NCS)_2$ (panneau inférieur) en fonction de l'énergie. Le niveau de Fermi E_F est au zéro des énergies.

la prise en compte de l'adsorption par les groupes NCS ; néanmoins, ce modèle reste limité et ne permet pas d'interpréter les résultats expérimentaux. Ainsi les simplifications que nous avons proposées, sur la base d'une molécule simplifiée FeN_6 ou $FeN_4(NCS)_2$, ne sont pas réalistes et il conviendrait d'effectuer le calcul complet de la molécule couplée aux deux électrodes.

3.5.3 Jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$

Afin d'expliquer les résultats expérimentaux, nous avons augmenté la taille de la cellule, d'une manière qui nous permet de déposer la molécule entière sur la surface. La région centrale de la jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$ en état HS et en état BS, est illustrée dans la figure V.15a et V.15b, respectivement. La région centrale est constituée de la molécule adsorbée sur cinq couches de cobalt de 20 atomes chacune, et d'une pointe STM. La pointe STM a été modélisée par quatre atomes attachés aux deux couches du cobalt, contenant chacune 20 atomes. La région centrale est connectée à une électrode de gauche et une électrode de droite chacune constituée de trois couches de cobalt. Les conductances parallèle et antiparallèle de la molécule, de la jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$ en état HS et en état BS en fonction de l'énergie sont représentées dans la figure V.16a et V.16b, respectivement. Pour l'état HS, nous avons remarqué d'abord que les conductances parallèle et antiparallèle sont différentes, en accord avec les

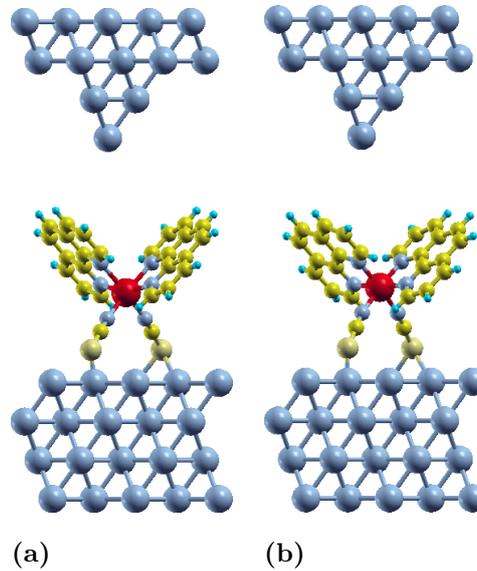


Figure V.15 – Représentation schématique de la région centrale de la jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$ en état HS (a) et en état BS (b), contenant la molécule FePhen adsorbée à la surface de Co(111) et de la pointe STM. Les atomes de soufre sont en position centre pour les deux états HS et BS.

conductances calculées selon le modèle du Jullière (voir figure V.8a). Les conductances parallèle et antiparallèle présentent un pic important entre 0.5 et 0.75 eV et au voisinage de -0.25 eV. Le comportement de ces conductances est en désaccord avec celles mesurées expérimentalement (voir figure V.8c). Ce désaccord est probablement dû aux effets de la surface de cuivre. Pour l'état BS, les conductances parallèle et antiparallèle sont quasiment similaires, mais sont décalées en énergie. Deux pics importants se présentent dans les courbes de conductance au voisinage de 0.25 eV et 0.5 eV et un pic au voisinage de -0.25 eV. Nous remarquons également que le comportement des conductances dans l'état BS est similaire à celui de la conductance mesurée (voir figure V.8d). Nos calculs de conductance selon le formalisme de Landauer et Buttiker ne montrent pas un bon accord avec les résultats expérimentaux. Les calculs de conductances selon ce modèle pour les deux états HS et BS sont encore préliminaires. Nous avons remarqué également que les conductances calculées selon le formalisme de Landauer et Buttiker et celles calculées selon le modèle de Jullière en tenant compte uniquement des atomes de la molécule, sont en désaccord. Ce désaccord est dû aux effets de la surface qui ne sont pas inclus dans les calculs selon le modèle de Jullière. Par conséquent, nous avons calculé les conductances avec ce dernier modèle en tenant compte des quelques atomes de la surface de cobalt qui sont en contact direct avec les atomes de soufre. Les courbes de conductance parallèle et antiparallèle calculées selon ce modèle en état HS et en état BS sont représentées, respectivement, dans les figures V.16c et V.16d. Nous remarquons que ces conductances montrent un comportement

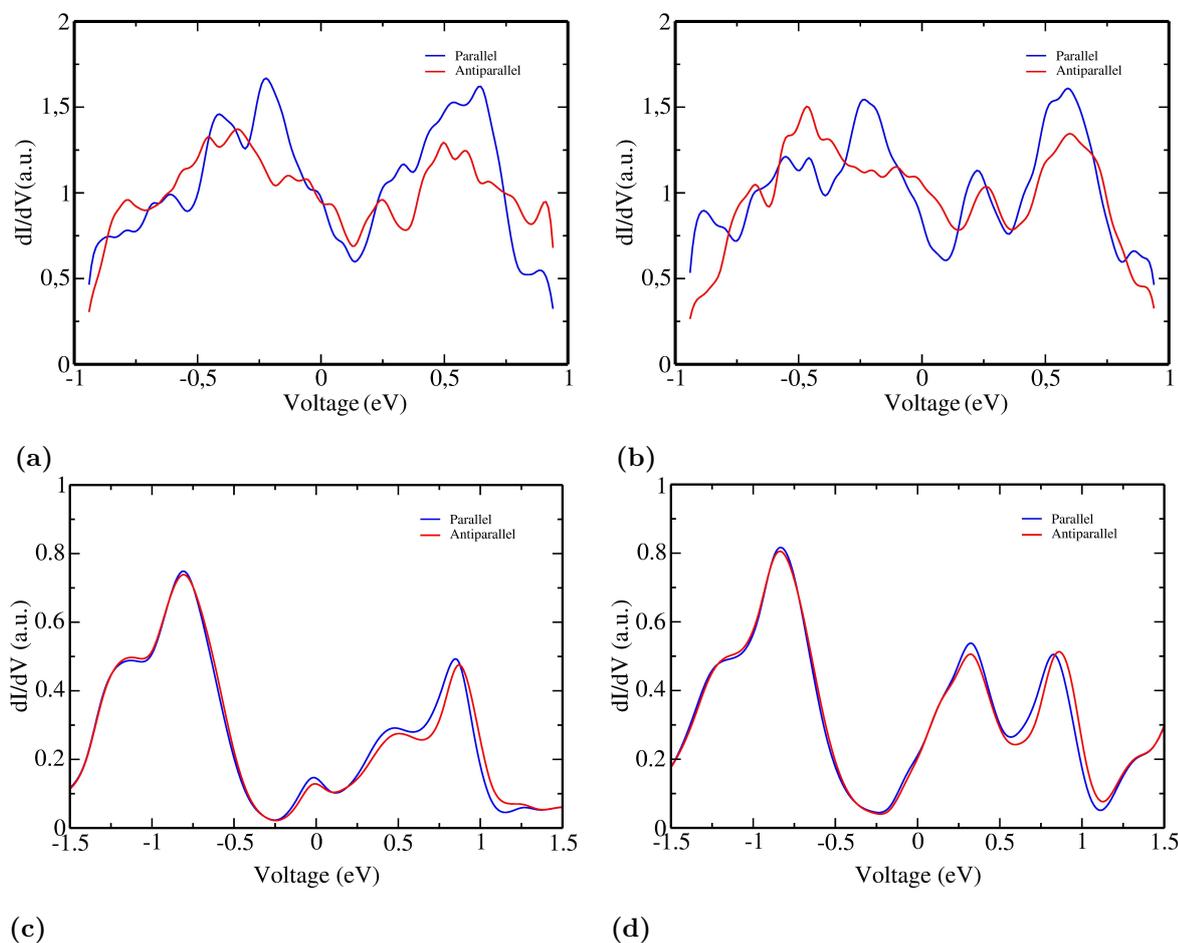


Figure V.16 – Conductance $\frac{dI}{dV}$ calculée selon le formalisme de Landauer et Buttiker pour la jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$ en état HS (a) et en état BS (b). Conductance calculée selon le modèle de Jullière pour la molécule adsorbée sur la surface $Co/Cu(111)$ en tenant en compte des quelques atomes de cobalt de la première couche qui sont en contact direct avec les atomes de soufre en état HS (c) et en état BS (d).

similaire à celui obtenu avec le formalisme de Landauer. Nous identifions les pics observés dans les calculs selon le formalisme de Landauer et Buttiker aux mêmes niveaux d'énergies. Nous déduisons par conséquent que bien que le modèle de Jullière ne tienne pas compte de tous les états de la pointe ainsi que de la surface, il montre un accord raisonnable avec le formalisme de Landauer et Buttiker. Le calcul de conductance, selon le formalisme de Landauer et Buttiker est encore préliminaire et nécessite quelques améliorations. Par exemple, on peut

1. augmenter la taille de la cellule dans le plan (x,y),
2. augmenter le nombre de plans dans la région centrale, afin d'assurer la continuité du potentiel électrostatique avec celui des électrodes,
3. calculer les conductances avec un voltage différent de zéro.

Ce travail nécessite beaucoup de ressources en temps de calcul pour réaliser la jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$ contenant les 551 atomes. Nous ne pouvons par conséquent pas réaliser ce calcul dans la limite du temps consacré à cette thèse et il reste de ce fait une des perspectives de ce travail.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés de transport de la molécule adsorbée sur $Co/Cu(111)$ en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour calculer les images STM dans l'approximation de Tersoff et Hamann et la conductance selon le modèle de Jullière, nous avons utilisé la méthode GGA+U+vdW. Nous avons identifié un couplage ferromagnétique entre la molécule et la surface $Co/Cu(111)$. Comme $N/Cu(001)$, la surface $Co/Cu(111)$ facilite également la transition de spin de la molécule. La polarisation de spin de la molécule est de -84 %. Les calculs de conductance parallèle et antiparallèle avec le modèle de Jullière, sont en accord raisonnable avec l'expérience [2]. Au niveau de Fermi, nous avons montré que le rapport de magnétorésistance tunnel est de 275 %. De même, les images STM dans l'approximation de Tersoff et Hamann [3] en HS et BS sont différentes et sont en accord avec les images STM expérimentales [1]. Pour confirmer l'évaluation des caractéristiques $\frac{dI}{dV}$, calculée avec le modèle de Jullière, nous avons également développé le formalisme de Landauer et Buttiker. Nous avons étudié les propriétés de transport pour des modèles simplifiés de la molécule FePhen selon ce formalisme en utilisant le code Smeagol, fondé à la fois sur la DFT et sur la fonction de Green hors équilibre. Ces modèles ne permettent pas d'interpréter les résultats expérimentaux, et les calculs de conductances de la jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$ pour les deux états HS et BS sont encore préliminaires.

Références bibliographiques

- [1] T. MIYAMACHI, M. GRUBER, V. DAVESNE, M. BOWEN, S. BOUKARI, L. JOLY, F. SCHEURER, G. ROGEZ, T. K. YAMADA, P. OHRESSER, E. BEAUREPAIRE, AND W. WULFHEKEL. *Nature Commun* **3**, 938 (2012). [129](#), [130](#), [147](#), [148](#), [154](#)
- [2] RÉSULTATS DE. Gruber, M. and Beaurepaire, E. and Wulfhekel, W. (2014). [xvi](#), [129](#), [144](#), [145](#), [154](#)
- [3] J. TERSOFF AND D. R. HAMANN. *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (1985). [129](#), [130](#), [131](#), [146](#), [154](#)
- [4] G. KRESSE AND J. FURTHMULLER. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996). [129](#)
- [5] M. JULIERE. *Phys. Lett.* **54A**, 225–226 (1975). [129](#), [130](#)
- [6] A.R. ROCHA, V.M. GARCIA-SUAREZ, S.W. BAILEY, C.J. LAMBERT, J. FERRER, AND S. SANVITO. *Smeagol : Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes*. <http://www.smeagol.tcd.ie>. [129](#)
- [7] S. DATTA. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1995). [129](#)
- [8] H. HAUG AND A. P. JAUHO. *Quantum kinetics in transport and optics of semiconductors*. Springer, Berlin (1996). [129](#)
- [9] C. CAROLI, R. COMBESCOT, P. NOZIERES, AND D. SAINT-JAMES. *Solid State Phys.* **5**, 21 (1972). [129](#)
- [10] J. FERRER, A. MARTIN-RODERO, AND F. FLORES. *Phys. Rev. B* **38**, R10113 (1988). [129](#)
- [11] P. HOHENBERG. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964). [129](#)

Références bibliographiques

- [12] W. KOHN AND L. J. SHAM. Phys. Rev. **140**, A1133–A1138 (1965). [129](#)
- [13] G. HENKELMAN AND H. JONSSON. J. Chem. Phys. **113**, 9978 (2000). [131](#)
- [14] H. OKADA, Y. FUJIMOTO, K. ENDO, K. HIROSE, AND Y. MORI. Phys. Rev. B **63**, 195324 (2001). [132](#)
- [15] S. BERBER AND A. OSHIYAMA. Phys. Rev. B **77**, 165405 (2008). [132](#)
- [16] A. A. EL-BARBARY, R. H. TELLING, C. P. EWELS, M. I. HEGGIE, AND P. R. BRID-
DON. Phys. Rev. B **68**, 144107 (2003). [132](#)
- [17] X. CHEN AND M. ALOUANI. Phys. Rev. B **82**, 094443 (2010). [132](#)
- [18] R. LANDAUER. Phil. Mag. **486**, 836–867 (1969). [132](#)
- [19] E. N. ECONOMOU. *Green's function in quantum physics*. (2006). [135](#)
- [20] S. SANVITO, C. J. LAMBERT, J. H. JEFFERSON, AND BRATKOVSKI. Phys. Rev. B **59**,
11936–11948 (1999). [136](#)
- [21] F. DJEGHLOUL, F. IBRAHIM, M. CANTONI, M. BOWEN, L. JOLY, S. BOUKARI,
P. OHRESSER, F. BERTRAN, P. LE FÈVRE, P. THAKUR, F. SCHEURER, T. MIYA-
MACHI, R. MATTANA, P. SENEOR, A. JAAFAR, C. RINALDI, S. JAVAID, J. ARABSKI,
J. KAPPLER, W. WULFHEKEL, N. B. BROOKES, R. BERTACCO, A. TALEB-IBRAHIMI,
M. ALOUANI, E. BEAUREPAIRE, AND W. WEBER. Nature **3**, 1272 (2013). [142](#)

Conclusion générale et perspectives

Pour bien décrire les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et de transport de la molécule $Fe(phen)_2(NCS)_2$ nous avons calculé l'énergie d'échange et de corrélation en utilisant différentes approximations GGA et GGA+U avec et sans les interactions faibles de van der Waals. Nos calculs ont été effectués en utilisant le code VASP qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées par projection PAW pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

Dans ce travail, nous avons étudié la molécule FePhen sur une surface métallique, ferromagnétique comme le cobalt, ou paramagnétique comme le cuivre ou l'or. Nous avons calculé la trajectoire énergétique minimale de transition de la molécule libre avec la méthode 'Nudged Elastic Band'. Nous avons trouvé que l'énergie de la barrière de potentiel entre les états HS et BS, très importante en GGA, est significativement réduite en GGA+U, en raison de la localisation des orbitales d de l'atome de fer. Cette localisation des orbitales $3d$ réduit l'hybridation avec les atomes d'azote, et facilite le changement des angles des liaisons N-Fe-N lors de la transition BS-HS. Nous avons également développé une méthode basée sur les principes de la méthode NEB, pour déterminer la trajectoire d'énergie minimale (TEM) de la molécule adsorbée sur un substrat métallique. Le calcul de la TEM pour FePhen/Co(111) montre une énergie de barrière de 0.57 eV. Nos calculs montrent que l'état magnétique intermédiaire entre l'état HS $S = 2$ et l'état BS $S = 0$ est l'état méta-stable $S = 1$ et pas un basculement direct de $S = 2$ à $S = 0$.

Nos calculs d'énergie d'adsorption pour FePhen/Cu(001) montrent que la molécule FePhen est fortement liée au substrat de cuivre par les atomes de soufre. Cela permet d'expliquer la coexistence de la molécule FePhen en deux états de spin HS et BS sur la surface de cuivre(001), observée expérimentalement [1]. En revanche, l'addition d'un plan d'azote réduit significative-

ment l'énergie d'adsorption et l'écart énergétique entre les deux états magnétiques. Par conséquent, nous avons confirmé l'observation expérimentale, à savoir l'ajout d'un plan d'azote sur la structure de cuivre facilite la transition de spin de la molécule. Nous avons montré que le substrat de cobalt facilite également la transition de la molécule.

Nos calculs des densités d'états (DOS) des orbitales t_{2g} et e_g pour la molécule libre confirment que l'énergie de champ cristallin dans l'état BS est beaucoup plus grande que celle dans l'état HS. Ce champ cristallin du fer, est légèrement réduit sous l'effet du substrat métallique. En raison de la grande distance qui sépare le substrat métallique de l'atome de fer, les propriétés électroniques de l'atome de fer ne sont que très faiblement influencées par le substrat. Lorsque la molécule est adsorbée sur le cobalt ferromagnétique, les DOSs de l'état BS deviennent asymétriques, en raison du magnétisme induit. Nous avons déduit par conséquent que l'interface FePhen/Co est magnétiquement active, et que les DOSs de l'ion de fer sont en bon accord avec les résultats XAS au seuil L_3 du fer dans les deux états HS et BS. D'après l'analyse de Bader de FePhen/Cu(001), le transfert de charges vers la molécule est négligeable pour les deux états de spin.

Lorsque la molécule est libre ou adsorbée sur une surface paramagnétique, les moments magnétiques dans l'état BS sont nuls sur tous les atomes de la molécule. En revanche, lorsque la molécule est adsorbée sur un substrat magnétique, nous avons montré que les atomes de soufre de la molécule sont couplés ferromagnétiquement au substrat pour les deux états magnétiques de la molécule. Nous avons identifié un couplage ferromagnétique indirect entre l'atome de fer et le substrat de cobalt à travers les groupes NCS. Le calcul de couplage magnétique entre la molécule et la surface de cobalt, en fonction du nombre de couches intermédiaires de cuivre, montre que la portée du couplage est similaire au couplage indirect de type RKKY. Nous avons montré la formation d'un dipôle électrique à l'interface molécule/substrat, lors de l'adsorption et son impact sur le travail de sortie des surfaces de Cu(001) et Co(111).

Nos calculs des images STM au niveau de Fermi, à courant ou hauteur constants, pour les deux configurations HS et BS font apparaître deux lobes. La distance inter-lobes dans l'état HS est plus grande que celle dans l'état BS en bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons également calculé le courant tunnel entre la pointe STM et FePhen/CoCu(111) en utilisant le modèle de Jullière. Les calculs de conductance montrent un accord raisonnable avec l'expérience [2].

L'étude du phénomène de transition de spin dans les complexes de fer (II), et plus particulièrement dans la molécule FePhen, est un sujet très intéressant et riche, qui offre des caractéristiques pertinentes susceptibles d'être utilisées dans plusieurs applications. Ce sujet reste encore ouvert et nécessite d'autres études théoriques pour interpréter les résultats expérimentaux en cours. Aussi présentons nous quelques perspectives pertinentes dans ce domaine :

- Nous souhaiterions tout d'abord continuer l'étude des propriétés de transport pour la jonction $Co/Fe(phen)_2(NCS)_2/Co$ réelle avec le formalisme de Landauer et Buttiker et les comparer à l'expérience.
- Pour réduire l'adsorption de la molécule FePhen avec les substrats métalliques, il serait intéressant de simuler l'introduction d'éléments légers autres que l'azote, tels que le carbone dans le graphène ou le nitrure de bore.
- Il a été récemment montré que si on dépose deux couches de FePhen sur une surface métallique de cuivre, les molécules de la deuxième couche sont toutes en état HS [3]. Ce résultat est surprenant car l'adsorption des molécules de FePhen directement sur la surface du Cu(001) montre la coexistence de deux états HS et BS [1]. Il serait intéressant de comprendre l'effet de l'interaction molécule-molécule sur le mécanisme de transition de spin en calculant l'effet des interactions faibles de van der Waals.
- Le calcul des images STM dans l'approximation de Tersoff et Hamann néglige la structure électronique de la pointe. Nous souhaiterions donc implémenter la méthode de Bardeen dans le code VASP, en introduisant les éléments de matrice du courant tunnel entre les états de la pointe et de la surface.
- Il serait intéressant d'étudier également des molécules présentant une transition de spin avec une hystérésis thermique, telles que les molécules $Fe(4,7-CH_3-phen)_2(NCS)_2$ [4] et $Fe(dpp)_2(NCS)_2$ [5], qui s'avèrent utiles pour des applications dans des dispositifs de mémoires organiques.

Références bibliographiques

- [1] T. MIYAMACHI, M. GRUBER, V. DAVESNE, M. BOWEN, S. BOUKARI, L. JOLY, F. SCHEURER, G. ROGEZ, T. K. YAMADA, P. OHRESSER, E. BEAUREPAIRE, AND W. WULFHEKEL. *Nature Commun* **3**, 938 (2012). [157](#), [159](#)
- [2] RÉSULTATS DE. Gruber, M. and Beaurepaire, E. and Wulfhekel, W. (2014). [158](#)
- [3] M. GRUBER, V. DAVESNE, M. BOWEN, S. BOUKARI, E. BEAUREPAIRE, W. WULFHEKEL, AND T. MIYAMACHI. *Phys. Rev. B* **89**, 195415 (2014). [159](#)
- [4] E. KONIG AND G. RITTER. *Solid State Commun.* **18**, 279–282 (1976). [159](#)
- [5] J. A. REAL, A. B. GASPAR, V. NIEL, AND M. C. MUNOZ. *Coordination Chemistry Reviews* **236**, 121–141 (2003). [159](#)

Références bibliographiques

Annexe 1 : Analyse de Bader

Plusieurs méthodes *ab initio*, et en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité, sont couramment utilisées pour calculer les interactions électroniques dans les molécules ou dans les solides. Il est cependant difficile d'attribuer une charge électronique à chaque atome. Richard Bader a développé une méthode élégante basée uniquement sur la densité de charge électronique, qui permet de décomposer correctement cette densité de charge entre atomes [1–3].

Bader a utilisé une surface de division (appelée surface de flux nul) pour séparer les atomes les uns des autres, sur laquelle la densité de charge est minimale. Chaque volume de Bader entouré par cette surface contient un seul maximum de la densité de charge. Ce maximum est trouvé dans chaque centre atomique, mais peut également se trouver en une autre position [4]. En revanche, la surface de flux nul se trouve dans les régions des liaisons entre atomes avec un minimum de densité de charge.

Plusieurs algorithmes ont été développés pour calculer les volumes de Bader, et les premiers ont été utilisés en chimie quantique pour les charges atomiques de petites molécules. L'algorithme implémenté dans le code VASP lit les densités de charge dans le format VASP, CHGCAR, et génère la charge totale associée à chaque atome, et les surfaces de flux nul définissant le volume de Bader. L'entrée de ces méthodes est une grille des valeurs de la densité de charge définies sur un réseau orthogonal. La grille peut être obtenue à partir des calculs *ab initio* ou de l'expérience. Nous présentons les étapes, que résume la méthode d'analyse de Bader, sur une grille adaptée aux calculs DFT des grosses molécules avec beaucoup d'atomes et des géométries complexes [1–3].

- Tout d'abord, un point initial de la grille est choisi. Une trajectoire de la plus grande

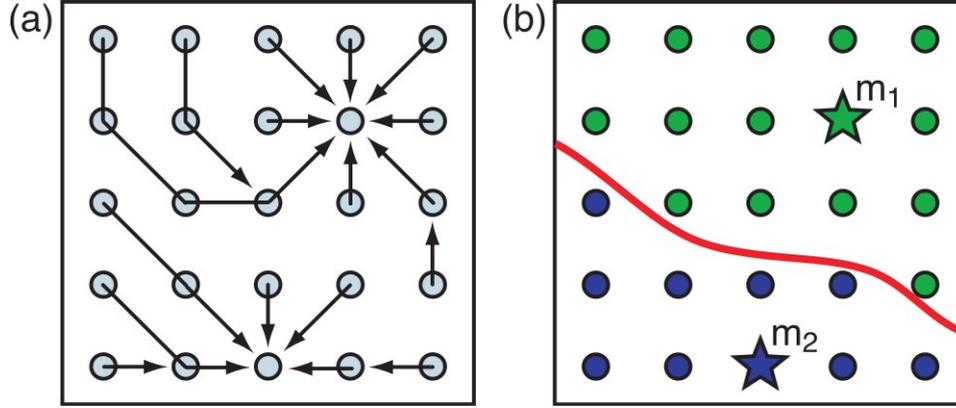


Figure A.1 – Illustration des trajectoires de la plus grande ascension (a) sur une grille de la densité de charge pour trouver les volumes de Bader. Ces trajectoires sont limitées à des points de la grille, se déplaçant à chaque étape vers le point voisin de la grille où le gradient de densité de charge est maximisé. Chaque trajectoire se termine, soit à un nouveau maximum de densité de charge, m_i , soit à un point qui a déjà été attribué. Lorsque tous les points de la grille sont attribués (b), l'ensemble des points qui se terminent à chaque maximum (vert pour m_1 et bleu pour m_2), constituent le volume de Bader. Les surfaces de Bader (courbe en ligne rouge) séparent les volumes [2].

ascension se déplace entre les points voisins le long du gradient de la densité de charge, pour mettre ce point dans un volume de Bader donné.

- Pour chaque point (i, j, k) de la grille le long de la trajectoire, une projection du gradient de la densité de charge a été calculée le long de la direction de chacun des 26 points voisins,

$$\nabla\rho(i, j, k) \cdot \hat{\mathbf{r}}(di, dj, dk) = \frac{\Delta\rho}{|\Delta\mathbf{r}|}, \quad (1)$$

où (di, dj, dk) représente le vecteur entier qui décrit un pas dans la grille vers un point voisin. Les paramètres di, dj et dk peuvent prendre les valeurs suivantes -1, 0, 1, excluant la possibilité $di = dj = dk = 0$. Le vecteur $\hat{\mathbf{r}}(di, dj, dk)$ est la direction normalisée vers le point voisin atteint par un pas de (di, dj, dk) . La projection du gradient de l'équation (1) est calculée avec une différence finie pour chaque point, dont le transfert de la densité de charge vers le proche voisin est donné par :

$$\Delta\rho = \rho(i + di, j + dj, k + dk) - \rho(i, j, k), \quad (2)$$

et la distance au proche voisin est

$$|\Delta\mathbf{r}| = |\mathbf{r}(i + di, j + dj, k + dk) - \mathbf{r}(i, j, k)|. \quad (3)$$

-
- Un des 26 points voisins est ensuite déterminé en tant que point suivant le long de la trajectoire d'ascension. Ce point voisin $(i+di, j+dj, k+dk)$, est celui qui maximise la projection du gradient de l'équation (1). Ce gradient doit être positif afin d'effectuer un pas. S'il ne l'est pas, le point (i, j, k) est considéré comme un maximum de la densité de charge.
 - La trajectoire de la plus grande ascension est suivie jusqu'à un maximum de densité de charge. Chaque nouveau maximum constaté est attribué à une valeur entière correspondant à l'ordre dans lequel il a été trouvé. Dans un tableau de même dimension que la densité de charge, on attribue cette valeur entière à tous les points de la trajectoire, car chaque point de la trajectoire prend fin à ce même maximum. De cette façon, tous les points le long de la trajectoire sont associés à un volume de Bader autour d'un des maxima de la densité de charge.
 - Chaque point de la grille de la densité de charge est analysé de cette manière. Les points de grille qui sont déjà affectés à un volume de Bader sont ignorés, de sorte que les trajectoires d'ascension ne peuvent prendre que les points de la grille non affectés. Les trajectoires se terminent si elles atteignent un point qui a déjà été attribué, ou lorsqu'un nouveau maximum de densité de charge est trouvé. La figure A.1 illustre les deux types de trajectoires. Si la trajectoire se termine à un point attribué au réseau, le point de départ et tous les points le long de la trajectoire sont affectés à ce même volume de Bader. Si la trajectoire se termine à un nouveau maximum de densité de charge, une nouvelle valeur entière est attribuée à ce maximum de densité de charge, et à tous les points le long de cette trajectoire.
 - Après l'analyse de tous les points de la grille de cette manière, chaque point est affecté à un volume de Bader. La charge totale dans chaque région de Bader est calculée en intégrant la densité de charge sur les points de grille affectés à cette région. La surface autour d'un volume de Bader peut être visualisée en traçant la densité de charge de ce volume individuel de Bader.

Cette répartition de charge peut être utilisée pour déterminer les moments multipolaires d'atomes ou de molécules interagissantes. Plusieurs améliorations ont été proposées à cette approche, afin d'intégrer avec plus de précision la densité de charge dans chaque volume de Bader [3].

Références bibliographiques

- [1] G. HENKELMAN, A. ARNALDSSON, AND H. JONSSON. *Comput. Mater. Sci.* **36**, 354–360 (2006). [163](#)
- [2] E. SANVILLE, D. K. STEVEN, R. SMITH, AND G. HENKELMAN. *J. Comput. Chem.* **28**, 899–908 (2006). [xvii](#), [163](#), [164](#)
- [3] R. F. W. BADER. *Phys. Rev. B* **49**, 13348 (2004). [163](#), [165](#)
- [4] G. K. H. MADSEN, C. GATTI, B. B. IVERSEN, L.J. DAMJANOVIC, G. D. STUCKY, AND V. I. SRDANOV. *Phys. Rev. B* **59**, 12359 (1999). [163](#)

Références bibliographiques

Annexe 2 : Méthode Nudged Elastic Band

La méthode 'Nudged Elastic Band' (NEB) [1, 2] prévoit de déterminer la trajectoire énergétique minimale (TEM) entre deux minima locaux. Cette méthode s'est révélée très efficace pour estimer les taux de transition, tels que les taux de réactions chimiques ou de diffusion d'un atome ou d'une molécule sur des surfaces métalliques [3].

L'idée consiste à interpoler un ensemble d'images, typiquement de l'ordre de 4 à 20, entre l'état

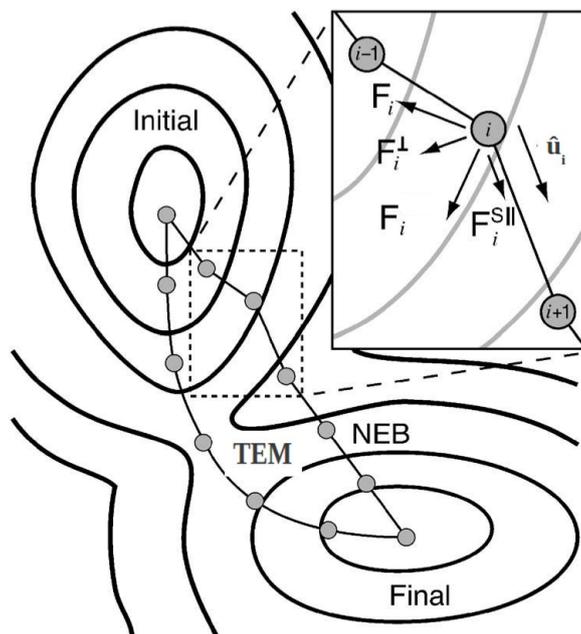


Figure A.1 – Deux éléments constituent la force de la méthode NEB \mathbf{F}_i : la force du ressort $\mathbf{F}_i^{\text{s||}}$, le long de la tangente $\hat{\mathbf{u}}_i$, et la force perpendiculaire en raison du potentiel \mathbf{F}_i^{\perp} [1].

initial et l'état final. Pour trouver la TEM, une interaction de ressort entre les images voisines est ajoutée, afin d'assurer la continuité de la trajectoire, imitant ainsi une bande élastique. On considère une bande élastique à $N+1$ images, dénotées $\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$, dont les points

Annexe 2 : Méthode Nudged Elastic Band

d'extrémité, \mathbf{R}_0 et \mathbf{R}_N sont fixes, correspondant aux deux minima d'énergie, l'état initial et l'état final. Les $N - 1$ images intermédiaires sont déterminées par une interpolation linéaire entre l'état initial et l'état final. La relaxation de ces images, afin de trouver la TEM, par la méthode NEB, s'effectue à travers un système de projection de forces ; la force de potentiel qui agit perpendiculairement à la bande, et la force du ressort qui agit le long de la bande. Pour effectuer cette projection, il est nécessaire d'estimer la tangente à la trajectoire au niveau de chaque image et à chaque itération au cours de la minimisation. Cette méthode se distingue des autres méthodes de bandes élastiques, qui assurent que les forces de ressort n'interfèrent pas avec la convergence de la bande élastique au TEM, et que la force réelle n'affecte pas la distribution des images le long de la TEM. La force totale NEB sur chaque image i est définie par deux composantes indépendantes [1, 2] :

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^s|_{\parallel} - \nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp}. \quad (1)$$

La première composante représente la force réelle donnée par

$$\nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla E(\mathbf{R}_i) - \nabla E(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\mathbf{u}}_i, \quad (2)$$

où E_i est l'énergie de l'image i , $E(\mathbf{R}_i)$. La deuxième composante représente la force du ressort, qui est donnée par :

$$\mathbf{F}_i^s|_{\parallel} = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|)\hat{\mathbf{u}}_i, \quad (3)$$

où k est la constante de raideur du ressort, et $\hat{\mathbf{u}}_i = \frac{\mathbf{u}_i}{|\mathbf{u}_i|}$ la tangente locale normalisée à l'image i . La tangente \mathbf{u}_i dans la méthode NEB, détermine la direction du déplacement de chaque image i pour trouver sa position d'équilibre. La tangente pour chaque image i est estimée à partir d'une des deux images adjacentes, ayant la plus haute énergie, \mathbf{R}_{i+1} ou \mathbf{R}_{i-1} . Le vecteur tangente \mathbf{u}_i est défini par [3] :

$$\mathbf{u}_i = \begin{cases} \mathbf{u}_i^+ & \text{si } E_{i+1} > E_i > E_{i-1} \\ \mathbf{u}_i^- & \text{si } E_{i+1} < E_i < E_{i-1}, \end{cases} \quad (4)$$

où $\mathbf{u}_i^+ = \mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i$ et $\mathbf{u}_i^- = \mathbf{R}_{i-1} - \mathbf{R}_i$. Cette estimation est valable quand l'image i a une énergie plus faible que l'énergie d'une des deux images voisines ($i + 1$ ou $i - 1$). Dans le cas où l'image i se trouve dans un minimum ou un maximum, $E_{i+1} > E_i < E_{i-1}$ ou $E_{i+1} < E_i > E_{i-1}$, la tangente est estimée de la façon suivante [3] :

$$\mathbf{u}_i = \begin{cases} \mathbf{u}_i^+ \Delta E_i^{\max} + \mathbf{u}_i^- \Delta E_i^{\min} & \text{si } E_{i+1} > E_{i-1} \\ \mathbf{u}_i^+ \Delta E_i^{\min} + \mathbf{u}_i^- \Delta E_i^{\max} & \text{si } E_{i+1} < E_{i-1}, \end{cases} \quad (5)$$

où

$$\Delta E_i^{\max} = \max(|E_{i+1} - E_i|, |E_{i-1} - E_i|), \quad (6)$$

et

$$\Delta E_i^{\min} = \min(|E_{i+1} - E_i|, |E_{i-1} - E_i|). \quad (7)$$

Le calcul NEB commence à partir d'une trajectoire initiale typiquement linéaire qui connecte l'état initial et l'état final. Un algorithme de minimisation est ensuite utilisé pour faire déplacer les images dans la direction de la force donnée par l'équation 8. Nous utilisons l'algorithme de Verlet [4] pour la minimisation. L'image converge vers la TEM avec une constante d'espace-ment égale pour tous les ressorts. La convergence est atteinte lorsque la grandeur de la force sur l'ensemble des images est inférieure à la force maximale spécifiée (critère de convergence) F_{\max} , $[\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{F}_i]^{\frac{1}{2}} < F_{\max}$. La trajectoire d'énergie minimale peut passer par un ou plusieurs minima, en plus de deux minima à l'état initial et à l'état final. Ces derniers correspondent à des configurations intermédiaires stables. Cette trajectoire peut également passer par un ou plusieurs maxima, chacun correspondant à un point de selle.

Annexe 2 : Méthode Nudged Elastic Band

Références bibliographiques

- [1] D. SHEPPARD, R. TERRELL, AND G. HENKELMAN. *J. Chem. Phys.* **128**, 134106 (2008). [xvii](#), [169](#), [170](#)
- [2] G. HENKELMAN AND H. JONSSON. *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000). [169](#), [170](#)
- [3] G. HENKELMAN, B. P. UBERUAGA, AND H. JONSSON. *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000). [169](#), [170](#)
- [4] H. JONSSON, G. MILLS, AND K. W. JACOBSEN. *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*. [171](#)

Références bibliographiques

Annexe 3 : Méthode de Tersoff et Hamann

Un des problèmes les plus fondamentaux en physique du solide est la détermination des structures des surfaces. Pour ce faire, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer ont inventé la microscopie à effet tunnel (STM) en 1981, pour laquelle ils ont obtenu le prix Nobel de physique. Il s'agit d'un microscope en champ proche, qui utilise un phénomène quantique, l'effet tunnel, pour déterminer la morphologie et la densité d'états électroniques de surfaces conductrices ou semi-conductrices, avec une résolution spatiale pouvant être égale ou inférieure à la taille des atomes. La STM permet de mesurer le courant résultant du passage des électrons entre la pointe et la surface par effet tunnel. La résistance tunnel entre la surface et la pointe est finie et mesurable. La pointe scanne la surface en deux dimensions, et la hauteur entre la pointe et la surface est ajustée en temps réel pour maintenir un courant constant. Cette expérience produit une description très détaillée de la morphologie de la surface.

La première théorie quantitative concernant le courant tunnel, dédiée au microscope à effet tunnel, est fondée sur le formalisme de Bardeen [1]. Ce formalisme est basé sur la théorie de perturbation dépendant du temps à l'interaction pointe-surface.

Le système considéré dans ce formalisme est composé de deux électrodes, la pointe STM et la surface de l'échantillon séparées par du vide suivant la direction z , ainsi qu'illustré dans la figure A.1. Cette séparation conduit par conséquent à deux équations de Schrödinger correspondant à la pointe et à la surface, données respectivement par :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi^P = H^P \psi^P = \left(\frac{-\nabla^2}{2} + U^P \right) \psi^P = \varepsilon^P \psi^P, \quad (1)$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi^S = H^S\psi^S = \left(\frac{-\nabla^2}{2} + U^S\right)\psi^S = \varepsilon^S\psi^S, \quad (2)$$

où $\frac{-\nabla^2}{2}$ représente l'opérateur de l'énergie cinétique, U^P et U^S sont respectivement les potentiels de la pointe et de la surface. La fonction d'onde d'une seule particule de l'ensemble du système est déterminée par l'hamiltonien totale :

$$H = \frac{-\nabla^2}{2} + U^P + U^S. \quad (3)$$

Pour décrire le transfert d'électrons par effet tunnel entre la pointe et la surface, on applique

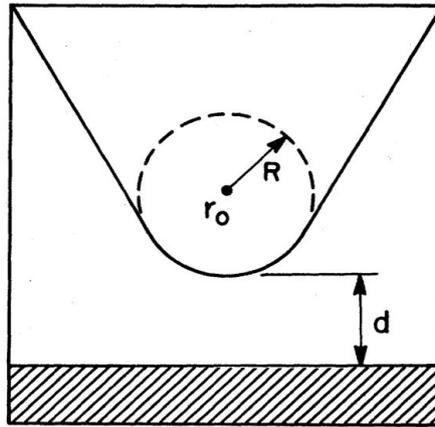


Figure A.1 – Illustration schématique de la pointe STM et de la surface. La pointe STM est considérée localement sphérique de rayon R . La distance séparant la pointe de la surface est d , et r_0 est le centre de la pointe [2].

la théorie de perturbation dépendant du temps. L'équation de Schrödinger de l'ensemble du système s'écrit :

$$i\frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi(t)\rangle, \quad (4)$$

où $|\psi(t)\rangle$ est la fonction d'onde dépendant du temps, gouvernée par l'hamiltonien de l'ensemble du système. La probabilité de transmission par effet tunnel de l'échantillon à la pointe, est donnée par le recouvrement de la fonction d'onde dépendant du temps $|\psi(t)\rangle$ et de la fonction d'onde de la pointe $|\psi_\nu^P\rangle$:

$$\langle \psi_\nu^P | \left[i\frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} \right] = \langle \psi_\nu^P | H |\psi(t)\rangle. \quad (5)$$

On utilise ensuite l'équation de Schrödinger de la pointe (équation 1), et on obtient :

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_\nu^P | \psi \rangle &= \langle \psi_\nu^P | \left(i \frac{\partial}{\partial t} | \psi \rangle \right) + \left(i \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_\nu^P | \right) | \psi \rangle \\
&= \langle \psi_\nu^P | H | \psi \rangle - \langle \psi_\nu^P | H^P | \psi \rangle \\
&= \langle \psi_\nu^P | \left(\frac{-\nabla^2}{2} + U_\mu^S + U_\nu^P \right) | \psi \rangle - \langle \psi_\nu^P | \left(\frac{-\nabla^2}{2} + U_\nu^P \right) | \psi \rangle \\
&= \langle \psi_\nu^P | U_\mu^S | \psi \rangle.
\end{aligned} \tag{6}$$

On considère que l'état initial du processus tunnel est localisé dans la région de l'échantillon, où $|\psi(t \rightarrow -\infty)\rangle = |\psi_\mu^S\rangle$.

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_\nu^P | \psi \rangle = \langle \psi_\nu^P | U_\mu^S | \psi_\mu^S \rangle. \tag{7}$$

$\langle \psi_\nu^P | U_\mu^S | \psi_\mu^S \rangle$ est la quantité qui détermine la force de la perturbation. Cette perturbation est considérée comme petite, puisque la fonction d'onde finale $|\psi_\nu^P\rangle$ est localisée dans la région de la pointe où le potentiel U_μ^S est très faible. Le courant tunnel I résultant du passage des électrons entre la pointe et la surface est donné par le formalisme de Bardeen [1] comme suit :

$$I = 2\pi \sum_{\mu,\nu} f(\varepsilon_\mu) [1 - f(\varepsilon_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}^{PS}|^2 \delta(\varepsilon_\mu - \varepsilon_\nu), \tag{8}$$

où $f(\varepsilon_\mu)$ est la distribution de Fermi-Dirac, V le voltage appliqué, ε_μ et ε_ν les valeurs propres des hamiltoniens H_μ^P et H_ν^S associées aux états propres $|\psi_\nu^P\rangle$ et $|\psi_\mu^S\rangle$. $M_{\mu\nu}^{PS}$ décrit les éléments de matrice à effet tunnel entre les états $|\psi_\nu^P\rangle$ de la pointe et $|\psi_\mu^S\rangle$ de la surface :

$$M_{\mu\nu}^{PS} = \langle \psi_\nu^P | U_\mu^S | \psi_\mu^S \rangle. \tag{9}$$

Bardeen a introduit par la suite des approximations supplémentaires afin d'évaluer les éléments de matrice. Il a supposé que le potentiel U_μ^S est nul dans la région de la pointe et que U_ν^P est nul dans la région de l'échantillon. Comme le potentiel de la surface U_μ^S est supposé nul dans la région de la pointe, les éléments de matrice s'écrivent comme une intégrale sur la région de l'échantillon seulement :

$$M_{\mu\nu}^{PS} = \int_{\text{échantillon}} d\mathbf{r} \psi_\nu^{P*} U_\mu^S \psi_\mu^S \tag{10}$$

Annexe 3 : Méthode de Tersoff et Hamann

On utilise ensuite l'équation de Schrödinger de la surface (équation 2), et $M_{\mu\nu}^{PS}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} M_{\mu\nu}^{PS} &= \int_{\text{échantillon}} d\mathbf{r} \psi_{\nu}^{P*} \left(\varepsilon_{\mu}^S + \frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_{\mu}^S \\ &= \int_{\text{échantillon}} d\mathbf{r} \left(\psi_{\nu}^{P*} \varepsilon_{\mu}^S \psi_{\mu}^S + \psi_{\nu}^{P*} \frac{\nabla^2}{2} \psi_{\mu}^S \right). \end{aligned} \quad (11)$$

A partir de l'équation 8, nous déduisons que le courant tunnel est non nul uniquement lorsque $\varepsilon_{\mu}^S = \varepsilon_{\nu}^P$. Par conséquent, nous remplaçons ε_{μ}^S par ε_{ν}^P dans l'équation 11, et nous obtenons :

$$M_{\mu\nu}^{PS} = \int_{\text{échantillon}} d\mathbf{r} \left(\psi_{\nu}^{P*} \varepsilon_{\nu}^P \psi_{\mu}^S + \psi_{\nu}^{P*} \frac{\nabla^2}{2} \psi_{\mu}^S \right). \quad (12)$$

Ensuite, on introduit l'équation de Schrödinger de la pointe (équation 1), et $M_{\mu\nu}^{PS}$ devient :

$$M_{\mu\nu}^{PS} = \int_{\text{échantillon}} d\mathbf{r} \left(\psi_{\mu}^S \left(U_{\mu}^P - \frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_{\nu}^{P*} + \psi_{\nu}^{P*} \frac{\nabla^2}{2} \psi_{\mu}^S \right). \quad (13)$$

U_{ν}^P est nul dans la région de la surface, les éléments de matrice s'écrivent sous la forme suivante :

$$M_{\mu\nu}^{PS} = -\frac{1}{2} \int_{\text{échantillon}} d\mathbf{r} \left(\psi_{\mu}^S \nabla^2 \psi_{\nu}^{P*} - \psi_{\nu}^{P*} \nabla^2 \psi_{\mu}^S \right). \quad (14)$$

Le calcul de ces éléments de matrice est ensuite simplifié par des approximations relatives à la pointe, dont la première a été proposée par Tersoff et Hamann [2]. Cette approche a été développée en 1984, peu après l'invention du STM. Tersoff et Hamann ont montré que le courant tunnel est proportionnel à la densité d'état locale de la surface à la position de la pointe, évaluée à l'énergie de Fermi. Dans cette approximation, la surface est traitée correctement, tandis que la pointe est modélisée comme un potentiel local et sphérique. La pointe simulée par une sphère de rayon R localisée au point \mathbf{r}_0 est séparée de la surface par une distance d (voir figure A.1). En effet, la fonction d'onde de l'atome de la pointe est une fonction atomique de type s , et s'exprime sous la forme suivante :

$$\psi_{\nu}^P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{C}{k_{\nu} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \exp(-k_{\nu} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|), \quad (15)$$

avec k_{ν} la constante de décroissance dans le vide, et \mathbf{r}_0 le centre de la pointe. Pour faciliter le calcul des éléments de matrice, nous introduisons la fonction de Green [3] pour remplacer la

fonction d'onde de la pointe, qui est déterminée par :

$$\left(\nabla^2 - k_\nu^2\right) G_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (16)$$

La fonction de Green [3] et la fonction d'onde de la pointe sont reliées par l'équation suivante :

$$G_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{k_\nu}{4\pi C} \psi_\nu^P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (17)$$

On réécrit les éléments de matrice, mais maintenant dans la région de la pointe :

$$M_{\mu\nu}^{PS} = -\frac{1}{2} \int_{\text{pointe}} d\mathbf{r} \left(\psi_\nu^P(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_\mu^S(\mathbf{r})^* - \psi_\mu^S(\mathbf{r})^* \nabla^2 \psi_\nu^P(\mathbf{r}) \right) \quad (18)$$

Les éléments de matrice sont évalués en exprimant, d'une part la fonction d'onde de la pointe en fonction de la fonction de Green, et d'autre part la fonction d'onde de la surface comme une onde de Bloch pondérée par une constante de décroissance dans le vide k_μ . Les constantes de décroissance sont identiques $k_\mu = k_\nu$, car les énergies de la pointe et de la surface sont égales.

$$\begin{aligned} M_{\mu\nu}^{PS} &= -\frac{2\pi}{k_\nu} C \int_{\text{pointe}} d\mathbf{r} \left[G_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) k_\mu^2 \psi_\mu^S(\mathbf{r})^* \right. \\ &\quad \left. - \psi_\mu^S(\mathbf{r})^* \left(k_\nu^2 G_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \right) \right] \\ &= \frac{-2\pi}{k_\nu} C \psi_\mu^S(\mathbf{r}_0)^*. \end{aligned} \quad (19)$$

Les éléments $M_{\mu\nu}^{PS}$ dépendent uniquement de la fonction d'onde correspondant à la surface, localisée à la position \mathbf{r}_0 centre de la pointe. Par conséquent, le courant tunnel est proportionnel à la densité d'état local de la surface à la position de la pointe.

$$I = \frac{8\pi^3}{k_\mu^2} \sum_\mu |\psi_\mu(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(\varepsilon_\mu - \varepsilon_F), \quad (20)$$

Références bibliographiques

- [1] J. BARDEEN. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961). [175](#), [177](#)
- [2] J. TERSOFF AND D. R. HAMANN. *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (1985). [xvii](#), [176](#), [178](#)
- [3] E. N. ECONOMOU. *Green's function in quantum physics*. (2006). [178](#), [179](#)

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est d'utiliser le calcul ab initio fondé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) pour calculer et comprendre la transition HS-BS de la molécule FePhen adsorbée sur un substrat métallique. Il s'agit d'abord de décrire les interactions entre FePhen et un substrat métallique ferromagnétique, comme le Co, ou un substrat paramagnétique comme l'or ou le cuivre. Nous avons calculé la barrière de potentiel nécessaire pour basculer la molécule de l'état BS à l'état HS en utilisant la méthode 'Nudged Elastic Band' (NEB) et développé une méthode basée sur les principes de la méthode NEB, pour déterminer la trajectoire d'énergie minimale (TEM) de la molécule adsorbée sur un substrat métallique. Nous avons calculé le couplage ferromagnétique entre la molécule et le cobalt en fonction du nombre de couches intermédiaires de cuivre. Nous avons étudié en particulier (1) le rôle joué par les interactions van der Waals, (2) la modélisation de la microscopie à effet tunnel (STM) et (3) les propriétés de transport. Nous avons calculé les images STM en utilisant l'approximation de Tersoff et Hamann, qui montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons étudié les propriétés de transport de la molécule FePhen adsorbée sur une surface métallique, en utilisant le code Smeagol basé sur la méthode des fonctions de Green hors-équilibre, et le formalisme de Landauer.

Mots clés : Ab initio, DFT, van der Waals, fonction de Green, VASP, Siesta, Smeagol, phénomène de transition de spin, couplage magnétique, énergie de barrière, images STM, transport électronique.

Abstract

The main objective of this PhD thesis is to use ab initio methods based on DFT to calculate and understand the mechanism of spin crossover phenomena in FePhen molecule adsorbed on a metallic substrate. We studied the structural, electronic and magnetic properties of the free and adsorbed FePhen molecule on a ferromagnetic metal substrate, such as cobalt, or a paramagnetic substrate such as gold or copper. We calculated the energy barrier required for the molecule to switch from low-spin to high-spin states using the 'Nudged Elastic Band' (NEB) method. We also computed the ferromagnetic coupling between two magnetic layers, the magnetic FePhen molecule and the cobalt substrate according to the number of non-magnetic intermediate layer of copper. The focus is mainly on (1) the role played by van der Waals interactions, (2) the modeling of scanning tunneling microscopy (STM) and (3) the transport properties. We calculated the STM images using the Tersoff-Hamann approximation, which showed a good agreement with recent experimental STM images. We studied the transport properties of the adsorbed molecule FePhen on a metallic surface, using the Smeagol code which is based on the non-equilibrium Green's function and Landauer formalism.

Keywords : Ab initio, DFT, van der Waals, Green function, VASP, Siesta, Smeagol, spin crossover phenomena, magnetic coupling, energy barrier, STM images, electronic transport.