

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF

UFAS (ALGERIE)

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCE

Option : Physique du Solide

Par

Mr. Khaled BOUFALA

THEME

**CALCUL PAR LA METHODE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE DES
STRUCTURES ELECTRONIQUES DES NANOSTRUCTURES D'ALLIAGES
RELAXÉES**

Soutenue le : 29/06/2011

Devant le Jury :

Dr. LAYADI Abdelhamid	Professeur	U.F. Abbas. de Setif	Président
Dr. SAMAH Madani	MCA	U.A. MIRA de Béjaia	Rapporteur
Dr. BELKHIR Mohand Akli	Professeur	U.A. MIRA de Béjaia	Examineur
Dr. BOUHEMADOU Abdelmadjid	Professeur	U.F. Abbas. de Setif	Examineur
Dr. HOUARI Abdeslam	MCA	U.A. MIRA de Béjaia	Examineur
Dr. CHERGUI Abdelhamid	Professeur	U.F. Abbas. de Setif	Co-rapporteur

Remerciements

Je tiens à remercier d'abord l'université de Ferhat ABBAS de Sétif (Recteur, Enseignants et administrateurs) de m'avoir accueillis pendant la durée de mes inscriptions. Je remercie aussi l'université de Béjaia de m'avoir offert les conditions et les moyens de travail.

Le Dr. Lucas Fernandez-Seivane et le Pr. Jaime Ferrer Lucas m'ont apporté leurs soutiens dans la partie simulation avec le code Siesta, de ce fait je les remercie vivement ainsi que mes amis à l'université de Bejaia. Je remercie K. Louzazna, K. Adel, I. Belabbas, K. Rezouali, H. Ait Amokhtar, S. Merabet sans oublier toute la famille.

Je n'oublierai pas de présenter mes sincères salutations aux membres du Jury ainsi que le département de Physique de l'université Ferhat Abbas de Sétif.

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre 1 : Notions sur le magnétisme et l'anisotropie magnétique

1. Introduction.....	04
2. Généralité sur le Magnétisme.....	04
2.1. Moment magnétique orbital et de spin.....	05
2.2. Magnétisme dans les métaux de transition.....	06
2.3. Cas d'un atome isolé.....	06
2.4. Magnétisme dans un solide.....	07
3. Matériaux ferromagnétiques (Modèle itinérant).....	07
4. Le magnétisme dans les clusters.....	09
5. Interaction spin-orbit.....	09
6. L'anisotropie magnétique.....	09
6.1. Origine physique et modèles théoriques de l'anisotropie magnétique.....	10
6.1.1. Approche phénoménologique.....	11
6.1.2. Approche microscopique de l'anisotropie magnétocristalline.....	13
6.1.2.1 Théorie des perturbations.....	14
6.1.2.2. Modèle de Bruno.....	115
Références bibliographiques.....	16

Chapitre 2 : Outils numérique et code de calcul siesta

1. Introduction.....	17
2. Aperçu sur les modèles théoriques.....	17
2.1. Equation de Shrodinger et approximation de Born Oppenheimer.....	17
2.2. L'approche de Hartree.....	18
2.3. Approximation de Hartree-Fock.....	18
2.4. Approximation de Thomas-Fermi.....	19
3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
3.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	22

3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	24
4. La méthode des pseudopotentiels.....	25
4.1. Définition.....	25
4.2. Construction d'un pseudopotentiel.....	25
4.3. Correction non linéaire du cœur.....	27
5. La dynamique moléculaire.....	28
5.1. Dynamique moléculaire ab-initio.....	29
6. Optimisation de la géométrie.....	30
6.1. Méthode des gradients conjugués.....	30
6.2. Méthode du recuit simulé.....	32
7. Description de la Méthode Siesta.....	33
7.1. Fonctions de base.....	34
7.1.1. Base de projection minimale (single- ζ).....	34
7.1.2. Base de projection double (double- ζ).....	34
7.2. Orbitales de polarisation.....	35
7.3. Optimisation de la base pour les métaux de transition.....	35
Références bibliographiques.....	38

Chapitre 3 : Propriétés magnétiques des clusters (FePt)_n, Fe_{2n}. Résultats et discussions

Partie I : Propriétés structurales et magnétiques des petits clusters (FePt)_n

I. Introduction.....	40
II. Etude de la phase solide.....	40
II.1. Aperçue sur les métaux de transition ; Fe, Pt et l'alliage FePt.....	40
II.2. Optimisation des paramètres de calcul.....	42
II.3. Analyse des résultats.....	45
III. Etude des propriétés structurales et magnétiques des clusters (FePt) _n	
III.1. Aperçue sur les propriétés physiques des clusters.....	47
III.2. Propriétés structurales et magnétiques des métaux de transition.....	48
III.3. Cas des petits clusters de (FePt) _n	50
III.3.1. Paramètres de calcul.....	50
III.3.2. Résultats et discussion.....	51

III.4. Moment magnétique et énergie de cohésion.....	52
III.4.1. Composition et structures géométriques des clusters (FePt) _n	52
III.4.2. Evolution du moment magnétique et énergie de cohésion avec la taille des clusters.....	54
III.4.2.1. Evolution de l'énergie de cohésion avec la taille.....	65
IV. Comparaison des propriétés magnétiques des clusters (FePt) _n avec celles des clusters de fer..	65
V. Influence de l'interaction spin-orbit dans la géométrie.....	68
VI. Conclusion.....	69
Références bibliographiques.....	70

Partie II : Energie d'anisotropie magnétiques des clusters biatomiques

I. Introduction.....	72
II. Paramètres de calcul.....	73
III. Analyse des résultats.....	76
III.1. Anisotropie magnétique des clusters Fe ₂ , FePt, Pt ₂ , Co ₂ et CoPt.....	76
III.2. Anisotropie magnétique des clusters Ni ₂ , Rh ₂ et Ni ₂	77
Références bibliographiques.....	80
Conclusion générale.....	82

Chapitre 1

Notions sur le magnétisme et l'anisotropie magnétique

1. Introduction

L'objectif principal recherché à travers ce chapitre est de faire un rappel sur le magnétisme d'une manière générale (dans les matériaux massifs), et de réserver une attention particulière pour le magnétisme des clusters, étant donné que les clusters constituent le cœur de ce manuscrit. Nous allons d'abord présenter quelques notions sur la théorie du magnétisme qui seront nécessaires à la compréhension de notre travail. Dans un premier temps, nous allons présenter des notions sur le magnétisme d'un atome, puis exposer les modèles existants sur le magnétisme d'un matériau massif, tout en rappelons aussi bien les notions de paramagnétisme et ferromagnétisme utilisées largement dans ce travail. À partir de ces deux limites (atome, massif), nous expliquerons le magnétisme dans les clusters qui est un cas intermédiaire entre les deux derniers cas.

2. Généralité sur le Magnétisme

À l'échelle atomique, le remplissage des électrons s'effectue selon les règles de Hund. Le ferromagnétisme est alors dû aux électrons non appariés qui occupent les orbitales localisées des couches 3d, 4d ou 5d incomplètes. Dans le métal massif, le recouvrement d'un nombre infini d'orbitales atomiques conduit à la formation de bandes de densité d'état électroniques. L'apparition du ferromagnétisme dans le Fe, Co et le Ni à l'état massif est d'origine microscopique. Elle réside dans les interactions de couplage ou d'échange entre les moments magnétiques voisins. Il est décrit par le modèle des électrons itinérants, où l'on considère que les électrons responsables du magnétisme sont les électrons de conduction qui se meuvent dans tout le matériau. Ce modèle fonctionne particulièrement bien pour expliquer le magnétisme des métaux de transition. En effet, la couche 3d est la couche externe. Les calculs théoriques montrent que les plus grandes densités d'états au voisinage du niveau de Fermi sont obtenues pour le Fe, Co et le Ni.

La propriété principale des matériaux ferromagnétiques est la présence d'une aimantation spontanée M en absence d'un champ magnétique extérieur et cela au-dessous d'une température caractéristique appelée, température de Curie T_c . Le mécanisme responsable de cette propriété a été identifié par Heisenberg par le principe de Pauli qui prévoit deux électrons de spin parallèles dans la même orbitale, la répulsion de Coulomb dans cette situation est inférieure au cas où les deux électrons sont antiparallèles. C'est ce qu'on appelle l'interaction d'échange.

Pour l'étude du ferromagnétisme, il suffit d'utiliser les lois de la mécanique quantique non relativistes. Dans ce cas, l'énergie libre du système est indépendante de la direction de

l'aimantation (isotrope). Ce résultat est en contradiction avec les résultats expérimentaux qui montrent que l'aimantation s'aligne généralement suivant des directions préférentielles par rapport aux axes cristallographiques et aussi selon la forme extérieure du solide (anisotropie de forme). Cette propriété s'appelle l'anisotropie magnétique.

L'énergie mise en jeu lors de la rotation de l'aimantation de la direction de basse énergie (axe de l'aimantation facile) vers la direction de plus haute énergie (axe de l'aimantation difficile) est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} eV/atome. C'est une correction très faible de l'énergie magnétique, elle provient des corrections relativistes dans l'Hamiltonien qui rompt l'invariance avec rotation de spin. Les processus responsables de ce phénomène sont l'interaction dipôle-dipôle et l'interaction spin-orbite (SOI). Nous nous sommes intéressés dans ce travail uniquement à la contribution de SOI qui donne naissance à ce qu'on appelle l'anisotropie magnétique.

2.1. Moment magnétique orbital et moment magnétique de spin

Le magnétisme dans un matériau provient de deux phénomènes. Le premier est dû au mouvement des électrons autour du noyau; c'est le moment magnétique orbital. Le deuxième est le moment de spin d'origine quantique, observé par Stern et Gerlach en 1922 qui est associé au mouvement intrinsèque de l'électron autour de lui-même. Dans la mécanique classique, on définit le moment magnétique d'une charge $-e$ se déplaçant sur une trajectoire circulaire de rayon r avec une vitesse angulaire ω par :

$$m = \frac{-e\mu_0}{2m_e} m_e r^2 \omega = \frac{-e\mu_0}{2m_e} l \quad (1-1)$$

l : représente le moment cinétique

En mécanique quantique on peut avoir les valeurs propres $\hbar l_z$ de la projection du moment cinétique suivant l'axe \mathbf{l}_z dit axe de quantification ainsi que les valeurs propres du moment cinétique total.

$$\langle m^z \rangle = -\frac{e\mu_0}{2m_e} \hbar l_z = l_z \mu_B \quad (1-2)$$

Où $\mu_B = e\hbar / 2m_e$: représente le magnéton de Bohr, sa valeur est de $1.17 \cdot 10^{-29}$ Vms.

Le même raisonnement est valable pour le moment de spin.

Les moments magnétiques (orbital et de spin) sont obtenus en multipliant les moments cinétiques respectifs par 1 pour le moment orbital et par 2 pour le moment magnétique de spin. Ce facteur s'appelle le facteur de Lande.

2.2. Magnétisme dans les métaux de transition

La configuration électronique de valence des métaux de transition est caractérisée par un orbital p vide et la majorité des électrons se trouvent dans l'orbital d. Les orbitales de valence de tous les métaux de transition ont la forme suivante :

$$ns^x np^0 (n-1)d^y . \quad (1-3)$$

Ce qui signifie que les propriétés électronique et magnétiques suivent le remplissage des orbitales s et principalement d. Comme les électrons se trouvent majoritairement dans l'orbital d, cela signifie que les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent fortement du remplissage de la bande d au voisinage du niveau de Fermi. La théorie qui explique mieux le ferromagnétisme dans les métaux de transition est le modèle itinérant où les électrons sont presque libres (nous allons expliquer en détail dans la section 3). Par la suite, nous allons aborder le magnétisme dans les clusters dont les propriétés magnétiques et structurales sont situées entre le cas d'un atome isolé et celui d'un solide. La majorité des métaux de transition présentent un comportement paramagnétique sauf pour le fer, le cobalt et le Nickel qui sont des métaux ferromagnétiques. Pour mieux comprendre le magnétisme des clusters, nous allons d'abord aborder le cas d'un atome isolé et celui d'un solide massif.

2.3. Cas d'un atome isolé

Dans le cas d'un atome isolé, le moment magnétique d'un atome est obtenu par les règles de Hund. Le moment cinétique orbital est la somme des moments orbitaux de tous les électrons, le même raisonnement est valable pour les moments cinétiques de spin. La résultante de \vec{S} et \vec{L} forme le moment cinétique total \vec{J} à travers le couplage spin-orbit (SOI). Ce couplage est dit de Russell-Sanders. Les valeurs de J sont comprises entre L-S et L+S et chaque groupe de niveaux est appelé multiplet.

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$$

Le moment magnétique totale est donné par :

$$\vec{\mu} = -g_J \mu_B J, \quad \text{avec } g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

g_J est appelé facteur de Lande.

2.4. Magnétisme dans un solide

Dans un solide constitué de plusieurs atomes, l'aimantation est définie comme le moment magnétique total par unité de volume. Le premier modèle proposé stipule que l'aimantation soit proportionnelle au nombre d'atomes qui est donné par la relation :

$$M = -Ng_J m \mu_B = Ng_J \mu_B \quad (1-4)$$

Ce modèle marche bien aux basses températures car le moment magnétique d'un atome correspond à celui de l'état fondamental, mais n'arrive pas à expliquer les phénomènes magnétiques lorsque la température augmente.

Pour remédier à ce problème, une approche statistique fut proposée, elle utilise la distribution de Boltzmann, qui donne la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie donné selon la température.

$$P_i = \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{KT}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{-E_i}{Kt}\right)} \quad (1-5)$$

L'aimantation est obtenue par la moyenne statistique sur toutes les valeurs possibles de J . ce modèle marche bien pour les ions libres.

3. Matériaux ferromagnétiques (Modèle itinérant)

Il s'appelle aussi magnétisme des bandes. Lorsque les atomes forment un solide ou une molécule, la situation est différente de celle du magnétisme dans un atome isolé. Dans ce cas, les électrons non appariés responsables du magnétisme ne sont plus localisés et forment ce qu'on appelle les orbitales moléculaires dans les clusters où les molécules et les bandes d'énergie dans le cas d'un solide périodique. Les niveaux d'énergie atomiques forment des bandes dues au champ cristallin qui dépend fortement des distances interatomiques.

Ce modèle est appliqué principalement dans les systèmes métalliques des éléments de transition ayant la couche 3d (Fe, Co et Ni) responsable des propriétés magnétiques. Selon ce modèle, il est possible de définir une énergie d'échange effective U_{eff} par paire d'électrons 3d associée à l'énergie gagnée en permettant le spin parallèle et antiparallèle. Les électrons se déplacent du spin up vers le spin down. Ce transfert est d'autant plus important que l'énergie d'échange et la densité d'état au voisinage du niveau de Fermi soient importantes. La figure 1 illustre certaines propriétés magnétiques de différents solides à savoir les solides paramagnétiques, ferromagnétiques faibles, les ferromagnétiques forts. Pour bien illustrer les différents cas, nous avons représenté des bandes rectangulaires.

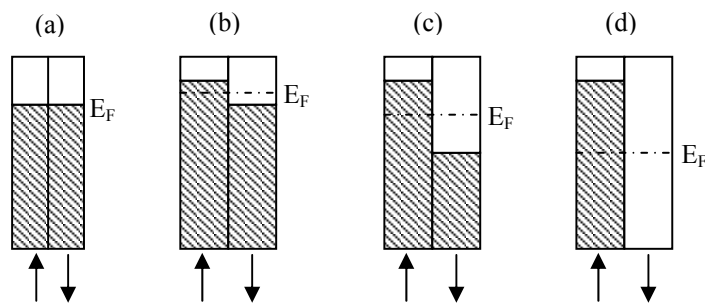


FIG.1-1 : Représentation schématique des bandes. (a) : paramagnétisme, (b) : Ferromagnétisme faible, (c) : Ferromagnétisme fort avec $n > 5$, (d) : Ferromagnétisme fort avec $n < 5$.

Après le transfert d'électrons, il y'aura plus le même nombre d'électrons spin haut que d'électrons spin bas. Le moment magnétique est donné alors par la différence des deux populations en terme de densité.

$$\mu = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B \quad (1-6)$$

Le ferromagnétisme est régi par le critère dit de « Stoner » qui stipule que pour avoir un alignement ferromagnétique dans un solide, il faut que la condition suivante soit satisfaite.

$$U_{\text{eff}} N(E_F) > 1 \quad (1-7)$$

U_{eff} : Energie d'échange. $N(E_F)$: Densité d'état au voisinage du niveau de Fermi.

4. Le magnétisme dans les clusters

Un cluster est un assemblage d'un nombre fini d'atomes, avec une symétrie qui dépend de la taille et de la nature des atomes. Une nanoparticule est un cluster dont les dimensions avoisinent le nanomètre. Le cluster le plus petit est la molécule biatomique constitué uniquement de deux atomes et une seule liaison. Ces structures présentent des propriétés géométriques et magnétiques très différentes de celles d'un solide massif et de celles d'un atome isolé. Les propriétés physiques des clusters dépendent fortement de leurs tailles (nombre d'atomes) et des atomes de surface qui sont majoritaires à cause du rapport élevé de la surface sur le volume. A cause du nombre réduit de coordinations et de la symétrie des clusters, le moment magnétique de la plupart des clusters augmente relativement par rapport à celui du massif avec une réduction de la longueur de liaison. Un moment magnétique différent de zéro est souvent observé dans les clusters constitués d'atomes dont le comportement est paramagnétique à l'état solide comme le cas des éléments 4d et 5d des métaux de transition.

5. Interaction spin-orbit

L'interaction spin-orbit (SOI) est un effet relativiste, son intensité augmente avec l'augmentation du numéro atomique Z . Sa contribution est négligeable dans la structure électronique des atomes et dans le massif pour les éléments légers, par contre son impact est notable pour les éléments lourds à savoir les éléments de transition possédant la couche 3d. Le couplage SOI peut produire de l'anisotropie magnétique de 10 à 100 μeV pour le bcc et fcc de Fe, Ni et Co respectivement [1- Burkert2004]. C'est le mécanisme responsable de la stabilisation des directions suivant l'axe de l'aimantation facile et difficile. Il est aussi responsable dans le contrôle de la forme des domaines de Walls, avec la forme de l'anisotropie qui résulte de l'interaction magnétique dipolaire [2-Bruno2004]. L'interaction SOI est particulièrement responsable de l'éclatement de la valence et l'apparition d'états magnétiques.

6. L'anisotropie magnétique

Les matériaux ferromagnétiques jouent un rôle clé dans l'industrie et la technologie, leur utilité se détermine par rapport à une propriété très importante dite « anisotropie magnétique », qui signifie la dépendance de l'énergie et de l'aimantation de la direction considérée. Cependant, l'énergie d'anisotropie magnétique est définie comme la dépendance

de l'énergie de la direction de l'aimantation, elle est produite par plusieurs processus et dépend essentiellement de la symétrie (géométrie) et de la nature des atomes. Dans notre travail, nous avons abordé uniquement l'anisotropie qui provient de SOI. Nous allons présenter d'abord une description phénoménologique à l'échelle macroscopique basée sur des considérations thermodynamiques, à savoir la formule de Maxwell et ensuite une description microscopique à travers le modèle de Bruno [Bruno98].

6.1. Origine physique et modèles théoriques de l'anisotropie magnétique

La description des propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques est bien élaborée sans faire appel à la mécanique quantique relativiste. Le choix de l'axe de quantification est totalement arbitraire, dans ce cas l'énergie libre du système est indépendante de la direction de l'aimantation étant donnée que l'interaction d'échange est purement isotopique. Par ailleurs, ces résultats sont en contradiction avec les mesures expérimentales qui prévoient des directions préférentielles de l'aimantation dans certains cas avec les axes cristallographiques et aussi avec la forme du matériau. Cette nouvelle propriété s'appelle l'anisotropie magnétique. L'énergie change avec la direction de l'aimantation de la plus basse énergie (direction facile aimantation) à une haute énergie (isomères magnétiques). La différence entre ces deux énergies est faible. C'est une petite correction de l'énergie magnétique, son origine est les corrections relativistes dans l'Hamiltonien qui provoque la brise de symétrie et rompt l'invariance par rotation de l'axe de quantification. Ces corrections relativistes jouent un rôle déterminant, en particulier l'anisotropie magnétique qui représente la clé dans plusieurs applications où la direction de l'aimantation doit être stable par rapport à l'énergie de l'agitation thermique [Gambardela-2003]. Cette découverte est utilisée dans la fabrication des aimants permanents et principalement pour l'enregistrement magnétique des informations. Les interactions dipôle-dipôle et SOI sont nécessaires pour expliquer l'existence du ferromagnétisme dans les films minces.

Cette partie est consacrée à la discussion de l'origine physique et aussi des modèles théoriques les plus connus de l'anisotropie magnétique. Nous allons présenter d'abord un aperçu bref sur la description phénoménologique, par contre, nous avons réservé une attention spéciale au traitement de l'anisotropie magnétique à l'échelle microscopique induite par l'interaction SOI en utilisant le modèle de Bruno. Dans ce modèle, l'SOI est traité dans le cadre de la théorie des perturbations au second ordre. On note aussi que cette interaction est responsable de plusieurs phénomènes comme l'effet magnéto-optique et l'effet Hall extraordinaire qui ne sont pas abordés dans cette thèse.

6.1.1. Approche phénoménologique

Considérons un matériau ferromagnétique dont l'aimantation est uniforme et donnée par la relation $\vec{M} = M\vec{\Omega}_M$, soumis à un champ extérieur \vec{H} . $\vec{\Omega}_M$: est un vecteur unitaire représenté par les composantes (α_1, α_2 et α_3) ou par les coordonnées (θ, Φ). La densité d'énergie libre dépend de la température, du module de l'aimantation, de sa direction et du tenseur de déformation ε . On peut varier la direction de l'aimantation en variant la direction du champ appliqué. Le potentiel thermodynamique G est donné par la relation :

$$G(T, H_M, \vec{\Omega}_M, \varepsilon) = F - H_M M \quad (1-8)$$

L'anisotropie de l'aimantation est reliée à l'anisotropie de l'énergie par la relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial H_M \partial \vec{\Omega}_M} \right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \vec{\Omega}_M \partial H_M} \right) \quad (1-9)$$

L'énergie d'anisotropie magnétique dépend de la symétrie de la structure (anisotropie magnétocristalline) et de la forme extérieure du matériau (l'anisotropie de forme). L'énergie d'anisotropie totale est donnée par :

$$G(\vec{\Omega}_M) = G_{crist}(\vec{\Omega}_M) + G_{forme}(\vec{\Omega}_M). \quad (1-10)$$

L'anisotropie de forme est produite par l'interaction dipôle-dipôle, par contre l'anisotropie magnétocristalline est le résultat de l'interaction SO. G_{crist} peut être développée sur une base d'harmoniques sphériques (équation 1-11).

$$G_{crist}(\vec{\Omega}_M) = \sum_l \sum_{m=-l}^l k_l^m (H_M) Y_l^m(\vec{\Omega}_M) \quad (1-11)$$

On peut développer l'énergie d'anisotropie magnétique par une série de puissances des composantes ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) de $\vec{\Omega}_M$ qui est équivalente à l'équation (1-11).

$$G_{cryst}(\overline{\Omega}_M) = b_0(H_M) + \sum_{i,j} b_{ij}(H_M) \alpha_i \alpha_j + \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl}(H_M) \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l + \dots \quad (1-12)$$

La symétrie de la structure impose des relations entre les différents coefficients qui vont réduire le nombre de paramètres indépendants. Dans le cas des systèmes cubiques comme Fe et le Ni, l'expression usuelle de l'énergie d'anisotropie magnétique est donnée par l'équation (1-13) et (1-14) suivantes:

$$G_{cryst}(\overline{\Omega}_M) = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 2\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + K_3(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^2)^2 + \dots \quad (1-13)$$

$$M(\overline{\Omega}_M) = M_0 + M_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + M_2 2\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + M_3(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^2)^2 + \dots \quad (1-14)$$

Pour les systèmes hcp, comme Co, les expressions sont données par les équations (1-15) et (1-16) suivantes :

$$G_{cryst}(\overline{\Omega}_M) = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + (K_3 + K_3' \cos(6\phi)) \sin^6 \theta + \dots \quad (1-15)$$

$$M(\Omega_M) = M_0 + M_1 \sin^2(\theta) + M_2 \sin^4(\theta) + (M_3 + M_3' \cos(6\phi)) \sin^6 \theta + \dots \quad (1-16)$$

Les angles Φ et θ sont pris par rapport aux axes a et c respectivement.

Tab. I : les constantes d'anisotropie K_i de Fe, Co et Ni à T=4.2 K. [Escudier-1975, Rebuillat-1972, Paige-1984, Panthenet-1982].

	Fe (bcc)	Co (hcp)	Ni (fcc)
K_1 (eV.atome ⁻¹)	$4.02.10^{-6}$	$5.33.10^{-5}$	$-8.63.10^{-6}$
K_2 (eV. atome ⁻¹)	$1.44.10^{-8}$	$7.31.10^{-6}$	$3.95.10^{-6}$
K_3 (eV. atome ⁻¹)	$6.6.10^{-9}$		$2.38.10^{-7}$
K_3' (eV. atome ⁻¹)		$8.4.10^{-7}$	$6.90.10^{-7}$
M_0 (μ_B .atome ⁻¹)	2.215	1.729	0.615
M_1 (μ_B .atome ⁻¹)	$-5.4.10^{-4}$	$-8.0.10^{-3}$	$6.0.10^{-4}$

6.1.2. Approche microscopique de l'anisotropie magnétocristalline

Anisotropie magnétique due à SOI

La théorie relativiste de l'électron est décrite par l'équation de Dirac. Elle se réduit à l'équation de Pauli, c'est-à-dire, l'équation de Shrodinger ordinaire avec des corrections relativistes.

$$H_{Pauli} = \frac{p^2}{2m} - \varepsilon\phi - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \text{div}E + \frac{c\hbar}{4m^2c^2} \sigma \cdot (E \times p) \quad (1-17)$$

Les deux premiers termes sont respectivement l'énergie cinétique non relativiste et l'énergie du potentiel électrostatique ; ils forment l'Hamiltonien non relativiste. Le troisième terme est le terme de correction relativiste sur la masse-vitesse, le quatrième est le terme de Darwin qui décrit le caractère non local de l'interaction de l'électron avec le cœur. Le troisième et le quatrième terme ne dépendent pas du spin, ils sont ajoutés à l'Hamiltonien non relativiste pour former l'Hamiltonien relativiste-scalaire. Le dernier terme de l'équation (1-17) est l'Hamiltonien qui décrit l'interaction spin-orbit, il est interprété comme le couplage entre le spin de l'électron et le champ magnétique crée par son propre mouvement orbital autour du noyau. Le couplage spin-orbite est important au voisinage du noyau, où le potentiel est approximativement sphérique, le champ électrique est écrit alors :

$$\vec{E} = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{d\phi}{dr}$$

L'Hamiltonien spin-orbite s'écrit

$$H_{so} = \frac{-e\hbar}{4m^2c^2r} \frac{d\phi}{dr} \sigma \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{-e\hbar^2}{2m^2c^2r} \frac{d\phi}{dr} \vec{l} \cdot \vec{s} = \zeta(r) \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (1-18)$$

ζ est la constante spin-orbit.

Comme le potentiel au voisinage du noyau possède une symétrie sphérique ($\Phi = -Z/r$), sa dérivé est proportionnelle au numéro atomique Z , d'où nous déduisons que ζ est plus importante dans le cas des atomes lourds (voir la figure 2) comme les métaux de transition à 5d.

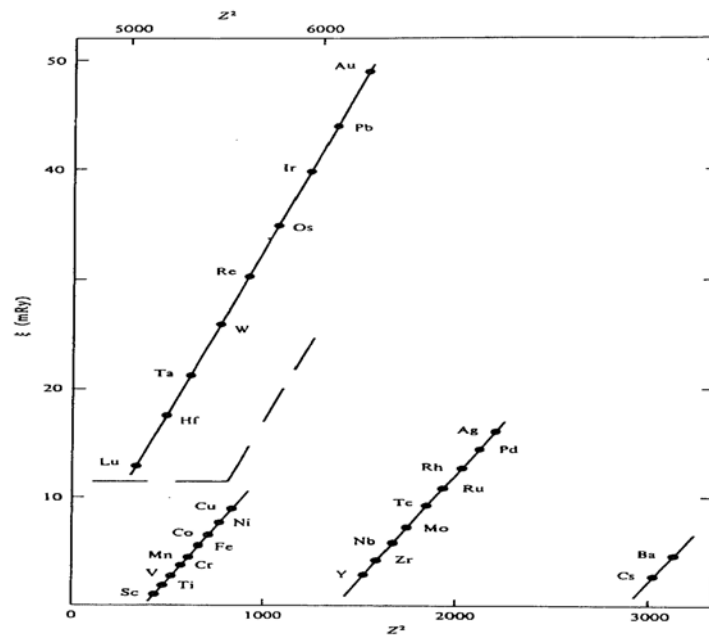


FIG. 1.2 : Calcul de la constante spin-orbit pour les métaux de transition [Mackintosh-

6.1.2.1 Théorie des perturbations

Comme l'interaction spin-orbite est beaucoup plus faible que la largeur des bandes et l'éclatement d'échange, il est très naturel de la traiter dans le cadre de la théorie des perturbations au second degré afin de calculer l'énergie d'anisotropie magnétique. Dans le cas des métaux de transitions, seul les orbitales d sont considérées.

La différence d'énergie au second ordre de l'interaction spin-orbit est donnée par la formule dite de Bruno [Bruno-1998] .

$$\Delta E_{S.O.} = \sum_{exc} \frac{|\langle exc. | H_{S.O.} | gr. \rangle|^2}{E_{gr.} - E_{exc.}} \quad (1-19)$$

exc. Et gr. Se réfèrent respectivement aux états excités et aux états fondamentaux. Les états excités sont ceux qui correspondent aux états au dessus du niveau de Fermi. Selon cette approche, l'énergie d'anisotropie magnétique est l'énergie nécessaire qu'il faut pour tourner l'aimantation de la direction de l'aimantation facile (easy) vers la direction de l'aimantation difficile (hard), elle est obtenue par l'anisotropie de l'interaction spin-orbit.

$$\Delta E_{S.O.} = \langle H_{S.O.} \rangle_{hard} - \langle H_{S.O.} \rangle_{easy} = \xi \left| \langle L.S \rangle_{hard} - \langle L.S \rangle_{easy} \right| > 0 \quad (1-20)$$

P. Bruno [Bruno-2004] a montré théoriquement que l'énergie d'anisotropie magnétique due à l'interaction spin-orbite est directement liée à l'anisotropie du moment magnétique orbital, selon la relation (1-21).

$$\Delta E_{S.O.} = \frac{\xi}{4\mu_B} (m_o^{hard} - m_o^{easy}) > 0 \quad (1-21)$$

Cette équation prévoit un moment magnétique orbital plus élevé suivant la direction de l'aimantation facile que dans le cas de l'aimantation difficile.

6.1.2.2. Modèle de Bruno

Le modèle de Bruno stipule que le moment magnétique orbital suivant la direction de l'aimantation facile est supérieur à celui calculé suivant la direction de l'aimantation difficile et que la différence des moments respectifs est proportionnelle à l'énergie d'anisotropie magnétique.

Références bibliographiques

- [**Bruno-2004**] Bruno P. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge: Cambridge University Press) (2004).
- [**Burkert-2001**] Burkert T, Eriksson O, James P, Simak S I, Johansson B and Nordstrom L., Calculation of uniaxial magnetic anisotropy energy of tetragonal and trigonal Fe, Co, and Ni, *Phys. Rev. B* 69 104426 (2004).
- [**Escudier-1975**] P. Escudier, *Ann. Phys. (Paris)* 9, 125 (1975).
- [**Gambardella-2003**] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronesi, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P.H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone et H. Brune, Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles, *Science magazine*, 300 (5622) : 1130-1133 (2003).
- [**Mackintosh-1980**] A.R. Mackintosh and O.K. Andersen, in *electron at the Fermi surface*. P. 149, edited by M. Springford, Cambridge University Press, Cambridge (1980).
- [**Paige-1984**] D.M. Paige, B. Sapunar, and B.K. Tanner, *J. Magn. Magn. Mat.* 44, 239 (1984).
- [**Pathenet-1982**] R. Panthenet, *J. Appl. Phys.* 53, 8187 (1982).
- [**Rebouillat-1972**] J.P. Rebouillat, *IEEE Trans. Magn.* 8, 630 (1972) ; Ph. D. Thesis, unpublished.

Chapitre 2
Outils numériques et code de calcul SIESTA

1. Introduction

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en oeuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structures électroniques du solide. La réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

2. Aperçu sur les modèles théoriques

2.1. Equation de Shrodinger et approximation de Born Oppenheimer

L'étude des propriétés Physique d'un solide ou molécule consiste à modéliser un système constitué de noyaux et d'électrons en interaction. Le problème est de résoudre l'équation de Shrodinger indépendante du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (2-1)$$

Ou H représente l'hamiltonien du système (n noyaux et N électrons) qui s'écrit d'une manière générale sous la forme :

$$H = T_s + V_{ee} + V_{ext} + T_n + V_{nn} \quad (2-2)$$

Ts : Energie cinétique des électrons en interaction.

Vee : terme d'interaction électron-électron dit « *terme de Hartree* ».

Tn : énergie cinétique des noyaux.

Vnn : terme d'interaction noyau-noyau.

Comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux ($m_n/m_e=1800$), on peut faire l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux, c'est l'approximation adiabatique dite de « *Born Oppenheimer* » [Born-1927]. La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Shrodinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. Cette approximation est le premier pas vers la résolution de l'équation (1.1), mais elle reste toujours insuffisante.

2.2. L'approche de Hartree

Selon Hartree, la fonction d'onde globale est décrite par le produit de toutes les fonctions monoélectroniques. $\psi(r) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N)$. L'équation de Shrodinger est composée de l'opérateur énergie cinétique, potentiel d'interaction électron-noyau V_N et électron-électron dit de Hartree V_H . La somme est regroupée dans un potentiel effectif. Le problème qui se pose est celui lié au potentiel V_H car il comporte un calcul à deux centres. Pour remédier à ce problème, Hartree propose une solution auto-cohérente au problème du système électronique. En effet, à partir d'un jeu de fonctions d'onde monoélectroniques arbitraires on obtient la densité de charge par la relation $\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) * \psi_i(r)$, le potentiel de Hartree est obtenu par l'équation de poisson $\Delta V_H(r) = -\rho(r) / \epsilon_0$, (ϵ_0 est la constante diélectrique du vide). Par la suite, l'équation de Shrodinger suivante (2-3) sera résolue pour obtenir d'autres fonctions d'ondes monoélectroniques et le cycle continue.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_N + V_H^i \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (2-3)$$

2.3. Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree (éq. 1-3), est en contradiction avec le principe d'exclusion de Pauli, faute d'être antisymétrique (étant donné que les électrons sont des fermions) lors d'un échange de deux particules quelconque. Plus tard, la fonction d'onde de Hartree est remplacée par un déterminant de

Slater des fonctions d'onde monoélectroniques qui garantie l'antisymétrie de la fonction d'onde, conduisant au système d'équations de Hartree-Fock suivant :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + V_i \right] \phi_i(r) + V_{ex} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2-4)$$

$V_{ex} \phi_i(r)$: Est le terme non-local d'échange ajouté. Son expression est la suivante:

$$V_{ex} \phi_i(r) = \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\phi_j^*(r) \phi_i^*(r')}{|r - r'|} \phi_j(r) \quad (2-5)$$

Le système d'équations (2-4) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend de la fonction d'onde.

Les résultats obtenus à partir de l'approximation de Hartree-Fock ne sont pas en accord avec l'expérience, l'énergie est toujours supérieure à celle observée expérimentalement. Elle reste cependant insuffisante du fait qu'elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Ces effets sont d'origine quantique. Cette méthode peut être améliorée en incluant les effets de corrélation à travers une méthode qui s'appelle « *l'interaction des configurations* » avec une combinaison de plusieurs déterminants de Slater, conduisant en principe à la fonction d'onde exacte mais très coûteuse en temps de calcul. En effet, le nombre de configurations augmente très vite avec le nombre d'électrons du système. Cependant, elle ne peut traiter que les systèmes avec peu d'électrons comme les petites molécules.

2.4. Approximation de Thomas-Fermi

Une nouvelle approche pour la résolution de l'équation de Shrodinger fut proposée par Liewellyn Thomas [Thomas-1927] et Enrico Fermi [Fermi-1927] basée sur la seule densité électronique $\rho(r)$. L'énergie cinétique des électrons est décrite par une approximation locale basée sur les résultats déjà obtenus pour les électrons libres ($\sim [\rho(r)]^{1/3}$). Un peu plus tard, Dirac a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Cette approximation n'autorise pas la formation de molécules, elle est applicable dans la

physique des plasmas. Cette méthode représente une introduction à une nouvelle théorie plus fiable et relativement complète dite « *théorie de la fonctionnelle de densité* » (DFT). Nous allons l'aborder dans le prochain paragraphe. Thomas et Fermi ont tenté de bien exprimer le terme de Hartree en le remplaçant par une intégrale traduisant l'interaction de deux densités électroniques :

$$J_{12}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_2) dr_1^3 dr_2^3 \quad (2-6)$$

C'est un pas de plus par rapport à l'approche de Hartree, mais elle reste incomplète car elle ne prend pas en considération les effets d'échange et de corrélation.

3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants :

1. Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)]$$

$\rho(r)$ est la densité électronique, $F[\rho]$ est une fonction universelle de ρ qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant près entre $V_{\text{ext}}(r)$ et $\rho(r)$. $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système.

Le terme : $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyau-électron.

2. La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer $F[\rho(r)]$.

Avec

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2-7)$$

Comme on ne connaît pas l'expression de T et V_{ee} pour un système d'électrons en interaction, Kohn et Sham ont proposé alors les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (2-8)$$

T_s : Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel, qu'on sait calculer en introduisant une description orbitalaire.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \quad (2-9)$$

f_i : nombre d'occupations des orbitales, d'où $(\rho(r) = \sum_i f_i |\phi_i|^2)$

D'autres part,

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (2-10)$$

E_H : Energie de Hartree qui représente l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classique (qui ne prend pas en compte la distribution discrète des électrons). Elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad (2-11)$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2-12)$$

$$\text{Ou } E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - [\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\}$$

E_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation non prise en compte dans T_s et E_H , qui représente la seule inconnue de notre problème. Ce terme n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes. Cependant plusieurs approximations et paramétrisations sont proposées.

L'équation de Schrodinger à résoudre devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (2-14)$$

$$\text{Avec : } V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2-15)$$

Φ_i : sont les états à une seule particule.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad \text{Représente le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{Est le potentiel inconnu d'échange-corrélation.}$$

Plusieurs formules sont proposées pour traiter le terme d'échange-corrélation, en s'appuyant sur certaines approximations (voir le paragraphe suivant).

Finalement, sur la figure 2.1, un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul autocohérent réalisé par la DFT.

3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, Kohn et Sham proposent l'approximation de la densité locale (LDA), où ils supposaient que la variation de la densité électronique est suffisamment lente pour qu'elle soit celle d'un gaz localement homogène avec une énergie donnée par :

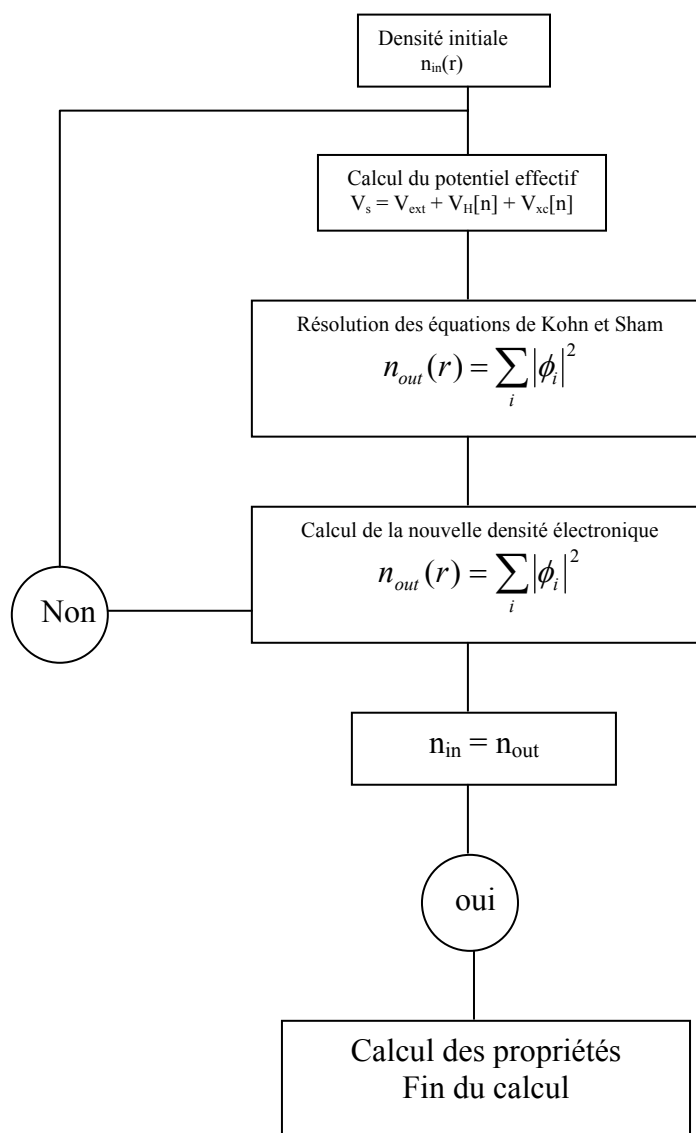


FIG. 2.1: Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS en DFT.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] dr^3 \quad (2-16)$$

Ou $\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(n)$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité n autour de chaque point r . On remplace le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. La fonction $\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(n)$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\mathcal{E}_x^{\text{hom}}(n)$ et de corrélation $\mathcal{E}_c^{\text{hom}}(n)$. La contribution d'échange se calcul à partir de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac.

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r$$

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs sont disponibles via les calculs de Monté Carlo quantiques établi par Ceperley [Ceperley-1978] et par Ceperley et Alder [Alder-1980] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations telles que celles de Hedin-Lundqvist, Perdew-Zugner [Perdew-1981] ou Volko-Wilkes-Nusair [Wilkes-1980].

L'approximation LDA est insuffisante dans certains cas, à savoir la sous-estimation de l'énergie totale dans le cas des structures Fe (cfc) et Fe (hcp), ajouté à cela une mauvaise description des liaisons faibles.

3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La méthode GGA prend en considération l'inhomogénéité de la densité à travers un gradient de la densité. Le terme d'échange-corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f([\rho(r)], \nabla \rho(r)) dr^3 \quad (2-17)$$

f est une fonction de la densité locale et de son gradient.

Cette fonction est paramétrisée par la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof.

4. La méthode des pseudopotentiels

4.1. Définition

La méthode des pseudopotentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons (AE)} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudopotentiel composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisées près du noyau, elles sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés physiques et chimiques. L'idée de base proposée par Fermi est alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur.

4.2. Construction d'un pseudopotentiel

Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence d'un atome isolé aux mêmes valeurs propres que celles obtenues dans un calcul AE de l'atome isolé. Le calcul est réalisé par la DFT sur tous les électrons de l'atome considéré. Les fonctions d'ondes doivent être les mêmes au-delà d'un rayon choisi appelé rayon de coupure r_c .

Pseudopotentiels à normes conservées

Dans le cadre du formalisme sans spin, chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres n , l et m . La fonction d'onde s'écrit alors :

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2-18)$$

Étant donné la symétrie sphérique de l'atome, on considère uniquement l'équation de Schrödinger radiale où intervient la solution $R_{n,l}(r)$.

Les Pseudopotentiels à norme conservée doivent vérifier les conditions suivantes :

- 1- Egalité des valeurs propres pseudo (ps) et réelle (AE) pour une configuration donnée :

$$\mathcal{E}_{n,l}^{AE} = \mathcal{E}_{n,l}^{ps}$$

- 2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au delà du rayon de coupure r_c .

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{ps}(r) \quad \text{Pour } r > r_c.$$

- 3- Les pseudo fonctions ne possèdent pas de nœuds.
- 4- La conservation de la norme pour chaque état de valence.

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (2-19)$$

En utilisant ces pseudo fonctions injectées dans l'équation de Shrodinger, on obtient le pseudopotentiel écranté par tous les électrons y compris ceux de valence. Cela ce fait par inversement de l'équation de Shrodinger.

$$V_{e,l}^{ps} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(r)] \quad (2-20)$$

Le pseudopotentiel ionique est obtenu en éliminant au pseudopotentiel écranté l'effet des électrons de valence du au potentiel coulombien (de Hartree) $V_H^{ps}(r)$ et celui d'échange corrélation $V_{xc}^{ps}(r)$ calculé à partir des pseudofonctions d'onde. On obtient :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ecr,l}^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r) \quad (2-21)$$

Ce pseudopotentiel est non local du fait de sa dépendance en l . en séparant les parties locales et non locales, on obtient le pseudopotentiel semi local :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{non\ local}^{ps}(r) \hat{P}_l \quad (2-22)$$

\hat{P}_l : Project la $l^{ème}$ composante du moment angulaire.

Le pseudopotentiel ainsi formé est celui qui doit remplacer $V_{ext}(r)$ dans les équations de Kohn et Sham pour un l donné.

Kleiman et Bylander ont proposé une forme de la partie non locale du pseudopotentiel

4.3. Correction non linéaire du cœur

Quand on utilise les pseudopotentiels, on suppose que les contributions des électrons de cœur sont séparées de celles de valence lors du calcul de l'énergie ou de la génération du pseudopotentiel. La densité électronique est séparée en densité de cœur et une de valence :

$$\rho(r) = \rho_c(r) + \rho_v(r)$$

Ce ci revient à supposer que l'énergie est linéaire par rapport à la densité, cette approximation est valable pour les éléments légers et lorsque les densités respectives sont séparées spatialement, mais pour les éléments plus lourds comme les métaux de transition, cette relation induit une erreur sur l'énergie.

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] \neq E_{xc}[\rho_v] + E_{xc}[\rho_c]$$

Nous négligeons donc la non-linéarité de l'échange et corrélation quand nous utilisons un pseudopotentiel. Lorsque le recouvrement ne peut pas être négligé, nous devons prendre en considération le caractère non linéaire de l'échange et corrélation [Louie-1982], pour cela on définit l'énergie d'échange et corrélation associée aux électrons de valence comme :

$$E_{xc}[\rho_v] = E_{xc}[\rho_c + \rho_v] - E_{xc}[\rho_c]$$

ρ_c est prise égale à la densité de cœur dans la configuration atomique qui a servi à générer le pseudopotentiel. Ce qu'il faut décrire de manière précise, c'est la région en dehors de la région de cœur, c'est-à-dire uniquement le pied de la densité du cœur. Nous allons donc adoucir la densité de cœur dans le même esprit que pour les états de valence, en conservant

la densité exacte pour $r > r_{NLCC}$. On choisit un rayon suffisamment petit permettant de décrire correctement la région de recouvrement entre la valence et le cœur.

5. La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (MD) permet de simuler le mouvement moléculaire à l'atomistique microscopique et calculer les propriétés thermodynamiques et statistiques d'un matériau. Le solide, liquide ou gaz est considéré comme un agrégat de particules qui obéissent aux lois classiques de Newton, ainsi, en connaissant les forces \vec{F}_i et les conditions initiales, il est en principe possible de résoudre les équations de mouvement de Newton (2-23). Pour trouver l'état d'un système à chaque instant t . Nous pouvons écrire les équations de Newton en terme de potentiel interatomique $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ et la force $\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ comme suit :

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\vec{\nabla}V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2-23)$$

Pour $i = 1, \dots, N$. m_i représente les masses des atomes.

En pratique, il est impossible de résoudre analytiquement de manière exacte les équations différentielles couplées (2-23) car on ne connaît pas la forme exacte du potentiel $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, par conséquent, une forme empirique est supposée pour le potentiel, celle-ci contenant des paramètres ajustés à des données expérimentales ou à des calculs ab-initio de l'énergie potentielle (comme celui de Keating [Keating-1992]).

Plusieurs schémas d'intégration numériques sont considérés tels que Verlet [Verlet-1967] ou Leapfrog et peuvent être utilisés pour résoudre l'équation (2-23). La résolution de cette équation passe par la détermination des positions atomiques et des vitesses dans des séries d'étapes temporelles discrètes.

La clé d'une simulation MD est le choix du potentiel V , selon le type de systèmes et les propriétés recherchées. Les potentiels les plus populaires sont ceux de Leenard-Jones, de Dzugutar [Dzugotov-1992], de Stillinger-Weber [Stillinger-1985] et de Keating [Keating-1992].

Les potentiels empiriques ont des problèmes de transférabilité, un autre paramètre clé est le pas temporel. Idéalement, le pas doit être large pour simuler les échelles temporelles

réelles, mais la stabilité numérique requiert des étapes temporelles pas trop larges (environ 1fs¹).

En utilisant la mécanique classique, il est donc possible de calculer des quantités thermodynamiques pouvant être comparées à l'expérience, comme l'énergie libre.

5.1. La dynamique moléculaire ab-initio

L'avantage principal de la MD ab-initio comparée à la MD classique est que le potentiel interatomique à l'état fondamental $V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ est calculé de manière précise à partir des principes de la mécanique quantique. La transférabilité du potentiel interatomique n'est pas une finalité. La valeur du potentiel interatomique pour une configuration fixe des noyaux $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ est obtenue comme l'énergie totale du système, qui est la somme des énergies de Kohn-Sham E_{KS} et de l'énergie potentielle répulsive noyau-noyau V_{nn} .

Les forces peuvent être calculées à partir de la fonction d'onde de l'état fondamentale et de la matrice Hamiltonienne dérivée, en utilisant le théorème de Hellmann-Feynmann [Feynmann-1939] donnée par l'équation (2-24).

$$\vec{F}_i = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} H \right| \psi \right\rangle \quad (2-24)$$

La force de Hellmann-Feynmann est une estimation ; pour une base de vecteurs localisés, nous avons besoin de faire une correction connue comme la correction Pulay [Pulay-1969]. En utilisant ces forces, les ions sont déplacés par étape de la MD et à partir de cette nouvelle position la structure électronique est calculée donnant une nouvelle valeur de l'énergie totale et le processus est répété.

Idéalement, une simulation ab-initio ne nécessite pas la connaissance préalable de l'expérience ou de la théorie, mais en pratique des approximations existent et nécessitent d'être ajustées à l'expérience ou à d'autres résultats de calcul de structure électronique, par exemple, les pseudopotentiels. Dans un sens, l'ajustement des paramètres existe aussi comme dans le cas empirique, mais ces paramètres n'entrent pas directement dans l'expression de l'énergie potentielle puisque celle-ci est calculée à partir des premiers principes.

¹ 1fs = 10⁻¹⁵ s.

Méthode ab-initio

Les méthodes ab-initio sont classées en deux parties : la première est le calcul de structure électronique et l'autre est la dynamique des ions. Considérons une méthode ab-initio à base de la DFT. En résolvant l'équation de Kohn-Sham, nous obtenons le potentiel interatomique, la procédure générale que la majorité des codes utilisent consiste à diagonaliser un Hamiltonien approximé en utilisant une base. Les équations de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$H_{KS}|\Psi_i\rangle = \varepsilon_i|\Psi_i\rangle \quad (2-25)$$

Le développement de ψ suivant une base permet de résoudre un système d'équations aux valeurs propres. Il existe deux approches numériques pour la résolution de ces équations, la diagonalisation ou la minimisation directe.

6. Optimisation de la géométrie

6.1. Méthode des gradients conjugués

La méthode trouve ses origines dans la méthode « Steepest descente » dite suivant la ligne de plus grande pente. Elle consiste à déterminer le jeu de fonctions d'onde ψ_i qui minimisent l'énergie totale, celle-ci peut être vue comme le parcours dans un paysage montagneux (surface d'énergie) plongé dans un épais brouillard. Une idée simple pour trouver le fond de la vallée est de suivre à chaque pas la ligne de plus grande pente. La $i^{\text{ème}}$ composante de sa direction $g^{(n)}$ est donnée par la relation :

$$g^{(n)} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \psi_i^{(n)*}} = -H^{KS} \psi_i^{(n)} \quad (2-26)$$

Où l'exposant n désigne l'itération courante. Une fois cette direction déterminée, il suffit de parcourir la surface d'énergie en la suivant jusqu'à un minimum puis de déterminer à nouveau à partir de l'équation (2-15) une nouvelle direction vers le minimum globale. Une trajectoire est ainsi déterminée dans l'espace des degrés de liberté électroniques, au bout de laquelle en principe ce gradient s'annule.

Bien que chaque itération rapproche l'énergie totale de son minimum globale, il n'y a cependant aucune garantie que celui-ci sera atteint en un nombre fini de pas. Ajouter à cela

que cette manière de procéder empreinte rarement le chemin le plus court si le vecteur initial n'est pas dirigé dans la bonne direction. Pour remédier à ce problème, il faut choisir un nombre important de configurations initiales. En effet, l'une de ces configurations peut être au voisinage du minimum globale [Payne-1992].

En terme d'efficacité, cette approche ne présente aucun réel intérêt que lorsque le gradient est suffisamment élevé, elle sera utilisée de préférence au début de la minimisation.

La méthode des gradients conjugués est une extension de la méthode steepest descent qui remédie à ce problème.

Dans la méthode steepest descent, l'erreur commise lors d'une minimisation est proportionnelle au gradient déterminé au pas précédent, ce qui limite la vitesse de convergence. L'idée ajoutée dans la méthode des gradients conjugués est de rendre chaque pas indépendant du précédent. Les directions successives sont obtenues à partir de la relation :

$$d^{(n)} = g^{(n)} + \gamma^{(n)} d^{(n-1)} \quad (2-27)$$

Avec

$$\gamma^{(n)} = \frac{(g^{(n)})^2}{(g^{(n-1)})^2} \quad (2-28)$$

$\gamma^{(0)} = 0$ pour le premier pas. Les gradients $g^{(n)}$ sont ceux de la méthode S.D. les directions $d^{(n)}$ et $d^{(n-1)}$ sont dites conjuguées et représente à chaque fois la meilleur direction dans laquelle on va chercher le minimum [Pikett-1989].

Dans la méthode des gradients conjugués contrairement à la méthode S.D., une carte du chemin déjà exploré est tracée au fur de la minimisation. Les minimisations suivant les directions conjuguées sont indépendante, le sous espace à explorer perd une dimension à chaque itération, lorsque cette espace se réduit à un point, le minimum est atteint. Il est possible d'atteindre cependant ce minimum en pratique à l'aide d'un nombre fini d'itérations.

Différentes manières de mettre en œuvre la méthode des gradients conjugués ont été développées ayant pour objectif la rapidité et l'utilisation optimale de la mémoire [Teter-1989, Stick-1989].

Malgré toutes ces améliorations, cette méthode reste aussi insuffisante pour avoir le minimum globale à coût sur (voir le schéma de la figure 1). Le calcul risque de tomber sur

un minimum local et s'arrêter, car le processus ne peut surmonter les barrières d'énergie et s'éloigner des minimums locaux. En effet elle ne favorise pas les mauvaises directions (énergie supérieure), le résultat dépend beaucoup du choix de la configuration initiale. Pour augmenter notre chance de tomber sur le minimum globale, il faut envisager plusieurs ou toutes les configurations initiales. Cette solution est possible pour les petits clusters uniquement et plus le nombre d'atomes augmente, plus le nombre de configurations nécessaires augmente très rapidement.

La méthode des gradients conjugués peut être combinée avec une autre méthode pour gagner du temps en sélectionnant la configuration de plus basse énergie. Cependant, la méthode dite de recuit simulé remédie à ce problème.

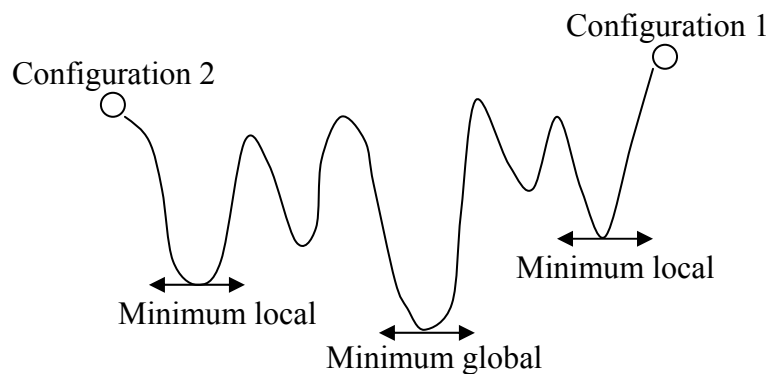


FIG. 2.2 : Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie.

6.2. La méthode du recuit simulé

Cette technique algorithmique est issue d'une analogie avec le monde de la sidérurgie où pour amener un amas de métal à sa forme finale, on procède par palier de températures décroissantes, à chaque palier le métal subit des déformations allant globalement dans le sens de la forme finale qu'on veut donner à l'objet. Cet algorithme accepte les dégradations de la configuration avec une certaine probabilité ceci afin d'éviter de tomber dans le minimum local. On simule le recuit à l'aide d'une variable représentant la température qu'on utilise pour faire varier la probabilité d'accepter une configuration moins bonne que la configuration courante. Par analogie avec le métal, plus la température est élevée plus l'objet peut subir des déformations importantes y compris dans le mauvais sens et plus la température diminue, plus la probabilité d'accepter une mauvaise configuration diminue. Cet algorithme possède la propriété de converger vers le minimum

globale de façon certaine mais avec un temps d'exécution infinie. On peut toutes fois arrêter la recherche au bout d'un nombre raisonnable d'étapes et d'obtenir une solution très proche du minimum globale. La règle d'acceptation d'une nouvelle configuration est celle de Métropolis, elle exprime la probabilité d'accepter une configuration moins avantageuse en fonction de la température et de la différence énergétique avec la configuration précédente, soit ;

$$P = Ke^{-\frac{\Delta E}{KT}} \quad (2-29)$$

K est la constante de Boltzmann.

La température diminue généralement d'une façon géométrique ($T_{i+1} = 0.9 T_i$) ou demeure constante ($T_{i+1} = T_i$).

L'algorithme travaille en palier de température, c'est-à-dire que la température reste fixe pendant l'exploration d'un certain nombre de configurations. La taille de chaque palier est fixée en fonction du temps qu'on juge suffisant à l'algorithme pour explorer le voisinage d'une configuration et trouver le plus intéressant. Plus la température est basse plus l'exploration est concentrée autour de la configuration courante. A chaque fois qu'on atteint l'équilibre on refroidit le système en baissant la température. Le calcul se termine lorsque le système est considéré gelé et aucune configuration voisine n'est susceptible d'être acceptée.

La méthode du recuit simulé explore le paysage énergétique en effectuant des « *bond* » d'une configuration à une autre. Au départ, on accepte qu'il remonte à un niveau du relief plus haut que celui atteint précédemment, mais plus la température diminue plus les « *bonds* » ont de petites tailles.

7. Description de la Méthode Siesta

Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms) est un code DFT ab-initio utilisant des pseudopotentiels à normes conservées et une base constituée d'orbitales atomiques numérisées. Il est utilisé spécialement pour la simulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux.

7.1. Fonctions de base

Dans l'objectif d'avoir une dépendance linéaire entre la mémoire, temps de calcul avec le nombre d'atomes [Kohn-1999], il est nécessaire d'avoir la matrice de l'Hamiltonien avec beaucoup de valeurs nulles pour être divisée ensuite en plusieurs blocs. Pour cela le code siesta utilise une base d'orbitales atomiques localisée qui s'étend sur un certain rayon de coupure [Sanky-1989]. L'avantage d'utiliser ce genre de fonctions est bien d'avoir une base réduite qui donne la même précision qu'un autre code utilisant une base de dimension beaucoup plus importante qui rend les calculs lourds et voire impossibles dans certains cas. Les calculs convergent relativement vite avec le nombre d'orbitales atomiques [Junquera-2001], bien que cette convergence n'est pas toujours systématique.

7.1.1. Base de projection minimale (single- ζ)

La base la plus simple dans siesta s'appelle simple zêta « *Single- ζ* », elle utilise uniquement une seule orbitale par nombre quantique n, l et m des niveaux de valence (1 pour les états s , 3 pour les états p et 5 pour les états d). Les fonctions de base sont les fonctions propres du pseudo-Hamiltonien atomique dans une boîte sphérique [Sanky-1989, Portal-1996]. Ce potentiel est défini comme la somme des pseudopotentiels V_l auquel on ajoute un potentiel de confinement dans le but d'avoir une fonction lisse et qui s'approche de zéro pour un rayon de coupure r_c^l [Anglada-2002].

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + V_l^c(r - r_c^l) \right] R_l(r) = (\varepsilon + \delta\varepsilon) R_l(r) \quad (2-30)$$

Un calcul variationnel est utilisé pour le calcul du rayon de coupure et de l'énergie $\delta\varepsilon_l$.

7.1.2. Base de projection double (double- ζ)

En partant de la flexibilité radiale de la base minimale, une meilleure base est obtenue en ajoutant une seconde fonction par canal ; en chimie quantique, le schéma standard d'éclatement de valence (split valence method) est largement utilisé [Huzinaga-1984], en partant de l'extension des gaussiennes d'une orbitale atomique, des gaussiennes plus contractées sont utilisées pour définir la première orbitale de la double ζ et les plus étendues pour la seconde. Les premières orbitales de base sont des combinaisons linéaires de gaussiennes obtenues généralement par un calcul variationnel. La seconde orbitale est

l'une des gaussiennes découpée de la combinaison contractée. Des orbitales à ζ élevé sont générées de la même manière en libérant d'avantages de gaussiennes suivant la même méthode d'éclatement de la valence [Husinaga-1984, Artacho-1999]. Les fonctions seconde- ζ possèdent la même queue que les orbitales première- ζ mais adopte une loi polynomiale simple à l'intérieur d'un rayon d'éclatement r_1^s .

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l (a_l + b_l r^2) & \text{si } r < r_1^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r) & \text{si } r \geq r_1^s \end{cases} \quad (2-31)$$

a_l et b_l sont déterminés en posant la contrainte de continuité de la valeur et de la pente à r_1^s .

7.2. Orbitales de polarisation

Pour tenir compte de la déformation induite lors de la formation des liaisons chimiques, siesta peut aussi inclure des orbitales de différents moments angulaires. Ça concerne les orbitales non occupées dans un atome isolé comme les orbitales 4p et 4f des atomes de la première ligne des métaux de transition. Ces orbitales peuvent être incluses dans les calculs. Elles s'appellent orbitales de polarisation et elles sont obtenues en imposant un champ électrique faible (voir l'équation suivante).

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] R_{l+1}(r) = -r R_l(r) \quad (2-33)$$

$R_l(r)$ est la partie radiale de l'orbitale qui va être polarisée.

$$\phi_{lm}(r) = R_l(r) Y_{lm}(r)$$

La nouvelle orbitale polarisée est égale à :

$$\varphi_{(l+1),m}(r) = C R_{l+1}(r) Y_{(l+1),m}(r)$$

C : Constante de normalisation.

7.3. Optimisation de la base pour les métaux de transition

L'utilisation d'une base d'orbitales atomiques numérisées présente certains avantages. En effet, le nombre de fonctions de base est fortement réduit et les calculs évoluent d'une manière linéaire avec le nombre d'électrons du système [Ordejon-1996, Snchez-1997,

Soler-2002]. Elle est toutefois insuffisante pour le traitement des systèmes à faible dimension, comme les multicouches, les nanotubes ou les petits clusters. En effet, les électrons dans les métaux de transition sont situés majoritairement sur les orbitales d, qui sont fortement localisées et ne peuvent pas décrire correctement la charge à la surface ainsi que les autres propriétés physiques de surface. Surtout pour les couches minces. Pour les calculs sur le massif, on utilise généralement une base multiple- ζ polarisée, qui donne de bons résultats [Huzinaga-1984] à cause du nombre important de coordinations. La polarisation améliore la description des distorsions des orbitales de valence due à la formation des bandes.

Dans le cas d'une surface libre avec un nombre de coordinations réduit, plusieurs méthodes sont proposées par Sandra Garcia-Gil et al. [Sandra-2009] afin de décrire la charge qui se trouve dans le vide au dessus ou au dessous de la surface. Le premier schéma est simplement de faire croître le rayon de confinement des orbitales des atomes de surface. Cette méthode est efficace pour l'orbitale s car elle possède une symétrie sphérique (voir la

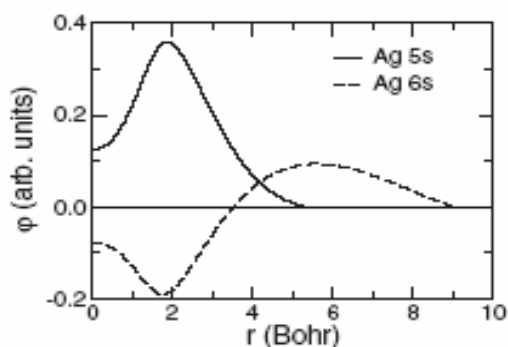


FIG. 2.3. : Partie radiale des orbitales 5s (ligne continue) et 6s (atome diffuse) de l'atome d'argent. Ref. [Sandra-2009].

Figure 2.3). Le rayon de confinement est considéré comme un paramètre variationnel qui minimise l'énergie de surface. L'autre schéma est d'ajouter des atomes dits « *atomes fantômes* » au dessus de la surface libre du cluster ou de la couche mince, ces atomes possèdent les mêmes orbitales que les atomes réels de la surface [Sandra-2009]. Dans cette approche, on utilise uniquement les orbitales des atomes ajoutés pour les calculs sans modifier les propriétés physiques ni l'énergie. A la fin du calcul, la charge de valence des atomes fantômes est nulle et elle n'a aucune contribution directe aux propriétés

magnétiques. Le nombre d'atomes qu'on doit choisir est fixé par la stabilisation de l'énergie de surface. Nous avons utilisé cette technique dans la partie concernant l'anisotropie magnétique des dimers (deux atomes), pour les clusters, elle très difficile à réaliser. On note que cette technique est utilisée pour le calcul de l'énergie d'un atome isolé. Dans l'objectif de calculer l'énergie de cohésion, on doit placer l'atome isolé dans le même environnement des différents clusters.

Références bibliographiques

- [**Alder-1980**] D. Ceperley et B.J. Alder, « Ground state of the electron gas by a stochastic method », Phys. Rev. Lett. Vol. 45 (1980) p. 566-569.
- [**Anglada-2002**] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho, Phys. Rev. B 66 205101 (2002).
- [**Artacho-1999**] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, O. Ordejon, A. Garcia, and J.M. Soler, Phys. Status Solidi B 215, 809 (1999).
- [**Born-1927**] : M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Annealen der Physik*, vol. 389, (1927) p. 457-484.
- [**Ceperley-1978**] D. Ceperley, « Ground state of the fermions one-component plasma : A Monte Carlo study in two and three dimensions », Phys. Rev. B, vol. 18 (1978), p. 3126-3138.
- [**Ceperley-1980**] D.M. Ceperley and B.J. Alder
- [**Dzugotov-1992**] M. Dzugotov, Glass formation in a simple monoatomic liquid with icosahedral inherent local order, Phys. Rev. A 46 :R2984 (1992).
- [**Fermi-1927**] : E. Fermi, « Un methodo statistico per determinazione di alcune priorita dell'atome », Rend. Accad. Naz. Lincei, vol. 6 (1927) p. 602-607.
- [**Feynmann-1939**] R. P. Feynmann, Forces in molecules, Phys. Rev. 56 :340 (1939).
- [**Hockney-1970**] R. W. Hockney, the potential calculation and some applications, *Methods Comput Physics*, 9 :36, 1970.
- [**Hoenberg-1964**] P. Hoenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 136 B864 (1964).
- [**Husinaga-1984**] S. Husinaga et al., *Gaussian Basis Sets for Molecular calculations*, Elsevier (Berlin, 1984).
- [**Huzinaga-1984**] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Momecular calculations* (Elsevier, Amsterdam 1984).
- [**Huzinaga-1985**] S. Husinaga, *Computer Physics Reports*, 2, 279 (1985).
- [**Junquera-2001**] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, and E. Artacho, Phys. Rev. B 66, 205111 (2001).
- [**Keating-1992**] P.N. Keating, Effect of invariance requirement of elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure, Phys. Rev. B 145 :637 (1992).
- [**Kohn-1965**] W. Kohn et J. Sham, Phys. Rev. 140 A1133 (1965).

- [**Kohn-1999**] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 1253 (1999).
- [**Louie-1982**] S. Louie, S. Froyen and M. Cohen, Phys. Rev. B 26, 1738 (1982).
- [**Ordejon-1996**] P. Ordejon, E. Artacho, and J.M. Soler, Phys. Rev. B 53, R10441 (1996).
- [**Payne-1992**] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Jouannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) pages 1045-1097.
- [**Perdew-1981**] J.P. Perdew and A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems », Phys. Rev. B, vol 23, (1981), p. 5048-5079.
- [**Pikett-1989**] W.E. Pikett, Phys. Rep. 9 (1989) pages 115-198.
- [**Pulay-1969**] P. Pulay, an initio calculation of force constant and equilibrium geometries, Mol. Phys. 17 :153 (1969).
- [**Sanchez-1997**] D. Sanchez-Portal, O. Ordejon, and J.M. Soler, Int. J. Quantum Chem. 65, 453 (1997).
- [**Sandra-2009**] S. Garsia-Gil, A. Garcia, N. Lorente, and P. Ordejon, Optimal strictly basis sets for noble metal surfaces.
- [**Sanky-1989**] O.F. Sankey and D.J. Niklewski, Phys. Rev. B 40, 3979 (1989).
- [**Solel-2002**] J.M. Soler, E. Artacho, J. Gale, A Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, J. Phys. Condens. Matter 14, 2745 (2002).
- [**Stick-1989**] I. Stick, R. Lar, M. Parrinello and S. Baroni, Phys. Rev. B 39 (1989) pages 4997-5004.
- [**Stillinger-1985**] F. Stillinger and T.A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, Phys. Rev. B 31 :1954 (1985).
- [**Teter-1989**] M.P. Teter, M.C. Payne and D.C. Allan, Phys. Rev. B 40 (1989) pages 12255-12263.
- [**Thomas-1927**] : L. H. Thomas, « The calculation of atomic field », Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. Vol. 23, (1927) p. 542-548.
- [**Verlet-1967**] L. Verlet, Computer « experiment » on classical fluids, thermodynamical properties of leenard-Jones molecules, Phys. Rev. B 159 :98 (1967).
- [**Wilkes-1980**] S.H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis », Can. J. Phys., vol. 58, (1980) p. 1200-1211.

Chapitre 3

Partie I

Propriétés magnétiques des clusters $(\text{FePt})_n$ et Fe_{2n} .

Résultats et discussions.

I. Introduction

Nous avons divisé ce chapitre en deux parties, la première partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de Fe, Co et FePt (phase $L1_0$). Le travail porte sur la phase solide et les propriétés magnétiques et géométriques des petits clusters $(\text{FePt})_n$ et Fe_{2n} . Nous avons introduit cette partie dans le but d'optimiser nos pseudopotentiels et de comparer les résultats obtenus à ceux des clusters. La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'anisotropie magnétique des molécules Fe_2 , Co_2 , FePt , Pt_2 et CoPt , Ni_2 , Rh_2 et Ru_2 . Dans cette partie, nous avons apporté notre contribution par rapport à l'origine de l'énergie d'anisotropie magnétique. Le choix des clusters biatomiques est dicté par le fait qu'ils sont les plus petites structures donnant lieu à l'anisotropie magnétique.

II. Etude des phases solides

II.1. Aperçu sur les métaux de transition et les structures de Fe, Pt, Co et l'alliage FePt

A l'état massif, Fe et Pt possèdent respectivement des structures cubiques centrées ($a=2.87 \text{ \AA}$) et cfc ($a = 3.94 \text{ \AA}$). Le cobalt a une structure hcp ($a = 2.5 \text{ \AA}$ et $c/a = 1.62 \text{ \AA}$). L'alliage FePt est un alliage binaire composé de deux métaux de transition : le fer qui est un élément ferromagnétique, et le platine non magnétique à l'état massif. Plusieurs phases sont possibles selon les pourcentages de Fe et Pt.

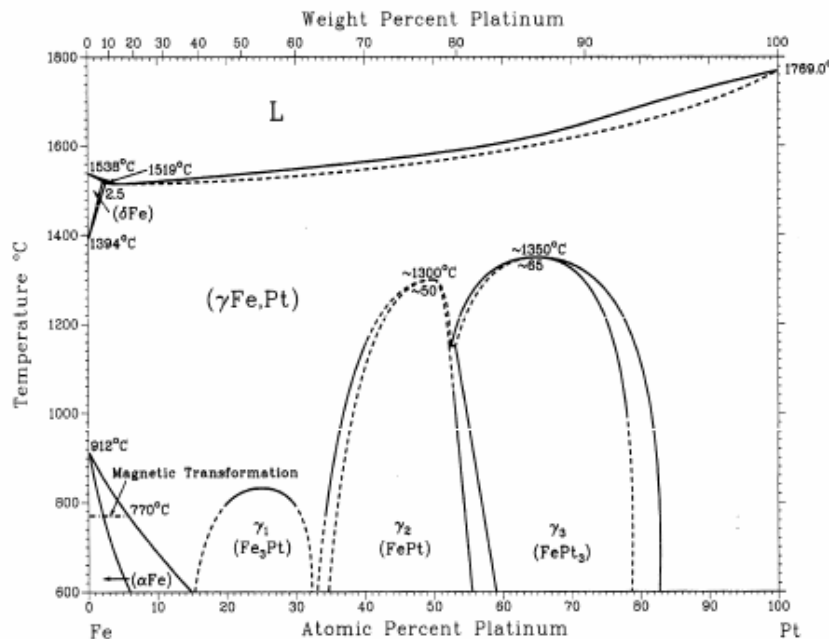


FIG. 3.1 : Diagramme de phase de l'alliage FePt massif [Massalsky-1996, Bruck-2001].

Il existe une phase désordonnée cfc à haute température, en revanche plusieurs phases ordonnées aux plus basses températures voir à la température ambiante. Le diagramme de phases et les structures existantes de cet alliage sont représentés respectivement sur les figures 3.1 et 3.2. Pour la phase ordonnée $L1_0$, la structure est tetragonale avec une alternance des plans Fe et Pt. Le système FePt est d'un grand intérêt pour ses propriétés magnétiques à cause de la forte anisotropie magnétique et l'importante coercivité [Gopalan-2010, Zhang-2010] dans le cas des couches minces et multicouches. Ces propriétés ont attiré l'attention de nombreuses équipes en raison des applications possibles dans l'enregistrement magnétique [Coffey-1995] et dans la fabrication d'aimants permanents [Liu-1998]. Le problème qui se pose est la disparition de la phase ordonnée $L1_0$ lorsque la dimension diminue. L'une des solutions proposées est le recours à des procédés techniques spéciaux qui s'avère indispensables comme le recuit. L'objectif est d'obtenir des nanoparticules de haute anisotropie magnétique.

Les clusters formés de métaux de transition ont fait l'objet de plusieurs études théoriques [Xiao-2004, Jakse-2004] et expérimentales [Watzky-2005, Sakurai-1999] à cause de leur rôle dans la catalyse et d'autres applications technologiques [Eberhardi-2002]. L'autre intérêt porte sur des questions fondamentales dues à la différence de leurs propriétés de celles du massif. L'analyse des structures géométriques de ces clusters est cruciale pour expliquer leurs propriétés chimiques et physiques.

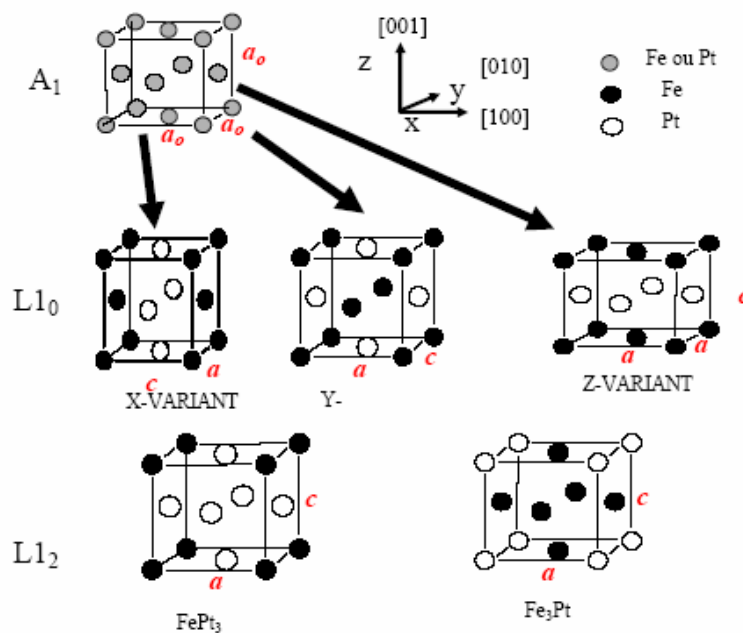


FIG. 3.2 : Structure de l'alliage FePt, a et c représentent les paramètres de maille.

Dans cette partie, nous avons d'abord étudié les propriétés magnétiques et structurales de Fe, Pt et FePt à l'état massif. Nous avons commencé par l'optimisation des paramètres de calcul. Dans le tableau I, nous avons noté quelques résultats obtenus avec le code siesta, à savoir les propriétés magnétiques. Nous avons varié le paramètre de maille jusqu' à obtenir le minimum de l'énergie totale du système (quelques résultats sont représentés sur les figures 4 et 5).

II.2. Optimisation des paramètres de calcul

La détermination des paramètres de calcul sont une étape indispensable qui doit être réalisée avant de se lancer dans les calculs. L'enjeu est d'avoir une précision acceptable tout en gagnant du temps lors du calcul.

L'optimisation des paramètres de calcul se fait par la variation d'un des paramètres jusqu'à obtention d'une valeur de l'énergie quasi invariante. Ce procédé a été suivi pour les paramètres suivants : le maillage de coupure (meshcutoff) et l'échantillonnage k (voir la figure 3). Les valeurs optimales utilisées pour ces deux variables sont les suivantes : un maillage de coupure de 400Ry et $(25)^3$ points k.

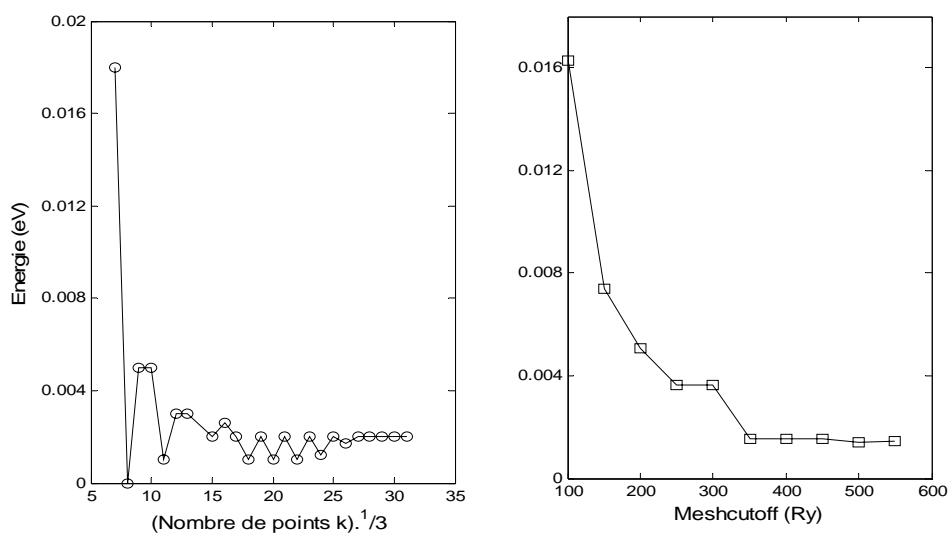


FIG. 3.3 : Optimisation des paramètres de calcul siesta pour le massif, réalisé pour la structure cfc du platine.

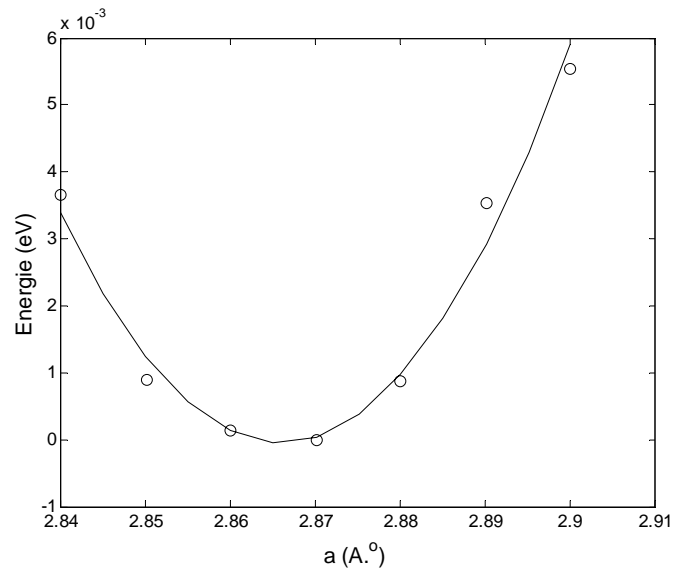


FIG. 3.4 : Energie totale en fonction du paramètre de maille pour la structure bcc du Fer. Le maillage de coupure est de 400Ry et 9000 points k.

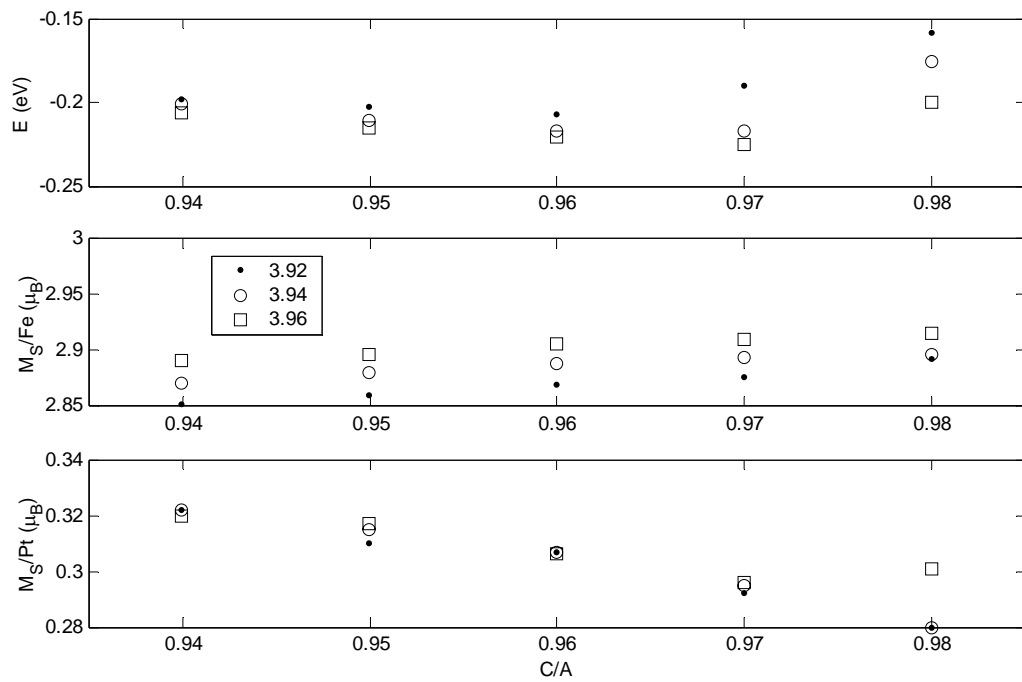


FIG. 3.5 : Propriétés structurales et magnétiques de FePt à l'état massif (phase L_{10}). Les résultats sont réalisés avec siesta sans spin-orbite.

Tab.I : Résultats de calculs sur les métaux Fe, Co et Pt obtenus par le code Siesta en utilisant la GGA relativiste.

Elément	Fe	Co	Pt
Structures	cc	hcp	cfc
a (Å)	2.87	2.50	3.94
c/a		1.64	
M_s (μ_B)	2.27	1.55	0.00
M_{orb} (μ_B)	0.056	0.0811	0.00

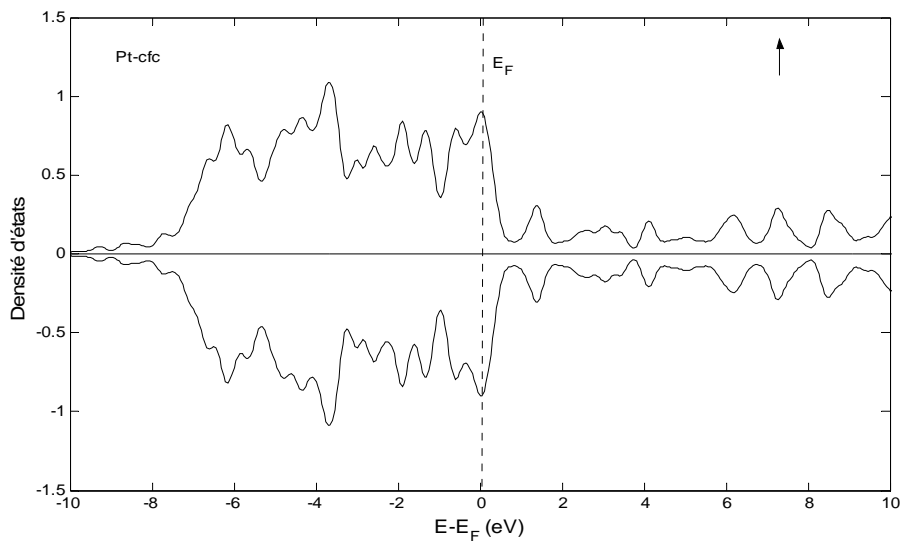


FIG. 3.6 : Densité totale d'états pour la structure cfc de Pt.

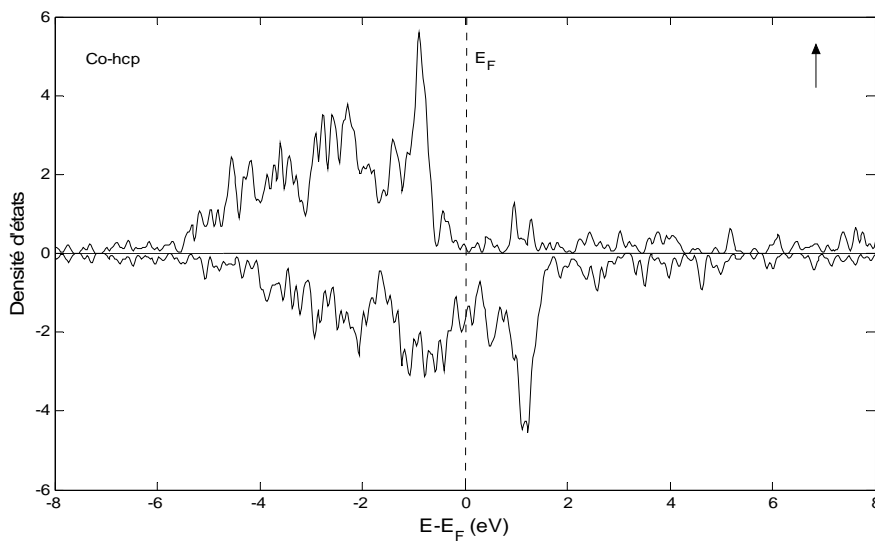


FIG. 3.7 : Densité totale d'états pour la structure hcp de Co.

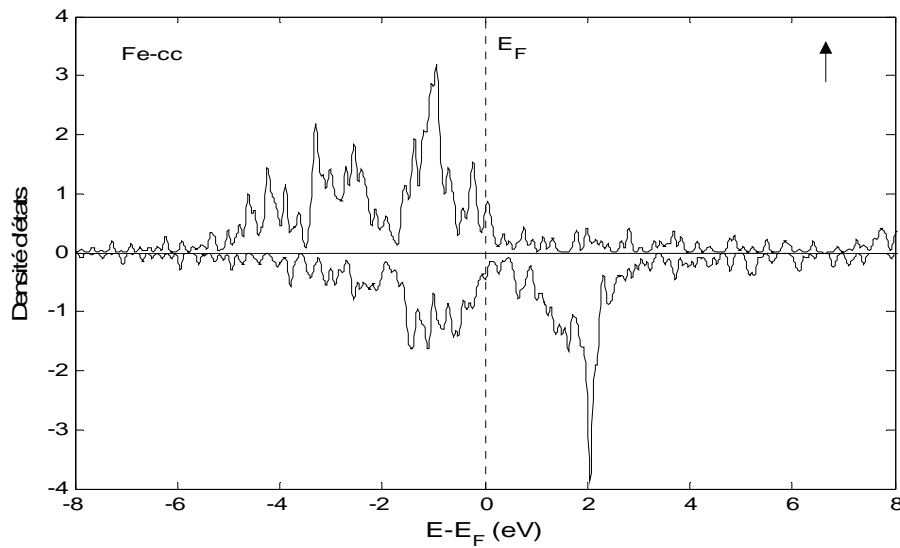


FIG. 3.8 : Densité totale d'états pour la structure (cubique centré) CC

II.3. Analyse des résultats

En comparant les résultats obtenus dans la phase solide de la structure CC du fer et la phase $L1_0$ de FePt, on peut voir d'abord que le moment magnétique de spin des atomes de fer dans FePt est de $3.12\mu_B$ qui est supérieur à la valeur obtenue dans le fer pur ($2.27\mu_B$). En effet, le moment du fer se voit amélioré lorsqu'il est placé au voisinage du Pt. Pour le moment du platine, on note une valeur relativement faible différente de zéro contrairement à la structure cfc du platine. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Ebert [Ebert-2006]. L'augmentation du moment du Fer dans FePt est du principalement au transfert de charge de l'orbital 3d du fer vers l'orbital 5d du platine. Ce processus est possible à cause de la différence des valeurs des électro-négativités du fer et du platine. Celle du fer est de 1.8 et celle du platine 2.0. Ce transfert conduit à la polarisation de plus d'électrons dans les atomes de fer et par conséquent l'amélioration de son moment de spin. Par contre l'apparition d'un moment de spin atomique dans les atomes de platine est du à la susceptibilité importante de celui-ci. Lorsque le platine est placé à proximité d'un atome dont le moment est important comme le fer, un moment non nul est induit (comme dans le cas d'un champ extérieur). Les moments et les charges des atomes respectifs sont représentés dans le tableau II. D'après les valeurs reportées dans le tableau II, on voit clairement l'augmentation de la charge de la 5d du platine et une diminution de celle de la 3d du fer (étant donné que la majorité de la charge est portée par la d).

Tabl. II : Moment de spin de Fe et Pt et la charge des orbitales 3d et 5d respectivement dans les trois solides (Fe, FePt et Pt).

	Fe	FePt	Pt
M_s/Fe (μ_B)	2.27	3.12	
M_s/Pt		0.294	0.00
Charge/3d _{Fe}	6.602	6..48	
Charge/5d _{Pt}		8.607	8.53

La figure 3.5 représente la variation de l'énergie, du moment magnétique par atome de Fe et par atome de Pt en fonction de c/a pour différentes valeurs de a . Le calcul est réalisé par le code siesta avec la GGA pour le terme d'échange-corrélation. Les valeurs obtenues sont 3.92\AA et 0.96 respectivement pour a et c/a . Une erreur de 1.5% par rapport à la valeur expérimentale a été obtenue et une parfaite corrélation avec c/a ($a = 3.86$, $c/a = 0.96$) [Kazuhiya-2004]. Le moment par atome de fer augmente presque linéairement avec a et c/a , à cause de l'augmentation de la longueur de liaison Fe-Fe, qui aura comme conséquence la diminution du couplage entre les atomes de fer [Ebert-2006]. Pour le moment magnétique des atomes de platine, le moment magnétique diminue avec a et c/a à cause de l'augmentation de la distance Fe-Pt conduisant à la diminution de l'interaction avec des atomes de fer.

Il y a lieu de noter aussi que le moment orbital des atomes de fer est très faible dans FePt ($0.071\mu_B$), mais supérieur à celui calculé pour le fer pure ($0.056 \mu_B$); cela est dû à l'interaction spin-orbite qui très forte dans le cas du platine. La faible valeur du moment orbital dans le cas du massif est du au nombre important de liaisons chimiques qui conduisent à la délocalisation des orbitales lors de la formation des orbitales moléculaires. En conclusion, l'assemblage des éléments de transition ferromagnétiques et paramagnétiques pour former des alliages par exemple FePt, CoPt... est d'une importance capitale dans l'amélioration des propriétés magnétiques du composé, à savoir l'augmentation des moments magnétiques des deux atomes.

III. Etude des propriétés structurales et magnétiques des clusters $(\text{FePt})_n$

III.1. Aperçu sur les propriétés physiques des clusters

L'étude des propriétés géométriques et magnétiques des clusters a connu un intérêt croissant depuis quelques années à cause de leurs propriétés spéciales et uniques à chaque cluster. Ils sont utilisés dans plusieurs applications comme l'enregistrement magnétique [Sun-2000]. L'apparition de ce domaine est très récente, il est dû à plusieurs raisons. La première est le développement des techniques expérimentales à savoir les techniques de dépôt et de caractérisation à l'échelle de l'atome, ce qui a permis aux scientifiques d'explorer les propriétés de ces structures et de s'apercevoir qu'elles sont très différentes de celles du massif déjà explorées. Une multitude d'applications peuvent être envisagées pour chaque cluster selon la taille et la composition. La deuxième raison est l'avancée remarquable dans les moyens de simulation et les formalismes théoriques. En effet, des systèmes allant jusqu'à l'ordre du nanomètre peuvent être étudiés avec une précision qui dépend de la méthode et de l'approximation choisie (DFT, approche pseudo etc...). Il y a aussi le développement dans le domaine informatique (augmentation de la mémoire et la vitesse des processeurs).

On note aussi que le rapport de la surface sur le volume est très élevé dans un cluster. Cela est dû au fait que la majorité des atomes se trouvent sur la surface. La configuration stable (état fondamental) d'un cluster correspond à celle qui minimise l'énergie de surface qui est généralement proportionnelle à celle-ci. Par conséquent, la structure qui correspond à l'énergie minimale d'un cluster est obtenue par minimisation de l'énergie de surface. La géométrie initiale du cluster est modifiée et la symétrie diminue en formant généralement des structures pyramidales qui n'existent pas dans la nature à l'état massif.

L'amélioration des propriétés magnétiques des clusters est possible à cause de la réduction du nombre de liaisons surtout pour les atomes situés à la surface. Cela peut conduire à l'augmentation du moment de spin et surtout du moment magnétique orbitale. Dans ces conditions, le comportement magnétique d'un cluster est intermédiaire entre celui d'un atome isolé dont les moments magnétiques sont les plus élevés, suivant les règles de Hund et celui du massif (formation de bandes). Le moment magnétique d'un cluster formé d'atomes d'un matériau ferromagnétique à l'état massif (comme Fe, Co et Ni), se voit augmenter. Dans le cas des éléments paramagnétiques à l'état massif (moment nul), le moment obtenu dans le cas d'un cluster possède une valeur finie (comme Pt, Rh, Pd).

III.2. Propriétés structurales et magnétiques des métaux de transition (Étude bibliographique)

Au cours de ces dernières 20 années, des études intensives sont focalisées sur les clusters et spécialement ceux formés par les métaux de transition (3d, 4d et 5d). Dans ce paragraphe, nous allons citer quelques travaux sur les clusters en relation avec le thème, dans le but d'expliquer l'objectif de notre travail par rapport aux travaux déjà réalisés. En 1997, Sang [Sang-1997] a étudié les structures selon l'énergie de cohésion des clusters de platine de petites tailles (2-6 atomes) en utilisant la fonctionnelle de Harris [Haris-1985]; il a montré qu'il est possible d'avoir des structures planes plus stables que les tridimensionnelles dans certains cas (4 à 6 atomes) et l'énergie de cohésion augmente avec l'augmentation de la taille du cluster. Dans la même optique, en 2004 Xiao et al. [Xiao-2004] ont réalisé un travail similaire sur les clusters de platines allant jusqu'à 55 atomes en utilisant le code pseudopotentiel VASP. Ils ont trouvé une multitude d'isomères¹, et ont montré que l'énergie de cohésion augmente avec la taille et légèrement lorsque l'interaction spin-orbite est incluse dans les calculs. Ils ont obtenu pour tous les clusters explorés dans l'état fondamental, des structures géométriques tridimensionnelles sauf dans le cas du cluster de six atomes où la structure est plane. Finalement ils ont déduit que l'interaction spin-orbite n'affecte pas la géométrie des clusters, mais l'énergie de cohésion augmente légèrement par rapport au cas où le spin-orbite est absent. Plusieurs études sur des clusters de métaux de transition ferromagnétiques ont été réalisées. En effet, En 1995, Gong et al. [Gong-1995] ont étudié les propriétés électroniques, structurales et magnétiques des petits clusters de fer en utilisant la DFT² avec LSDA³. Il ont montré que les petits clusters de fer possèdent des structures compact (faible longueur de liaison) et le moment magnétique de spin est amélioré par rapport à celui du massif en bon accord avec l'expérience.

Tatsuki et al. [Tatsuki-1998] et Rollmann [Rollmann-2006] ont réalisé un travail sur les propriétés magnétiques des petits clusters de fer avec une approche tenant compte de la non-colinéarité du moment magnétique de spin. Il ont montré que le moment magnétique par atome diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes et certaines structures (isomères) montrent un comportement non colinéaire, mais l'état fondamental est caractérisé par un alignement colinéaire ferromagnétique. Ebert [Ebert-2004] a montré que

¹ Structure correspondante à un minimum local au voisinage de l'état fondamental.

² DFT : Density Functional theory

³ LSDA : Local spin-density approximation

le comportement des clusters de $(\text{FePt})_n$ ($n=13, 45, 77, 103$ atomes) est intermédiaire entre celui d'un atome isolé et celui de la phase $L1_0$ et que le moment magnétique atomique de Fe et Pt se rapproche du moment du massif au fur et à mesure que la taille augmente suivant un chemin oscillatoire. Feng [Feng-2007], en explorant les petits clusters de $(\text{CoPt})_n$ et de cobalt pure, a montré que le moment magnétique moyen par unité de la liaison Co-Pt et l'énergie de cohésion augmentent avec la taille des clusters étudiés. Le moment magnétique du cobalt augmente comparé aux moments observés dans le massif (hcp-Co, $L1_0$ -CoPt) et aussi par rapport aux clusters de cobalt. Finalement, il a montré que l'amélioration dans le moment des atomes de cobalt, vient essentiellement du transfert de charges de la 3d du Co vers la 5d du platine.

Plusieurs travaux expérimentaux montrent l'intérêt et la qualité des propriétés magnétiques des clusters de FePt [Kazuhisa-2004, Zhao-2007, You-2005]. En effet, les films minces de la phase $L1_0$ de FePt montrent une large coercivité aux basses températures et une anisotropie magnétique relativement importante. Le problème qui se pose réside dans la disparition de cette phase dans les nano-structures et se transforme en une phase désordonnée ayant un intérêt secondaire lorsqu'il s'agit d'anisotropie magnétique. Pour remédier à ce problème, les nanoparticules doivent subir un recuit dont la durée constitue un paramètre principal qui influe fortement sur l'amélioration des propriétés du matériau.

Notre présent travail est une modeste contribution à la compréhension du magnétisme dans les clusters. Nous avons également expliqué les mécanismes responsables de l'évolution des propriétés magnétiques avec la taille et aussi avec la structure géométrique des différents clusters. Nous avons introduit par la suite les effets relativistes (SOI)⁴ afin de comprendre son influence sur la géométrie et le magnétisme et aussi son effet sur l'amélioration du moment orbital par rapport à celui du massif. L'amélioration du moment magnétique orbital est responsable de l'anisotropie magnétocristalline induite par l'effet SOI (décrite dans la 2^{ème} partie pour les dimers⁵).

⁴ Couplage spin-orbit

⁵ Molécule contenant deux atomes.

III.3. Etude des petits clusters de $(\text{FePt})_n$

III.3.1. Paramètres de calculs

Nous avons utilisé dans ce travail, le code ab initio Siesta [Soler-2002, Artacho-2008]. C'est un code pseudopotentiel à normes conservées [Martins-1991] avec une base d'orbitales pseudo-atomiques numérisée. Il permet de faire des calculs self-consistence tenant compte des corrections relativistes (SOI) et aussi de la non-colinéarité du spin [Lucas-2006]. Nous avons développé deux simulations en parallèle: dans la première l'interaction spin-orbite est prise en compte et dans la deuxième, le calcul est fait sans tenir compte des effets SOI. La base utilisée est la triple-zeta polarisée (TZP) avec un rayon de confinement suffisamment large afin de compenser le manque de coordination. Pour l'approximation du terme d'échanges et corrélations, nous avons employé l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerho (PBE) [Perdew-1996]. Les pseudopotentiels sont générés par siesta, il sont construits en utilisant les configurations électroniques de valence ; $(4s^1, 4p^0 \text{ et } 3d^7)$, $(6s^1, 6p^0 \text{ et } 5d^9)$ et $4s^2, 4p^0 \text{ et } 3d^7$ respectivement pour Fe, Pt et Co. Les rayons de coupure (r_c) des orbitales s,p et d sont optimisés et choisis comme suit: (2.00u.a. pour chaque orbitale), (2.32, 2.47, et 1.23u.a.) et (2.00u.a. pour chaque orbitale) pour Fe, Pt et Co respectivement. Le rayon de correction non linéaire est de 0.7u.a. pour Fe et Co. Le choix de ces paramètres est basé sur des travaux déjà réalisés avec le code siesta [Victor-2005, Izquierdo-2000] et aussi sur l'optimisation de ces paramètres après génération. Pour éviter l'interaction entre les images, les clusters sont placés dans des boites de 20\AA de coté relativement grande devant les dimensions des clusters. Le critère de convergence pour les cycles de self-consistent est de 10^{-5} avec un facteur de mixage de 0.05 (pour la densité). Pour l'optimisation des géométries, nous avons utilisé la méthode du gradient conjugué dont le minimum des forces atomiques est choisi avec une tolérance de 1meV/\AA . La méthode du recuit simulé est utilisée uniquement pour la structure la plus stable. Le schéma de Fermi-Dirac est choisi pour calculer les intégrales avec une température électronique de 0.1K utilisée pour le "smearing". Pour chaque DOS, nous avons utilisé un pas suffisamment petit pour faire apparaître tous les états sur le graphe. Les moments magnétiques sont obtenus par l'analyse des populations de Mulliken. Nous avons choisi plusieurs structures géométriques initiales et pour chaque configuration, plusieurs états magnétiques sont testés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III comparés avec d'autres résultats obtenus ultérieurement.

Tab. III: Energie de Cohésion⁶ (E_b), longueur de liaison (d) et moment magnétiques comparés avec d'autres travaux antérieures. L'interaction spin-orbite est négligée.

	Ref.	E_b (eV)	d (Å)	M (μ_B)
Pt ₂	Notre travail	3.76	2.40	2.00
	[Feng-2007]	4.18	2.67	2.00
	[Yang-1997]	3.30	2.40	
Fe ₂	Notre travail	3.14	2.00	6.00
	[Gong-1995]	3.22	2.09	6.00
	[Rollman-2006]			6.00

III.3.2. Résultats et discussion

En absence de l'interaction spin-orbite, l'espace de spin est indépendant des coordonnées spatiales. En effet, deux situations de spin qui diffèrent par rotation doivent avoir la même énergie par symétrie (l'invariance du spin par rotation). Lorsque l'interaction spin-orbite est négligée, nous avons constaté un comportement colinéaire pour toutes les géométries étudiées (état fondamental et isomères). On commence par les résultats obtenus pour les clusters biatomiques. Etant donné que le comportement trouvé est colinéaire, nous avons utilisé uniquement la configuration ferromagnétique et antiferromagnétique dont la première correspond à l'état fondamental pour tous les clusters étudiés dans cette partie (Fe₂, Fe-Pt et Pt₂). Nous avons présenté dans le tableau IV, l'énergie de cohésion, la longueur de liaison et le moment magnétique de spin de l'état fondamental des trois clusters.

L'énergie de cohésion du cluster FePt est supérieure à celle obtenue pour Fe₂ et celle de Pt₂. Le moment magnétique de Fe dans FePt est supérieur à celui observé dans Fe₂ et la différence est de $0.43\mu_B$. Le contraire se produit dans le cas de l'atome de Pt; le moment par atome de Pt dans FePt est inférieur à celui obtenu dans Pt₂ (de $-0.43\mu_B$). Il est cependant important de noter que le moment magnétique de Fe augmente par la même quantité de diminution du moment du Pt. Cet effet peut être expliqué qualitativement par un transfert de charge de l'orbital 3d du fer vers l'orbital 5d du platine (voir le tableau IV).

⁶ $E_b = N_{Fe} \cdot E_{Fe} + N_{Pt} \cdot E_{Pt} - E_{cluster}$
 N_{Fe} : Nombre d'atomes de Fe, E_{Fe} : Energie de l'atome Fe, $E_{cluster}$: énergie totale du cluster (même chose pour le Pt)

Ce processus permet la polarisation d'un nombre important de trous dans l'atome de fer et vice versa dans le cas de l'atome de platine.

Tab. IV : Energie de cohésion E_b , moment magnétique de spin M , la longueur de liaison d et la charge q de l'état fondamental des structures de Pt₂, Fe-Pt et Fe₂ sans SOI.

	Pt ₂	Fe-Pt	Fe ₂
E_b (eV)	2.68	3.11	2.26
$M(\text{Fe})$ (μ_B)		3.43	3.00
$M(\text{Pt})$ (μ_B)	1.00	0.57	
d (Å)	2.40	2.20	2.00
q (Fe) ($1.6 \cdot 10^{-19}$ c)		0.259	0.00
q (Pt) ($1.6 \cdot 10^{-19}$ c)	0.00	-0.259	

Ce processus est favorisé par la différence des valeurs des l'électronégativités du fer et du platine, qui sont respectivement 1.8 eV et 2.0 eV. Un résultat similaire est obtenu dans le cas de CoPt [Feng-2007]. Cette interprétation nous permet d'aller plus loin et expliquer l'augmentation du moment de spin dans les clusters de plus grande taille; les charges par atomes dans les différents clusters sont représenté dans l'appendice (A1) reporté dans l'article.

III.4. Évolution du moment magnétique et de l'énergie de cohésion

III.4.1. Composition et structures géométriques des clusters (FePt)_n

La figure (3.7) montre les structures géométriques les plus stables des clusters (FePt)_n. Dans toutes les structures optimisées, les moments magnétiques de spin dans chaque atome montrent un alignement colinéaire (ferromagnétique) en absence de SOI.

Pour le cluster (FePt)₂ (figure (3.7-B) et tableau V), la structure géométrique correspondant à l'état fondamental est plane malgré le nombre important de structures initiales que nous avons testés. La structure relaxée se ramène toujours à la configuration plane. L'énergie de cohésion est de 9.75eV et 4.96eV par unité Fe-Pt et un moment magnétique total de 8.00 μ_B . Par contre, la longueur de liaison Fe-Pt est supérieure à celle obtenue pour le cluster FePt, mais inférieure à celles des clusters de plus grandes tailles. On note aussi que chaque atome de fer est lié à deux atomes de platine.

Les trois structures géométriques les plus stables de $(\text{FePt})_3$ sont montrées sur la figure 3.7 (C_1 , C_2 et C_3). La figure 3.7(C_1) montre l'état fondamental, où deux des atomes de fer sont liés chacun à trois atomes de platine dans une configuration de pyramide triangulaire. Le troisième atome est lié uniquement à deux atomes de platine. Dans le premier isomère représenté sur la figure 3.7(C_2), un seul atome de Fe est lié à trois atomes de platine, par contre dans le cas du deuxième isomère (figure 3.7(C_3)), tous les atomes de fer possèdent deux liaisons avec deux atomes de platine. Dans toutes les structures, le moment magnétique total est de $12\mu_B$, correspondant à $4\mu_B$ par unité Fe-Pt. Ces deux structures excitées sont situées respectivement à 0.004 et 0.043eV au dessus de l'état fondamental.

Les géométries de l'état fondamental et celles des trois états excités de $(\text{FePt})_4$ sont représentées sur la figure 3.7(D_1 , D_2 , D_3 et D_4). Nous avons ajouté la dernière structure (D_4) malgré qu'elle est très loin de la structure la plus stable, car c'est un cas spéciale où on voit la séparation des plans de fer et ceux de platine (ségrégation des plans). Tous les atomes de Fe sont liés à deux atomes de platine. Dans l'état fondamental, on voit que quatre atomes de fer sont rattachés à trois atomes de Pt. L'énergie de cohésion est de 26.11eV, 6.25eV par unité Fe-Pt et le moment total est de $16\mu_B$ pour toutes les structures. Dans la structure D_2 , deux atomes de Fe chacun est lié avec deux atomes de Pt, le troisième est lié avec trois atomes de Pt, mais le quatrième possède quatre liaisons avec le Pt (on note également que la longueur de liaison Fe-Pt est la plus petite (2.47\AA)). Pour le troisième isomère, deux atomes de Fe sont liés à trois atomes de Pt, le troisième étant est lié à deux atomes de Pt, le quatrième comme le deuxième isomère possède quatre liaisons avec le Pt, mais la longueur de liaison moyenne Fe-Pt est plus importante (2.55\AA).

Les structures géométriques de l'état fondamental et des états excités des clusters $(\text{FePt})_5$ sont reportées sur la figure 7(E_1 , E_2 et E_3) respectivement. L'état fondamental possède une énergie de cohésion de 32.77, ou 6.55eV par Fe-Pt. On note que quatre atomes de fer ont des liaisons avec trois atomes de Pt chacun, le cinquième atome est lié à quatre atomes de Pt. Les deux isomères ont chacun le même moment magnétique total, mais le nombre de coordination du premier isomère est différent. Trois atomes de Fe sont liés chacun d'eux avec quatre atomes de Pt, les deux autres atomes avec deux et trois atomes de Pt et la moyenne de la longueur de liaison Fe-Pt est inférieur à celle calculée dans l'état fondamental. Dans le deuxième isomère, quatre atomes de fer sont liés à deux atomes de Pt, le cinquième à cinq atomes de platine.

Tableau V : L'énergie de cohésion E_b , moment magnétique de spin M et les longueurs de liaison moyennes Fe-Pt et Fe-Fe des structures de l'état fondamental (B, C₁, D₁ et E₁) de la figure 7 avec SOI (sans SOI).

Cluster	(FePt) ₂	(FePt) ₃	(FePt) ₄	(FePt) ₅	Bulk
E_b (eV)	9.75(10.59)	17.21(17.47)	26.11(26.296)	32.77(33.17)	
$E_b/\text{Fe-Pt}$ (eV)	4.87(5.29)	5.73(5.82)	6.52(6.59)	6.55(6.63)	
M_{total} (μ_B)	8.00(7.90)	12.00(11.84)	16.00(15.80)	20.00(19.741)	
$M_{\text{Fe-Pt}}$	4.00(3.95)	4.00(3.94)	4.00(3.95)	4.00(3.94)	3.35(3.416)
M_{Fe} (μ_B)	3.39(3.38)	3.34(3.33)	3.31(3.30)	3.30(3.29)	2.95(3.07)
M_{Pt} (μ_B)	0.6(0.57)	0.66(0.62)	0.67(0.64)	0.69(0.65)	0.40(0.346)
$d_{\text{Fe-Pt}}$ (Å°)	2.41	2.47	2.49	2.51	2.70
$d_{\text{Fe-Fe}}$ (Å°)	2.26	2.49	2.58	2.66	2.73

D'après cette analyse basée initialement sur le nombre de coordinations du fer avec le platine, ainsi que la longueur de liaison Fe-Pt, on remarque que l'état fondamental des petits clusters correspond toujours à la configuration qui maximise le nombre de coordination type Fe-Pt. Ce résultat nous a parue en bonne corrélation avec la valeur reportée dans le tableau IV où l'énergie de cohésion du cluster FePt est la plus élevée avec la plus petite longueur de liaison (2.40Å°).

III.4.2. Evolution du moment magnétique et de l'énergie de cohésion avec la taille des clusters

Nous allons maintenant analyser l'évolution de l'énergie de cohésion et du moment magnétique avec la taille des différents clusters à l'état fondamental. On note que cette étude est valable aussi pour les différents isomères. On peut voir clairement sur le tableau V que l'énergie de cohésion augmente avec la taille des clusters et l'énergie de cohésion par liaison Fe-Pt montre une petite augmentation avec la taille. Le moment total augmente suivant une loi linéaire avec la taille des clusters étudiés dans ce travail. Le moment magnétique par unité Fe-Pt demeure constant ($4.0\mu_B$) avec la taille, mais supérieure à la valeur obtenue pour le massif. La moyenne du moment magnétique de spin par atome de

Fe diminue avec la taille, le contraire se produit pour le platine. La diminution du moment magnétique dans le cas du fer avec la taille du cluster peut être expliquée par la diminution de l'interaction entre Fe et le Pt due à l'augmentation de la longueur moyenne de la liaison Fe-Pt (2.41 à 2.51Å). Cela, en principe, limitera le transfert de charge du platine vers le fer. Ajouté à cela le couplage important Fe-Fe dû à la diminution de la longueur de liaison Fe-Fe.

Dans le cas de (FePt)₂, on peut voir (Tab. V) que le moment magnétique moyen par atome de fer (3.39μ_B) est le plus élevé parmi tous les clusters étudiés (à l'exception du cluster FePt). Ce résultat peut être expliqué par le nombre réduit de coordinations Fe-Fe. En effet, une seule liaison Fe-Fe existe dans la figure 3.9(B). La faible valeur de la longueur de liaison Fe-Pt conduit à l'amélioration de l'interaction Fe-Pt (comme expliqué au dessus). Nous avons analysé les facteurs qui déterminent l'évolution des moments des atomes de fer et de platine en terme de moyenne. On peut constater que le moment moyen par atome de fer diminue avec l'augmentation surtout du nombre de coordinations Fe-Fe; elles sont de 1, 6, 10 et 12 selon les tailles respectifs des clusters étudiés dans l'état fondamental. Pour le platine, le moment augmente avec l'augmentation du nombre de coordinations Fe-Pt; elles sont de 4, 8, 10 et 16 respectivement. En plus de ça, il y a cependant les longueurs de liaison qui interviennent en seconde position. **La quantité de charge transférée n'est pas aussi un facteur déterminant pour le magnétisme dans les clusters de (FePt)_n.** Nous avons représenté sur les deux tableaux (VI et VII) suivants l'évolution des moments magnétiques atomiques en fonction de la charge des atomes de fer et du platine pour deux clusters.

Tab. VI : Moment magnétique atomique de spin et charge. Structure (B) de la figure 10.

Atome	S _x (μ _B)	S _y (μ _B)	S _z (μ _B)	Q (e)
Fe ₁	0.069	-0.427	3.356	0.256
Fe ₂	0.069	-0.427	3.356	0.256
Pt ₃	0.01	-0.085	0.565	-0.256
Pt ₄	0.01	-0.085	0.565	-0.256
Total	0.158	-1.024	7.842	0.000

Tab. VII : Moment magnétique atomique de spin et charge. Structure (C₁) de la figure 7.

Atome	S _x (μ _B)	S _y (μ _B)	S _z (μ _B)	Q (e)
Fe ₁	0.006	0.000	3.304	0.155
Fe ₂	0.005	0.000	3.342	0.237
Fe ₃	0.004	0.000	3.342	0.237
Pt ₄	0.000	0.000	0.650	-0.265
Pt ₅	0.001	0.000	0.604	-0.182
Pt ₆	0.000	0.000	0.602	-0.182
Total	0.0166	0.000	11.844	0.000

On voit bien dans le cas des petits clusters, que la charge dépend directement des moments respectifs des atomes de fer et de platine à cause du nombre réduit de coordinations. Par contre, pour les plus grandes tailles, cette règle n'est pas toujours vérifiée. On voit aussi que les moments s'alignent (Comportement ferromagnétique).

Les orientations des spins sont représentées sur chaque site atomique dans le cas où l'interaction spin-orbite est présente (figure 3.10). Le comportement est généralement colinéaire avec des petites déviations de la direction colinéaire observée lorsque SOI est incluse.

Dans l'appendice 1 de l'article, nous avons représenté les propriétés structurales et magnétiques des clusters (FePt)_n ainsi que la charge portée par chaque atome. On voit que la charge transférée du fer se retrouve dans les atomes de platine conduisant à une amélioration des moments. On voit aussi que la quantité de charge transférée n'est pas un critère déterminant sur les valeurs calculées des moments magnétiques, mais il y a aussi les distances Fe-Pt et Fe-Fe et leur nombre. En effet, on a remarqué que plus la distance Fe-Pt est petite, plus les moments augmentent.

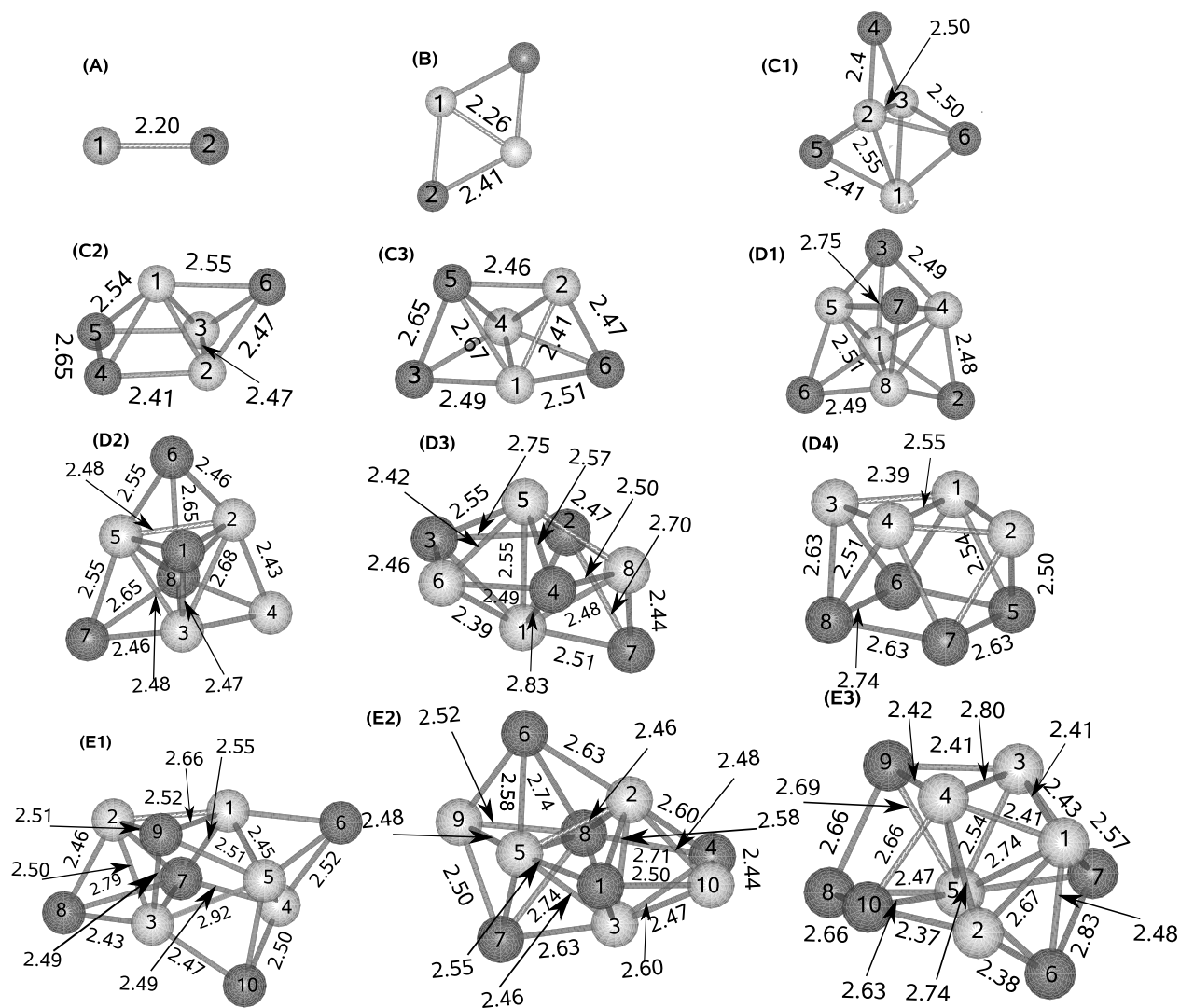


FIG. 3.9 : Les structures géométriques les plus stables des clusters de $(\text{FePt})_n$. Les boules en noir et claires représentent respectivement les atomes de Pt et de Fe. La longueur de liaison est donnée en \AA .

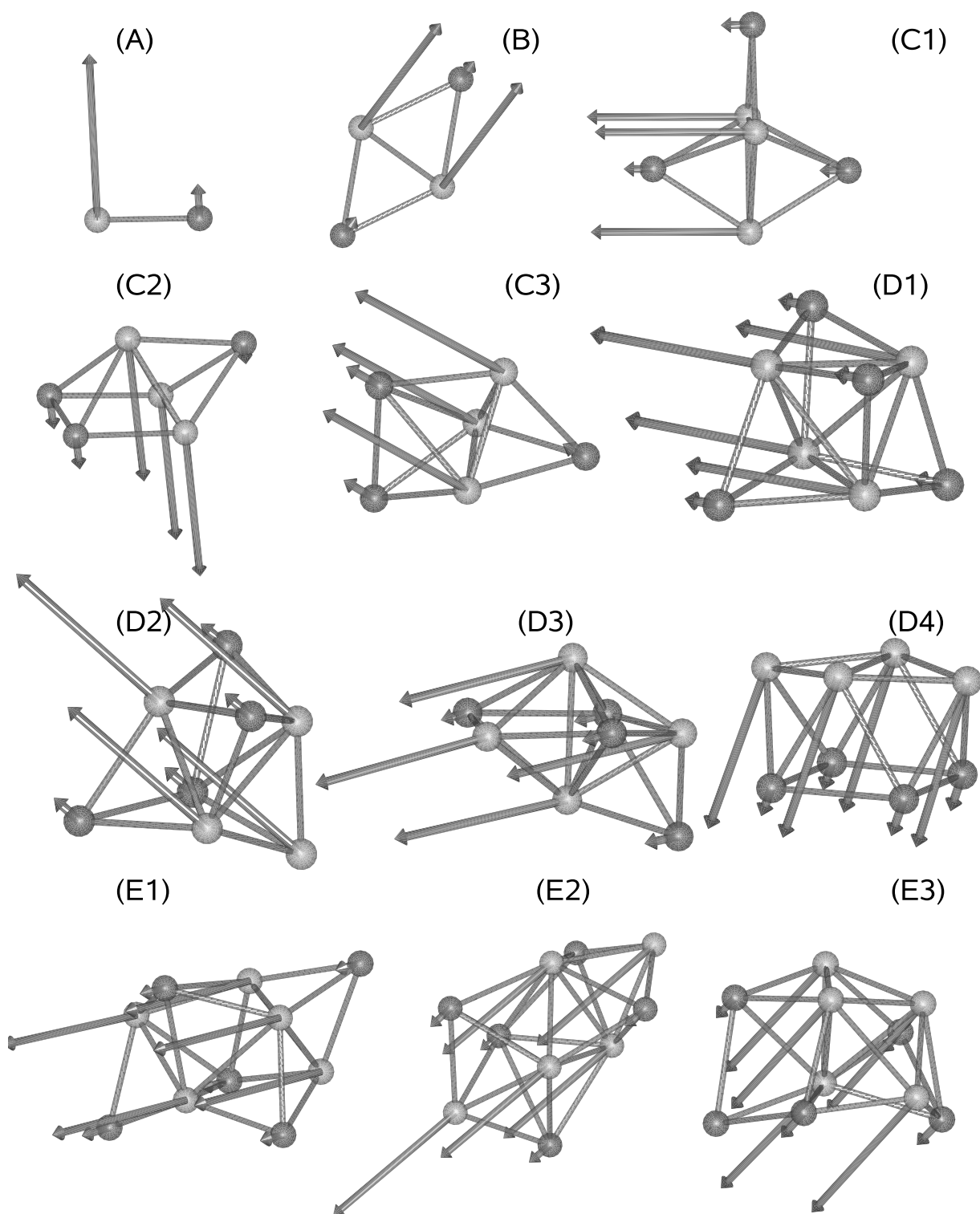


FIG. 3.10 : Moments de spin atomiques des structures des clusters $(\text{FePt})_n$

Pour comprendre l'origine de l'augmentation du moment magnétique du fer par rapport au massif et l'apparition du magnétisme dans le cas des atomes du platine, nous avons représenté les densités d'états (DOS) pour les différents clusters étudiés dans l'état fondamental. Pour bien comprendre la différence entre les valeurs obtenues dans le cas du fer et du platine, nous avons tracé la DOS totale et la DOS projetée (densité locale) sur les atomes de fer et du platine. Nous avons représenté uniquement les orbitales d car c'est elles qui sont responsables du magnétisme (électrons itinérants) et constituent la principale contribution dans la DOS totale. Les propriétés magnétiques se déterminent au voisinage du niveau de Fermi que nous avons ramené à zéro. Pour chaque cluster, deux figures sont montrées ((a) et (b)), respectivement sans et avec l'interaction spin-orbite

Pour le cluster FePt, les résultats sont représentés sur la figure 3.11. La contribution des orbitales d dans la DOS totale est dominante, par contre celle de s et p sont très petites et ne possèdent de valeurs importantes qu'au-dessus et loin du niveau de Fermi. Dans le cas de Fe-Pt, considéré comme le cluster le plus petit, on voit bien sur la DOS la différence qui traduit les résultats reportés dans le tableau IV. Lorsque l'interaction spin-orbite est introduite, il y a des états magnétiques qui apparaissent de plus en plus proche du niveau de Fermi, cela ne fait qu'augmenter les moments respectifs. On voit aussi que la contribution des orbitales d du platine au voisinage du niveau de Fermi augmente. Ces observations peuvent expliquer en terme de pourcentage l'augmentation du moment magnétique de spin des atomes platine (29.82%) et celui du fer (4.66%). Il est utile de souligner que l'interaction spin-orbite n'affecte pas les états excités ($E > E_F$). L'interaction spin-orbite a pour conséquence la levée de la dégénérescence de la valence et principalement la d, qui résulte de l'éclatement des niveaux de valence due à l'introduction d'un nouveau nombre quantique; Le moment angulaire total (J), qui va constituer des groupements d'état magnétiques de même nombre J appelés "multiplets de spin".

Pour le reste des clusters (voir les figures: 3.12,13,14,15), le même constat est fait. En effet, plus la taille augmente, plus le moment magnétique de spin du fer diminue et celui du platine augmente légèrement. On peut l'expliquer par la diminution de la contribution de la DOS des orbitales d du fer. Le contraire est noté pour le platine. Le nombre d'états magnétiques qui apparaissent est plus important que celui de Fe-Pt, à cause de l'augmentation du moment de spin. Mais la principale remarque est que le moment magnétique de spin diminue par rapport au cas où l'interaction spin-orbite est absente. Ce

résultat est en parfaite corrélation avec celui de Xiao [Xiao-2004] pour les clusters de platine.

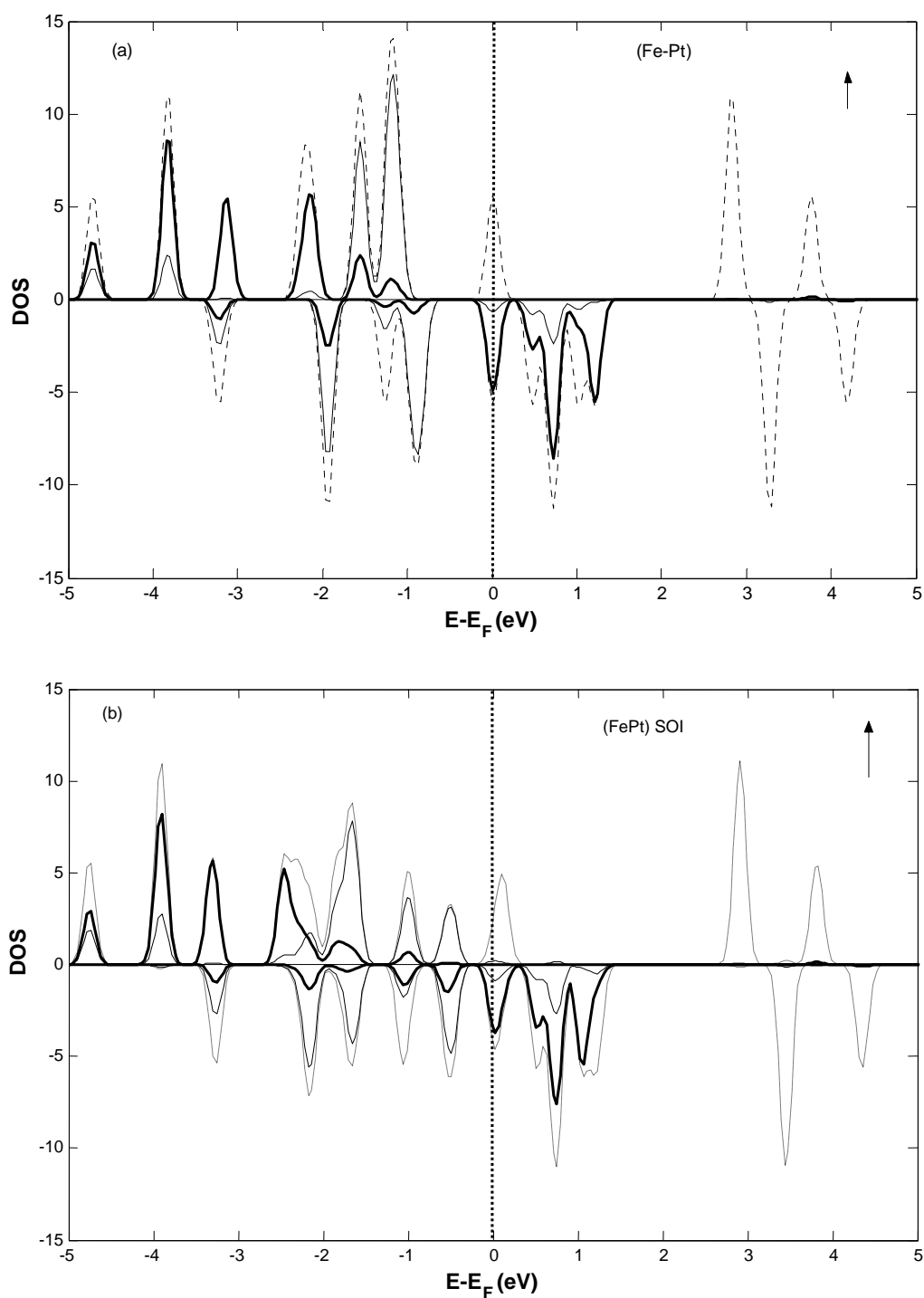


FIG. 3.11 : Densité d'états totale (en discontinue), dos des orbitales d des atomes de Pt (continue) et en trait fort; la dos des orbitales d des atomes de Fe. (a) sans SOI, (b) avec SOI.

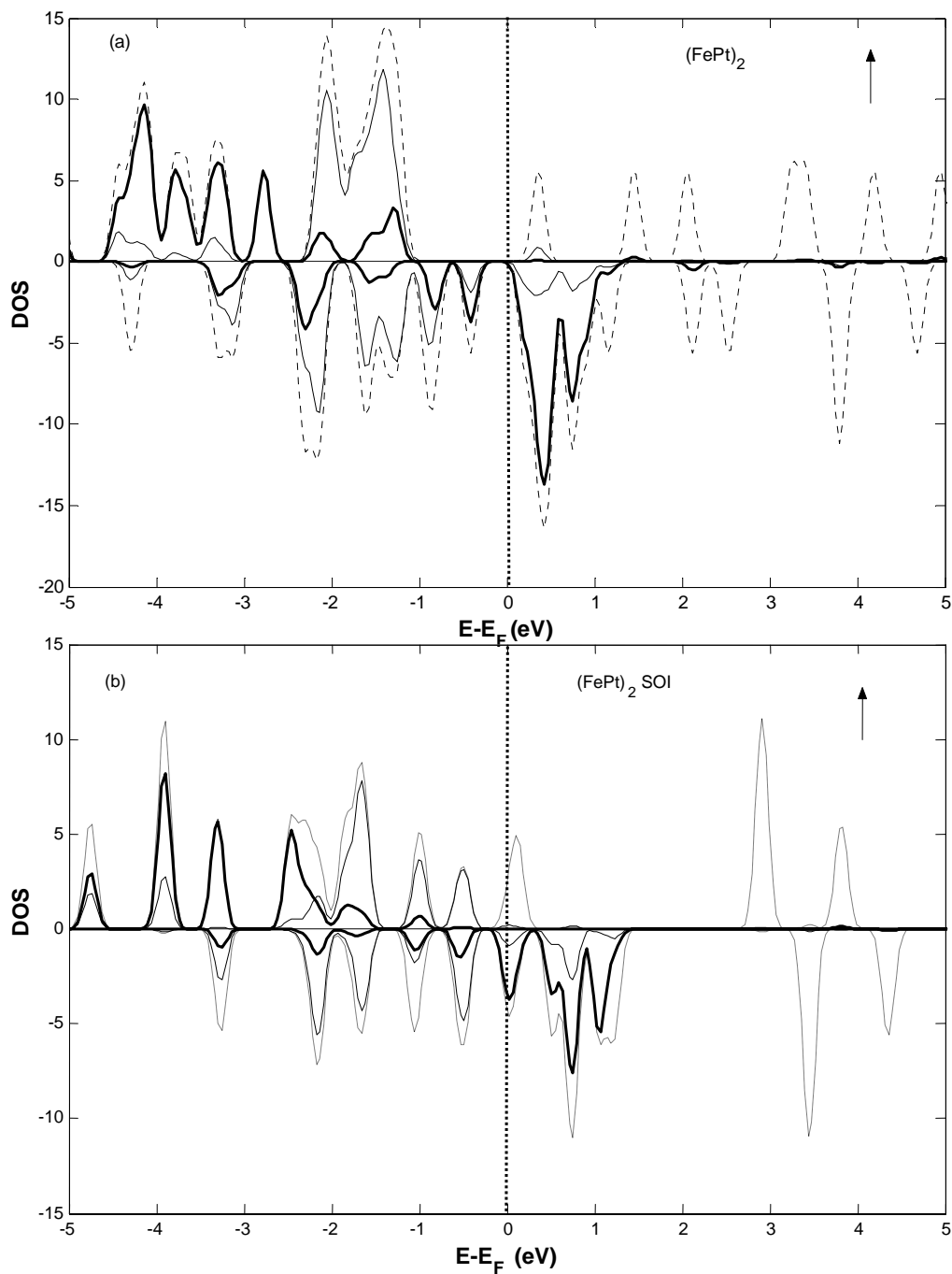


FIG. 3.12 : Densité d'états totale (en discontinue), dos des orbitales d des atomes de Pt (continue) et en trait fort ; la dos des orbitales d des atomes de Fe. (a) sans SOI, (b) avec SOI.

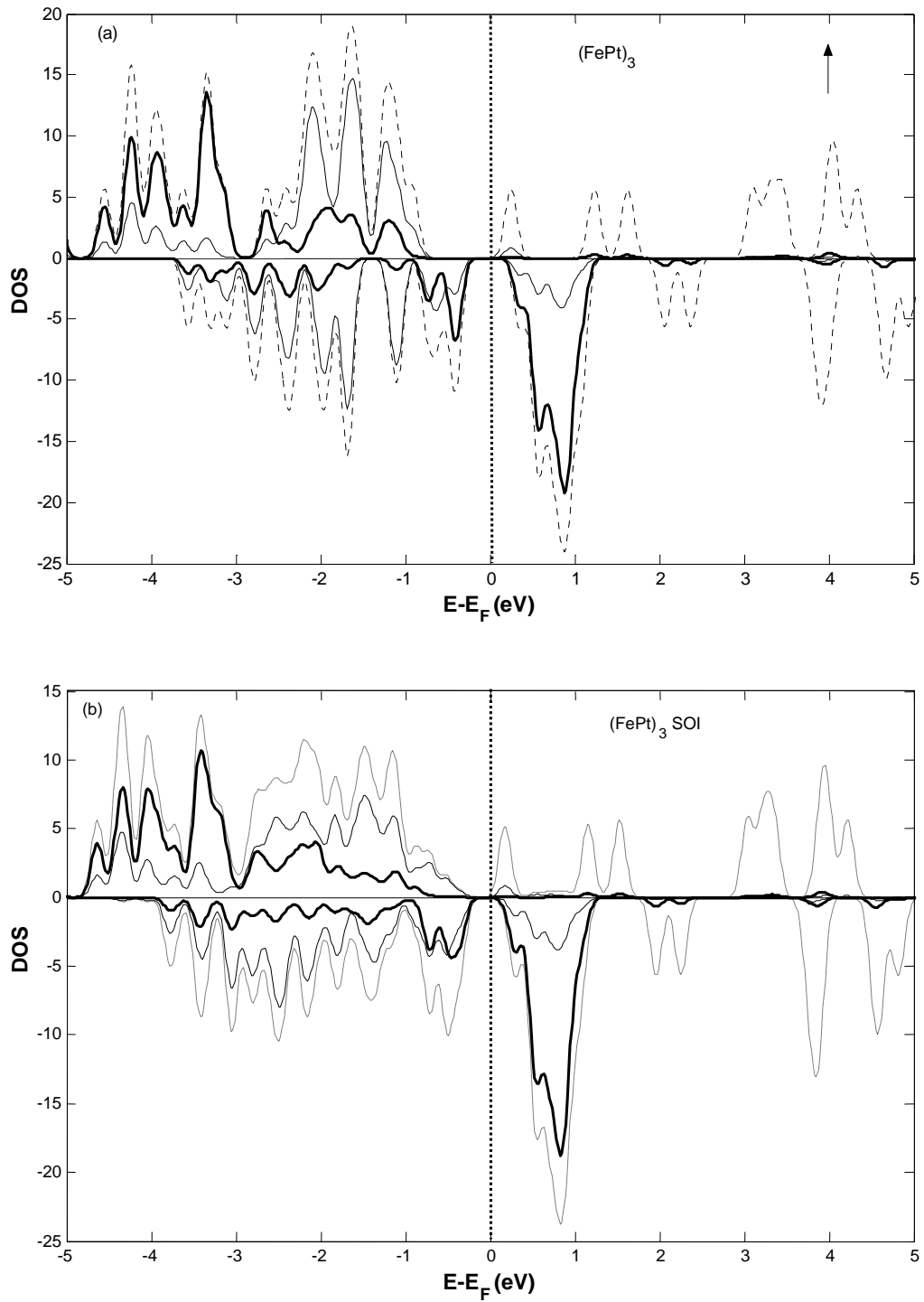


FIG. 3.13 : Densité d'états totale (en discontinue), dos des orbitales d des atomes de Pt (continue) et en trait fort ; la dos des orbitales d des atomes de Fe. (a) sans SOI, (b) avec SOI.

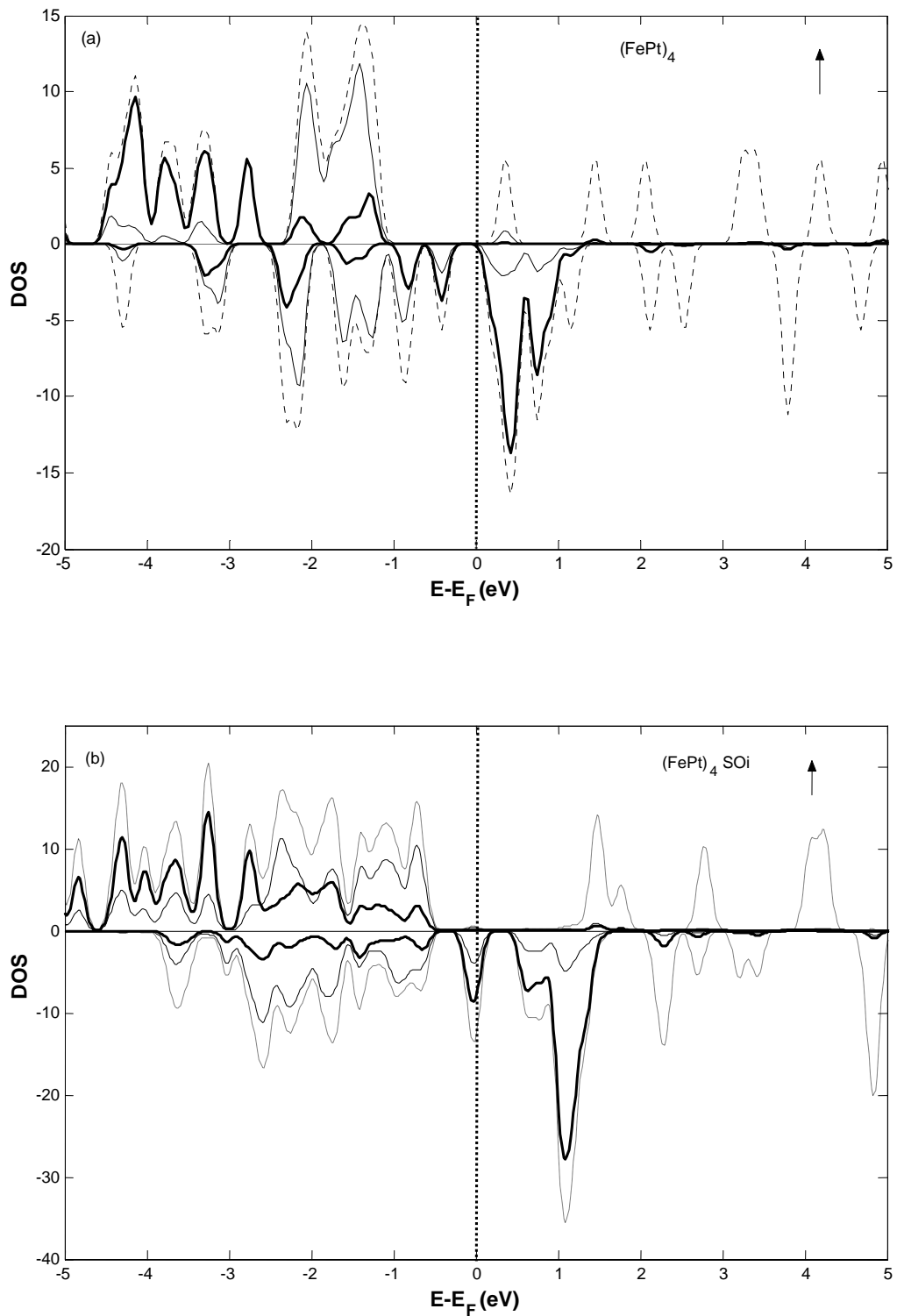


FIG. 3.14 : Densité d'états totale (en discontinue), dos des orbitales d des atomes de Pt (continue) et en trait fort ; la dos des orbitales d des atomes de Fe. (a) sans SOI, (b) avec SOI.

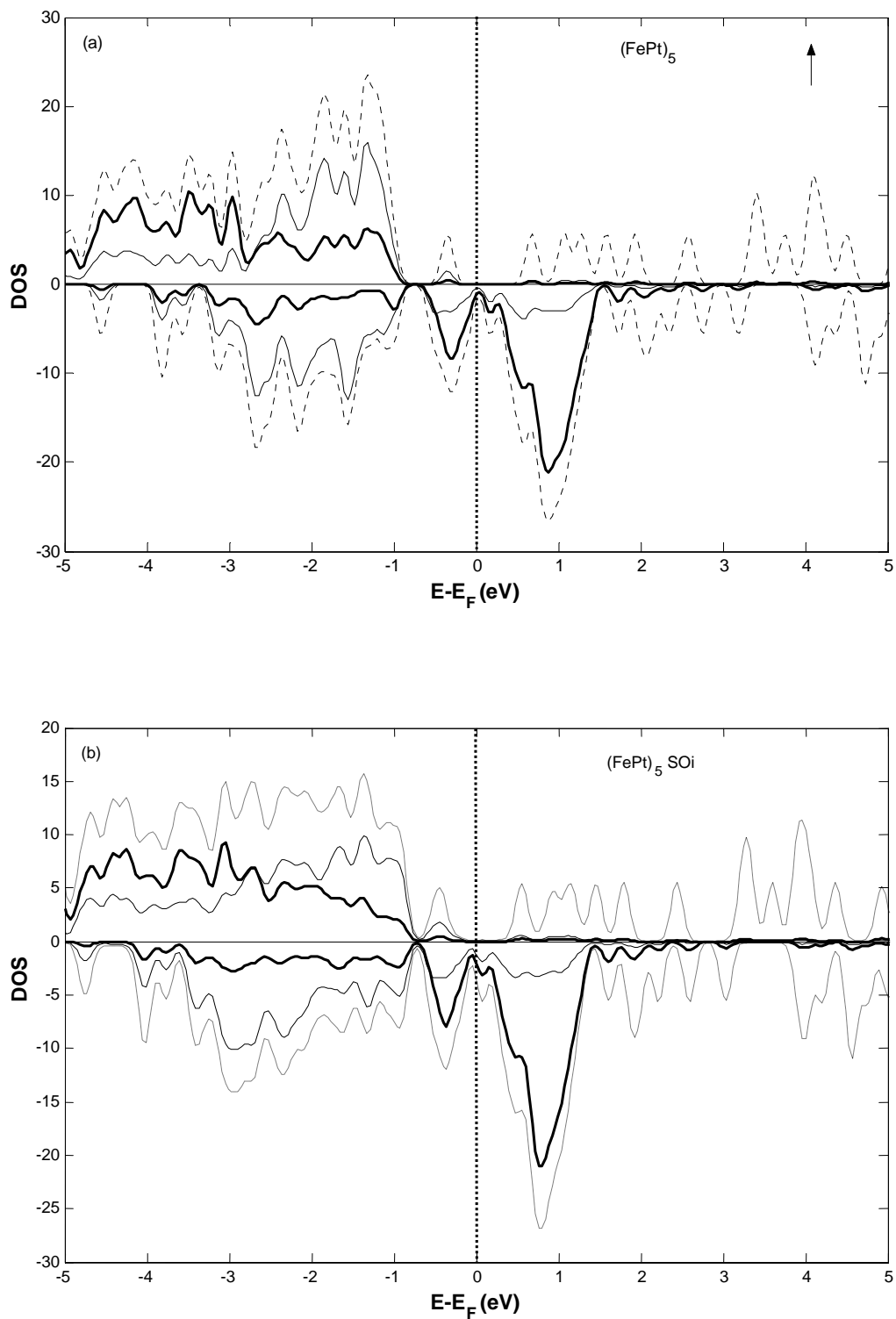


FIG. 3.15 : Densité d'états totale (en discontinue), dos des orbitales d des atomes de Pt (continue) et en trait fort ; la dos des orbitales d des atomes de Fe. (a) sans SOI, (b) avec SOI.

III.4.2.1. Evolution de l'énergie de cohésion avec la taille

D'après le tableau V, on voit que l'énergie de cohésion des différents clusters augmente avec la taille, ce résultat est en accord avec certaines références bibliographiques [Xiao-2004, Feng-2007]. Il se trouve aussi que l'énergie de cohésion s'améliore par unité Fe-Pt, c'est-à-dire que les clusters deviennent plus stables au fur et à mesure que la taille augmente. D'après les géométries étudiées, nous avons remarqué que cette stabilité a une relation avec le nombre de liaisons Fe-Pt dans le cluster et la structure la plus stable correspond toujours au nombre le plus élevé de liaisons Fe-Pt. Ce critère est très visible dans le cas de la structure (FePt)₂ où la structure plane est la plus stable. En effet, dans la structure plane, on trouve le maximum de liaisons Fe-Pt (au nombre de 4), par contre dans celle tridimensionnelle, on peut avoir au maximum deux liaisons quelque soit la structure envisagée. Par ailleurs, il se trouve que parmi les liaisons étudiées dans le tableau IV, l'énergie de cohésion de Fe-Pt est la plus élevée. En explorant les différentes dos représentées dans les figures (3.11 à 3.15), on voit bien qu'il y a un bon recouvrement des orbitales d du fer et celles de Pt aussi bien pour les niveaux profonds que les niveaux au voisinage du niveau de Fermi, à cause de l'hybridation de la 3d du fer et de la 5d du platine. Dans le cas où le spin-orbite est considéré, l'énergie de cohésion augmente par rapport au cas où le spin-orbite est absent. L'augmentation de la stabilité trouve son explication au niveau des orbitales moléculaires qui se recouvrent fortement et cela provient de l'éclatement de la 'd' sous l'effet de l'interaction spin-orbite. Cet éclatement conduit à l'apparition des niveaux magnétiques moins énergétiques et cela favorise le remplissage des niveaux des états liants par rapport aux états anti-liants qui sont généralement ramener loin du niveau de Fermi. L'occupation des niveaux liants ne fait que diminuer l'énergie du système.

IV. Comparaison des propriétés magnétiques des clusters (FePt)_n avec celles des clusters de fer pur.

L'objectif principal visée dans cette partie est de montrer par la simulation que les propriétés magnétiques des atomes de fer s'améliorent par rapport à celles obtenues sur des clusters de fer de mêmes tailles.

Nous avons représenté sur la figure 3.16, les résultats obtenus sur les deux types de clusters. A gauche, nous avons représenté la moyenne des moments magnétiques de spin par atome de fer dans les clusters de fer à l'état fondamental. Sur la même figure, nous

avons reporté aussi les moments des atomes de fer dans les clusters $(\text{FePt})_n$ dans l'état fondamental et dans les premiers états excités. La moyenne des moments de spin par atome de Fe dans $(\text{FePt})_n$ est généralement supérieure à celle obtenue dans les clusters de fer pure sauf dans le cas du cluster $(\text{FePt})_2$ où il est légèrement inférieur. Ce cas peut être expliqué

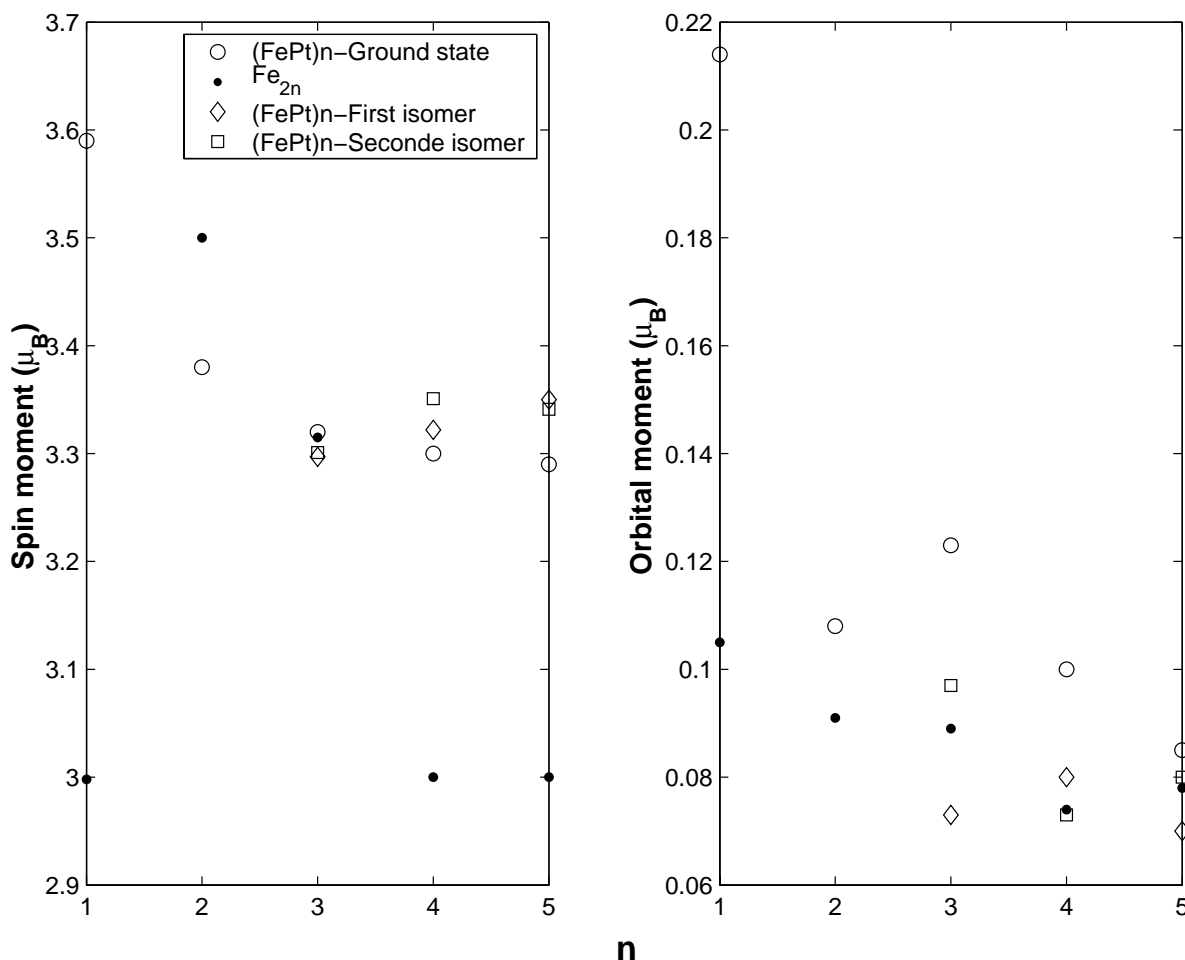


FIG. 3.16 : La moyenne par atome de fer des moments de spin et des moments orbitaux dans les clusters $(\text{FePt})_n$ et dans les clusters Fe_{2n} .

par un fort couplage Fe-Fe due à la faible longueur de liaison Fe-Fe calculée dans $(\text{FePt})_2$ (2.26\AA) qui est inférieure à celle obtenue dans le cluster de fer (2.41\AA). Cela se traduit par l'amélioration du moment de spin de fer lorsqu'il se trouve au voisinage du platine. Sur la figure de droite, nous avons reporté les moments orbitaux de l'atome de fer dans les clusters de fer pure et dans les clusters bimétalliques $(\text{FePt})_n$. On voit que le moment magnétique orbitale des atomes de fer augmente par rapport aux clusters de fer purs et bien sûr par rapport au massif. Il faut souligner que dans le massif, le moment magnétique

orbital est très faible, cela est dû au nombre important de liaisons chimiques qui ont pour conséquences la délocalisation des orbitales. Le moment magnétique orbital diminue avec l'augmentation de la taille des clusters.

Dans l'appendice A1 de l'article (à la fin de la thèse), nous avons représenté les positions, les moments en vecteur et les charges dans chaque atome pour toutes les structures représentées dans la figure 3.10. Les moments de spin et les moments orbitaux de chaque atome sont représentés par des vecteurs (cas non colinéaire). Toutes les données reportées sont obtenues lorsque le spin-orbite est présent. Nous avons trouvé généralement que les états avec des moments de spin colinéaire sont énergétiquement favorisés, malgré quelques déviation de la direction colinéaire observées pour les isomères. On note aussi que les moments de spin s'alignent avec les moments orbitaux, sauf dans le cas de $(\text{FePt})_2$ où une importante déviation entre le moment de spin et le moment orbital est enregistrée. On peut voir à travers les différents tableaux que la charge est transférée de la 3d du fer vers la 5d du platine.

Sur la figure 3.17, nous avons représenté les moments par atome de platine et par atome de fer dans les différentes structures explorées (état fondamental et états excités). On voit que le moment de spin du fer est très supérieur à celui du platine (figure à gauche). A droite, les moments magnétiques orbitaux de Fe et Pt sont représentés. On remarque que la contribution du moment orbitale du platine est dominante. Le moment orbital du platine oscille au voisinage de la valeur $0.2\mu_B$ par contre celui du fer diminue avec la taille.

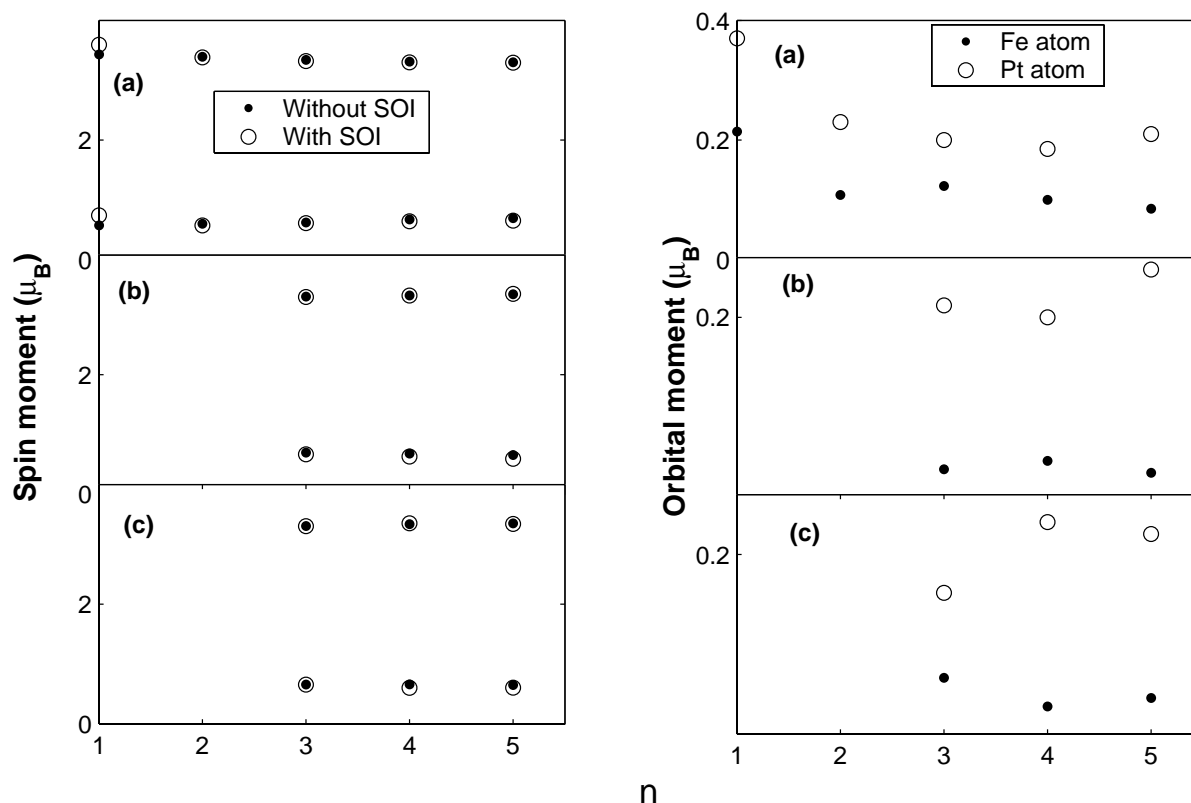


FIG. 3.17 : Moyenne des moments magnétiques de spin et orbitaux avec et sans spin-orbite des clusters $(\text{FePt})_n$. a, b et c indiquent l'état fondamental, le premier isomère et le deuxième isomère respectivement.

V. Influence de l'interaction spin-orbite sur la géométrie

L'effet spin-orbite est un effet relativiste considéré dans la plupart des cas comme une perturbation de second degré. En effet, la différence dans l'énergie totale est très faible. Par contre dans le calcul de l'énergie d'anisotropie magnétique induite par cette interaction, la différence d'énergie dans ce cas ne peut être négligée car on s'intéresse dans ce cas à la différence d'énergie entre deux directions différentes non pas à l'énergie totale. L'introduction de l'interaction spin-orbite n'affecte pas la géométrie et cela pour tous les clusters étudiés. La différence enregistrée dans les positions n'est pas significative et ne dépasse pas 10^{-3} Å. Ce résultat vient de la faiblesse de cette interaction devant les autres termes de l'équation de Schrodinger.

La méthode utilisée pour prendre en considération les effets relativistes est incorporée dans Siesta et elle est dite « On-site approximation ». La question qui se pose est « est ce que le

fait que la géométrie ne dépend pas de l'interaction spin-orbite est due à la nature physique de cette interaction (négligée par rapport aux autres termes de l'Hamiltonien) ou bien c'est du à l'approximation utilisée lors de la simulation. Cette Méthode est présentée en détail dans l'article [Lucas-2006].

Une conséquence importante de l'utilisation de l'approximation "on-site" est que le spin n'a aucune contribution explicite sur les forces, mais une contribution implicite est possible due à la modification de la fonction d'onde. Cependant, il existe une correction sur l'énergie relative aux structures des clusters. Le résultat obtenu n'est pas général à toutes les structures. En effet, Lucas et al. [Lucas-2007] ont trouvé des différences dans la géométries des métaux 5d dans le cas des structures en forme de chaînes.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des calculs en se basant sur la DFT en utilisant un code de calcul appelé Siesta. Il est basé sur l'utilisation des pseudopotentiels à normes conservées et une base d'orbitales atomiques. Nous avons montré d'abord que les propriétés magnétiques des atomes de fer s'améliorent (augmentent) lorsque ils se trouvent au voisinage du platine. Cela se voit aussi bien dans les calculs réalisés sur le massif que les clusters. L'augmentation du moment de fer est due principalement à un transfert de charge de la 3d du fer vers la 5d du platine. Nous avons montré que plusieurs facteurs participent à la détermination des propriétés magnétiques dans les clusters $(\text{FePt})_n$, à savoir le nombre de liaisons (Fe-Pt et Fe-Fe) et la longueur des liaisons. Le résultat le plus important dans ce travail est l'amélioration du moment magnétique orbital du fer dans les clusters $(\text{FePt})_n$ par rapport au cas des clusters de fer purs. Cette amélioration peut donner lieu à une anisotropie magnétique qui représentera un prolongement de ce travail. Nous avons montré aussi que l'effet de l'interaction spin-orbite sur la géométrie est négligeable. Dans la partie qui suivra, nous avons réalisé des calculs sur l'énergie d'anisotropie magnétique dans différents clusters biatomiques de métaux de transition afin de comprendre et de déterminer les paramètres qui contrôlent cette grandeur.

Références bibliographiques du chapitre III

- [**Artacho-2008**] E. Artacho, et al., J. Phys.: Condens. Mater. 20 (2008) 064208.
- [**Bruck-2001**] : E. Bruck, Q.F. Xiao, P.D. Thango, M.J. Toonen, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, Physica B 300 (2001) 215-229.
- [**Coffey-1995**] : K.R. Coffey, M.A. Parker and J.K. Howard, High anisotropy L₁₀ thin films for longitudinal recording. IEEE Trans. Magn., 31 (1995) 27-37.
- [**Eberhardi-2002**] W. Eberhardi, Surf. Sci. 500, 242 (2002).
- [**Ebert-2006**] H. Ebert, S. Bornemann, J. Minar, P.H. Dederichs, R. Zeller and I. Cabria, Comp. Mat. Sci., 35 (2006) 279-282.
- [**Feng-2007**] R.J. Feng, X.H. Xu and H.S. Wu, Electronic structure and magnetism in (CoPt)_n(n≤5), J. Mag. and Mag. Matt., 308 (2007) 131-136.
- [**Gong-1995**] X.G. Gong and Q. Q. Zheng, Local spin-density electronic structures and magnetic properties of small iron clusters, J. Phys. Condens. Matter 7 (1995) 2421-2428.
- [**Gopalan-2010**] R. Gopalan, T. Ohkubo and K. Hono, High coercivity FePt-C bulk magnet processed by spark plasma sintering and hot deformation, J. Mag. and Magn. Materials, 322 (2010) p. 3423-3427.
- [**Harris-1985**] J. Harris, Phys. Rev. B, 31 1770 (1985).
- [Izquierdo-2000] J. Izquierdo, A. Vega, L.C. Balbas, D. Sanchez-Portal, J. Junquera, E. Artacho, J.M. Sole and P. Ordejon, Phys. Rev. B 61, 13639 (2000).
- [**Jakse-2004**] N. Jakse, O. Lebacqz and A. Pasturel, Phys. Rev. B 70, 174203 (2004).
- [**Kazuhisa-2004**] K. Sato et Y. Hirotsu, Magnetoanisotropy, long-rang order parameter and thermal stability of isolated L₁₀ FePt nanoparticles with mutual fixed orientation, J. Mag. And mag. Matt., 272-276 (2004).
- [**Liu-1998**] : J.P., Liu, C.P. Luo, Y. Liu and D.J. Sellmyer, High energy products in rapidly annealed nanoscale Fe/Pt multilayers. Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 483.
- [**Lucas-2006**] L. Fernandez-Seivane, M.A. Oliveira, S. Sanvito and J. Ferrer, J. Phys.: Condens. Mater. 18 (2006) 7999.
- [**Mackintosh -1980**] A.R. Mackintosh, O.K. Andersen, in: M. Springford(Ed), Electrons at the Fermi Surface, Cambridge University Press, Cambridge, 1980, p. 149.
- [**Martins-1991**] J.L. Martins, N. Troullier, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [**Massalsky-1996**] : T. Massalsky, Binary alloy phase diagrams, 2nd edition, ASM International Materials Park OH, (1996).

- [**Perdew-1996**] J.P. Perdew, K. Burke et E. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, (1996) 3865.
- [**Rollmann-2006**] G. Rollmann, P. Entel et S. Sahoo, Competing structural and magnetic effect in small iron clusters, Comp. Mat. Sci. 35 (2006) 275-278.
- [**Sakurai-1999**] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama and K. Suzuki, J. Chem. Phys. 111, 235 (1999)..
- [**Soler-2002**] J.M. Soler et al., J. Phys.: Condens. Mater. 14 (2002) 2745.
- [**Tatsuki-1998**] T. Oda, A. Pasquarello et R. Car, Fully unconstrained approach to noncollinear magnetism: Application to small Fe clusters, Phys. Rev. Lett. 80, 16 (1998).
- [**Victor-2005**] Victor Manuel Garcia Suarez, Doctoral thesis, Selected Topics on Molecular Electronics, Magnetism and Surface Science, Oviedo (2005).
- [**Watzky-1997**] M. A. Watzky and R.G. Finke, Chem. Mater 9, 3083, (1997).
- [**Xiao-2004**] L. Xiao and L. Wang, J. Phys. Chem. A 108, 8605 (2004).
- [**Yang-1997**] S.H. Yang et al. J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 139.
- [**Zhang-2010**] Li Zhang, Y.K. Takahashi, A. Perumal and K. Hono, L1₀ ordered high coercivity (FePt)Ag-C granular thin films for perpendicular recording, J. Mag. and Mag. Mat., 322 (2010) p. 2658-2664.

Partie II : Energie d'anisotropie magnétique des
molécules biatomiques.

I. Introduction

Les progrès les plus récents aujourd'hui tendent à augmenter la densité de stockage des supports d'enregistrement magnétique [Sun-2000] en augmentant le nombre de bits. Les bits représentent des domaines séparés où des nanoparticules dont l'aimantation s'aligne favorise certaines directions. Les plus petites molécules susceptibles d'être utilisées sont les molécules à deux atomes, qui peuvent montrer une anisotropie magnétique avec un moment orbital considérable. Étant donné que l'énergie d'anisotropie magnétique qui résulte de l'interaction spin-orbite est nulle dans le cas d'un atome (cas isotrope) et très faible dans le cas d'un solide à cause du faible moment orbital du au nombre important de liaisons chimiques [Fritsch-2008], elle est par ailleurs assez grandes dans les nanostructures en général. Plusieurs études on a montré que plus le nombre de coordination ou de dimensions diminues, plus le moment orbital augmente conduisant à l'augmentation de l'énergie d'anisotropie magnétiques. Plus récemment, des études sont focalisées sur les systèmes dits adatoms qui consiste à placer un atome ferromagnétique (Fe ou Co) sur des plans atomiques d'un éléments lourd comme le platine ou l'iridium généralement suivant la direction (111) [Zabloudil-2008, Balashov-2009]. Le moment magnétique (de spin et orbital) des élément de transition 3d Fe, Co et le Ni est amélioré comparé au massif. Les éléments de la colonne 4d et 5d qui ne sont pas magnétiques à l'état solide peuvent montrer des moments magnétiques non nuls dans les clusters. Des valeurs maximales sont observées dans le cas des molécules biatomiques (après l'atome isolé). Les travaux sur les clusters ont connu un développement rapide à cause de la maîtrise des méthodes de synthèse et de caractérisation. La propriété clé recherchée dans les clusters est bien l'énergie d'anisotropie magnétique définie comme la dépendance de l'énergie totale de la direction de l'aimantation, qui peut être traitée comme une variable classique. L'énergie d'anisotropie magnétique doit être supérieure à l'énergie d'agitation thermique ($k_B T$) pour que l'aimantation imposée par un champ magnétique extérieur soit maintenue dans le temps. L'énergie d'échange responsable du magnétisme est invariante lors de la rotation des moments par conséquent l'énergie d'anisotropie magnétique (EAM) dans ce cas est nulle et EAM vient essentiellement de l'interaction spin-orbite.

Il se trouve que le moment de spin est propre à l'électron, il est de ce fait invariant lorsque le moment orbital est non considéré car il ne dépend pas des coordonnées spatiales. L'interaction spin-orbite connecte en quelque sorte le moment de spin aux sites atomiques via son interaction avec le moment orbital qui dépend de l'espace.

Plusieurs approches ont été formulées pour le calcul de l'EAM. L'une des ces approches est l'utilisation des phases de Berry (que nous n'avons pas abordé dans ce travail) où la fonction

d'onde dans ce cas dépendra de la direction de l'aimantation globale dans le cluster [Strandberg-2008]. Une autre approche fut proposée par Bruno qui a utilisé la théorie des perturbations pour le calcul du terme spin-orbite pour les éléments de transition [Bruno-1989]. Selon le modèle de Bruno, le moment magnétique orbital est plus élevé suivant la direction de l'aimantation facile (état fondamental) et l'énergie d'anisotropie magnétique dépend fortement de l'anisotropie du moment orbital. Ce modèle donne de bons résultats dans la plupart des cas. En effet, Fernandez-Seivane et al. [Lucas-2007] ont étudié l'énergie d'anisotropie magnétique de certaines molécules biatomiques des métaux de transition 4d (Pd) et 5d (Ir, Pt et Au), ils ont montré que l'état fondamental correspond à celui où le moment orbital et le moment de spin sont les plus élevés. L'EAM dépend de l'anisotropie du moment orbital sauf pour l'or où les moments sont nuls et dans ce cas l'EAM est nulle. Dans une autre étude réalisée par Strandberg [Strandberg-2008], on a montré en utilisant les orbitales moléculaires dans le cas du Rh_2 et du Ni_2 , que l'anisotropie magnétique est liée à l'éclatement de la valence au voisinage du niveau HOMO¹ qui se fait d'une manière différente selon la direction de l'aimantation.

Dans cette partie, nous avons réalisé des calculs sur des molécules biatomiques de métaux de transition appartenant à la 3d (Fe_2, Co_2 et le Ni_2), 4d (Rh_2 et Ru_2) et 5d (Pt_2). Notre objectif est d'évaluer l'énergie d'anisotropie magnétique à travers une multitude d'éléments afin de comprendre l'origine de l'EAM. Les éléments choisis possèdent des configurations électroniques différentes et des constantes spin-orbite différentes. Notre objectif est de vérifier la validité du modèle de Bruno à travers la représentation des énergies, des moments magnétiques en variant la longueur de liaison et la direction de l'aimantation. Nous avons choisi des molécules biatomiques car elles varient uniquement lors d'une rotation autour d'un seul axe, c'est l'axe suivant la molécule; dans ce cas il existe deux directions du moment magnétique à considérer, suivant l'axe de la molécule et perpendiculaire au plan contenant la molécule.

II. Paramètres de calcul

Dans cette partie, nous avons utilisé le code Siesta avec des pseudopotentiels à normes conservées et une base constituée d'orbitales atomiques numérisées [Soler-2002]. Les calculs relativistes non colinéaires (spin-orbite) sont implémentés et décrits dans la référence [Lucas-2006]. Cette approximation donne de bons résultats dans le cas des solides semi-conducteurs,

¹ Le plus haut niveau occupé

des métaux, molécules magnétiques, des chaînes et les clusters. La fonctionnelle utilisée pour décrire l'approximation GGA utilisé est celle décrite par Perdew et al. [Perdew-1996]. Pour la base, nous avons utilisé la triple- ξ polarisée avec un long rayon. Pour tous les métaux explorés, un rayon de 0.7 u.a. est considéré pour tenir compte de la correction non linéaire du cœur dans le terme d'échange et de corrélation. La taille de la boîte de simulation est de 20\AA , elle est très suffisante pour éviter les interaction entre les clusters et leurs images [Lucas-2007]. Le mesh cutoff choisi est de 1000Ry. La température électronique pour réaliser un bon smearing est de 0.1K en utilisant un schéma d'intégration basé sur la distribution de Fermi-Dirac.

Pour chaque molécule, une série de simulation est réalisée. En faisant varier la longueur de liaison sur une gamme qui nous permette d'avoir le minimum et pour chaque longueur de liaison fixée, deux simulations sont réalisées tenant compte cette fois-ci de la direction du moment de spin. Cela est possible par siesta en imposant la direction initiale en fixant les angles correspondants. A la fin des calculs, on aura pour chaque grandeur (énergie, moment de spin et moment orbital) deux courbes. La valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique est obtenue par la différence des énergies correspondantes aux deux directions du moment de spin à la position d'équilibre.

Tableau I : Quelques valeurs de multiplicités de spin ($2S+1$) obtenues par le calcul siesta, par d'autres calculs et quelques valeurs expérimentales.

	Fe ₂	Co ₂	Ni ₂	Rh ₂	Ru ₂	Pt ₂
Notre travail	7.0	5.0	3.0	5.0	5.0	3.0
[Lucas-2007]						3.0
[Strendberg-2007]	7.0	5.0	3.0	5.0	5.0	
Fritsch-2008	7.0	5.0	3.0	5.0	5.0	
Expérience [Lombardi-2002]	7.0	5.0	3.0	5.0		

Le calcul de la multiplicité de spin est réalisé par un calcul dans lequel on fixe la valeur du spin dans le cas où le spin-orbite est négligé à la position d'équilibre de chaque molécule.

Dans les tableaux I et II, nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par d'autres codes: Ceux de Strandberg et al. qui ont utilisé un calcul ab initio (SDFT) via le code VASP ayant pour base les ondes planes [Kresse-1996]. Fritsch a utilisé la méthode dite FPLO (Full-potential local-orbital) décrite en détail dans la référence correspondante (voir les références).

Lucas a utilisé le code Siesta avec l'approximation GGA et une base triple- ξ polarisée. A travers ces résultats, on voit bien que nos résultats sont très proches des valeurs proposées par d'autres calculs et surtout proche des valeurs expérimentales.

Tableau II : Longueurs de liaisons obtenues par le code siesta, obtenus par d'autres calculs DFT et valeurs expérimentales. L'unité est en \AA .

	Fe ₂	Co ₂	Ni ₂	Rh ₂	Ru ₂	Pt ₂
Notre travail	2.00	1.98	2.15	2.25	2.05	2.41
[Lucas-2007]						2.38
Fritsch-2008	1.98	1.96	2.054	2.21	2.114	
Expérience [Lombardi-2002]	2.02	2.16	2.154	2.29		

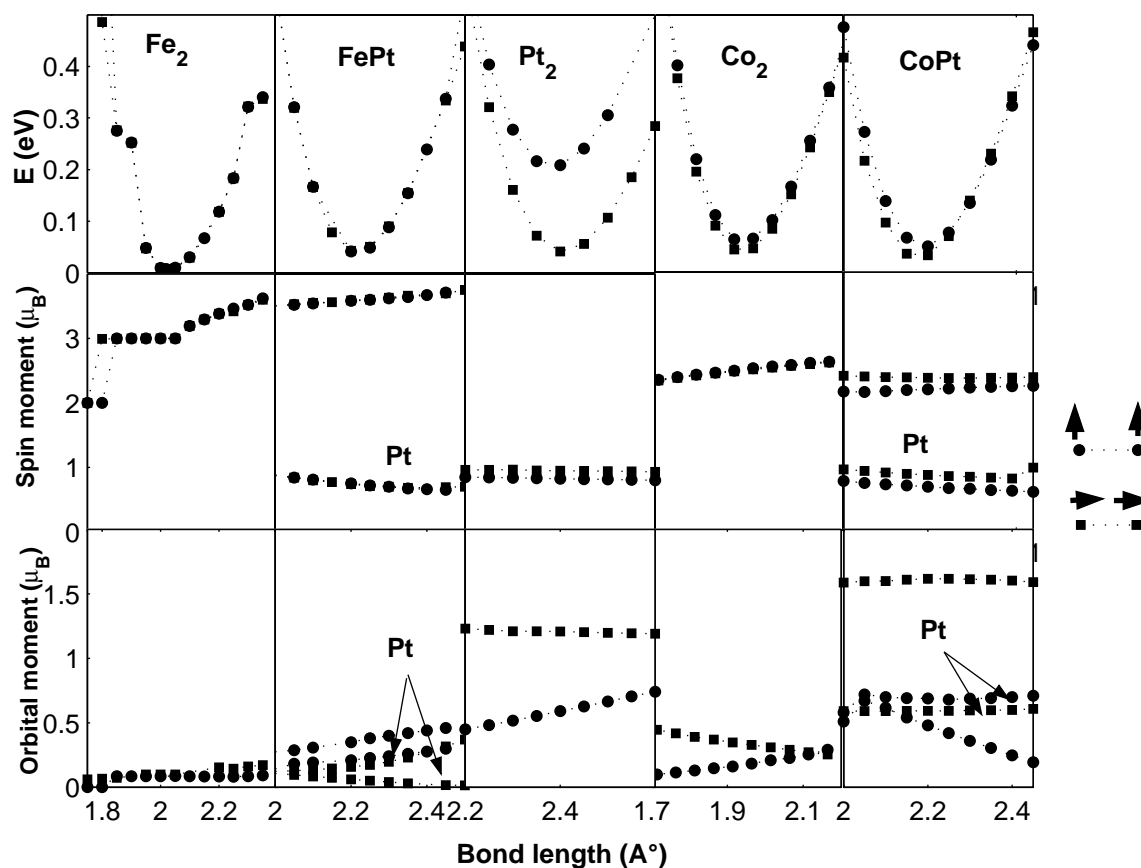


FIG. 1 : Energie totale des clusters biatomiques, moment de spin et orbital par atome pour les deux directions (suivant l'axe de la molécule et perpendiculaire à l'axe).

III. Analyse des résultats

III.1. Anisotropie magnétique des clusters Fe₂, FePt, Pt₂, Co₂ et CoPt

Les résultats de cette partie sont regroupés dans la figure 1. L'interaction spin-orbite est prise en compte. Tout d'abord, on tient à noter que dans tous les clusters, le moment de spin s'aligne avec le moment orbital. On peut alors dire que le couplage spin-orbite favorise un alignement ferromagnétique de ces moments et la direction du moment dans l'état fondamental (aimantation facile) est dirigée suivant l'axe de la molécule. Pour le cluster Fe_2 , on voit bien que le moment magnétique orbital est le plus faible parmi tous les clusters étudiés et il est presque constant dans les deux directions. On note aussi que le moment de spin bascule de la valeur 2 à $3\mu_B$ lorsque la distance augmente et croît d'une manière linéaire avec la distance. La de l'énergie d'anisotropie magnétique est la plus faible valeur calculée, elle vaut à 0.5meV . Pour le cluster FePt , la valeur du moment orbital est supérieure à celui trouvé dans le cluster Fe_2 . On voit que le moment orbital est anisotrope, c'est-à-dire, sa valeur dépend de la direction du spin et le moment de spin de fer a augmenté et a changé d'allure. Par contre le moment de spin du platine décroît avec la distance interatomique. Dans ce cas, une légère amélioration de l'EAM est observée (1.0meV). Dans le cas du platine, l'énergie d'anisotropie magnétique est la plus importante parmi les clusters de la figure 5. On voit que le moment orbital est suivant l'axe de la molécule est égal à $1.2\mu_B$ très proche de la valeur obtenu dans la référence [Lucas-2007] et il est supérieure à celui obtenu lorsque la direction est perpendiculaire à l'axe. Ce résultat est en accord avec le modèle de Bruno. Une forte anisotropie du moment orbital est aussi à signaler. Le spin dans l'état fondamental est légèrement supérieur au premier état excité. L'EAM dans ce cas est très importante et vaut 76meV qui représente une excellente prédiction du modèle de Bruno, car comme on l'a souligné, toutes les conditions qui permettent d'avoir une grande EAM sont présentes à savoir une valeur importante de la constante spin-orbite, une forte anisotropie du moment magnétique orbital et aussi une valeur de spin relativement élevée avec une petite différence par rapport au premier état excité. Le cluster de Co_2 possède une EAM relativement grande par rapport à celle de Fe_2 . On voit sur la figure que l'anisotropie du moment orbital est visible mais inférieure à celle obtenue pour le Pt_2 et le moment de spin augmente légèrement d'une manière linéaire. Cette augmentation linéaire est observée pour les matériaux ferromagnétiques à cause de la diminution du couplage Co-Co avec l'augmentation de la distance. Par ce fait, l'énergie d'anisotropie magnétique obtenue pour le cobalt vaut 23meV inférieure à la valeur trouvée par la référence [Fritsch-2008] qui vaut 50meV et se rapproche beaucoup de la valeur obtenue par Strandberg [Strandberg-2008] qui vaut 25meV . Il est à souligné que la constante spin-orbite du cobalt est légèrement supérieur à celle du fer. Pour le

Co-Pt, l'anisotropie magnétique reste la même avec une augmentation très faible de la valeur de EAM.

En conclusion, on voit à travers les différents clusters étudiés dans la figure 5, que l'EAM dépend principalement de trois paramètres à savoir la constante spin-orbite qui est proportionnelle au numéro atomique à la puissance 2 de l'élément, de l'anisotropie du moment magnétique orbital et de sa valeur qui correspond à l'axe de l'aimantation facile et enfin de la valeur du spin. On peut représenter l'anisotropie magnétique par la relation suivante :

$$EAM = f(\xi, \Delta\mu_L, S)$$

On note cependant que généralement l'anisotropie du moment de spin est faible devant celle du moment orbital.

III.2. Anisotropie magnétique des clusters Ni₂, Rh₂ et Ni₂

Les résultats sont représentés sur les figures 2, 3 et 4. Nous avons séparé cette partie car elle concrétise le modèle de Bruno et aussi on peut voir les états de spins surtout sur la figure 2 et 3 du Ruthénium (Ru₂) et du Rhodium (Rh₂) qui sont des éléments possédant la 4d.

Dans la suite des résultats, on note par les directions ox et oz respectivement, parallèle et perpendiculaire à l'axe de la molécule. Dans le cas de Ru₂ (FIG. 2), contrairement aux autres clusters, la direction de 'aimantation facile est perpendiculaire à l'axe du cluster, cela est due au fait que c'est le seul cas où la couche d contient moins de la moitié du nombre d'électron qui remplit cette orbitale. Ce résultat est reporté par la référence [Fritsch-2008]. Le résultat le plus important pour cette molécule est la présence de trois états de spin, dont chaque état est représenté par un palier où le spin est constant dans un intervalle de distance interatomique. Pour chaque palier, l'énergie présente un minimum, chaque minimum correspond à un état de spin. L'état fondamental correspond à un moment de spin de 2.0 μ_B qui est aussi en parfaite corrélation avec les références [Strendberg-2008 et Fritsch-2008]. Dans l'intervalle [1.8 2.0], le moment de spin est nul, ainsi que le moment orbital ; l'EAM dans ce cas est nulle.

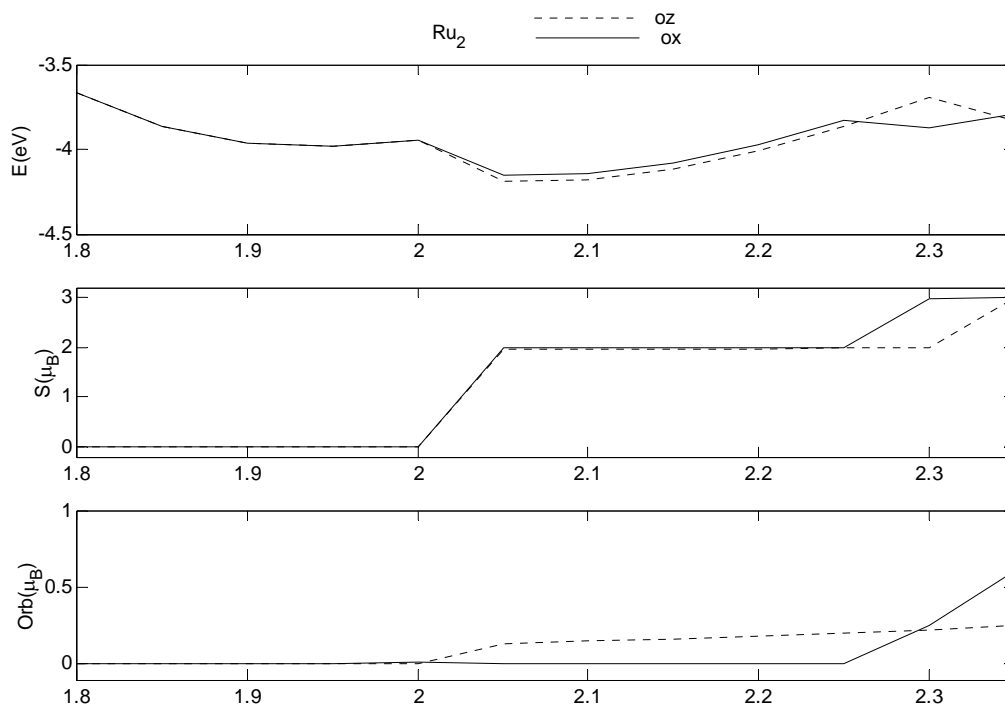


FIG. 2 : Energie totale, moment de spin et moment orbital correspondant aux deux directions de l'aimantation.

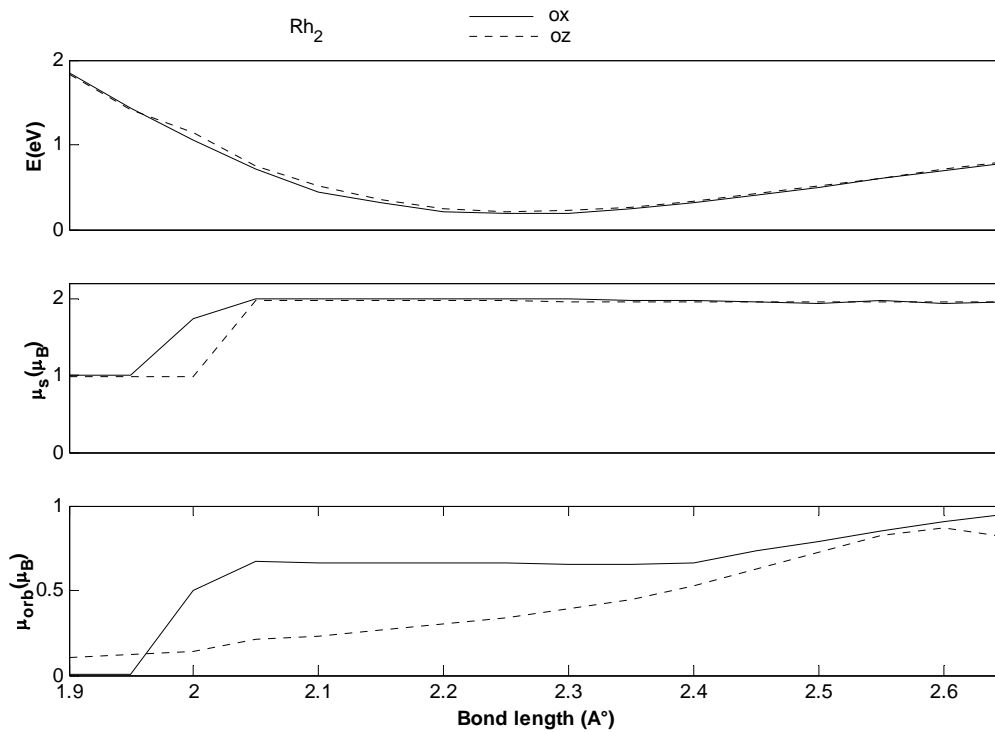


FIG. 3 : Energie totale, moment de spin et moment orbital correspondant aux deux directions de l'aimantation.

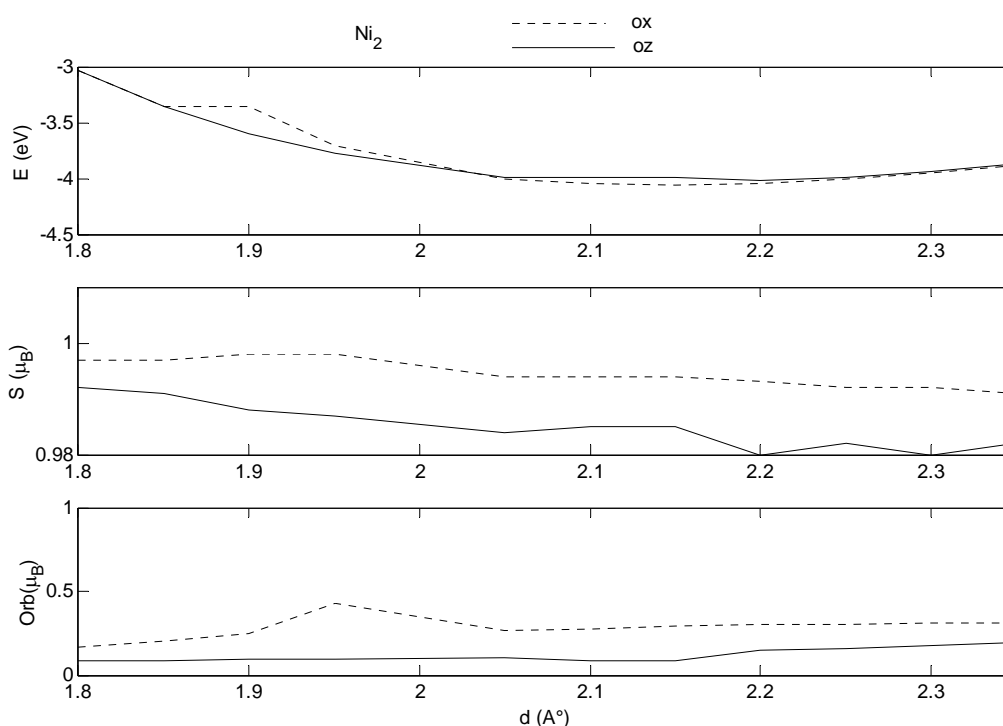


FIG. 4 : Energie totale, moment de spin et moment orbital correspondant aux deux directions de l'aimantation.

Dans l'intervalle $[2.0 \text{ } 2.05]$, le moment de spin varie linéairement pour les deux directions avec la distance inter-atomique jusqu'à atteindre la valeur de $2.0\mu_B$. Il ne présente aucune anisotropie, par contre le moment orbital correspondant à la direction perpendiculaire des moments augmente et celui correspondant à la direction parallèle à l'axe du cluster demeure nulle. Dans l'anisotropie du moment orbital augmente et de ce fait l'EAM observée augmente et suit la même allure d'augmentation du moment orbital. Dans l'intervalle $[2.05 \text{ } 2.25]$, le moment de spin demeure constant ainsi que le moment orbital garantissant une différence constante. L'EAM dans ce cas semble être constante dans cet intervalle. A la distance 2.3 \AA , on observe une forte anisotropie du moment de spin, contrairement au moment orbitale constant dans les deux directions, cela donne une EAM très importante, malgré que ce cas est très loin d'être réalisé. On voit que la direction de l'aimantation facile bascule vers la direction parallèle à l'axe de la molécule et correspond à la configuration haut spin. On tien à noter aussi que le moment orbital obtenu suivant la direction d'aimantation facile est supérieure à celui de la deuxième direction (aimantation dure). L'EAM obtenue pour le Ru_2 est de 35 meV très proche de celle obtenue par D. Fritsch.

Pour le Rh_2 (FIG. 3), on voit deux états de spin. Dans l'intervalle [1.8 1.95], le spin est dans l'état le plus bas ($1\mu_B$), l'anisotropie magnétique du moment orbital est très faible, dans ce l'EAM est nulle. Pour la distance 2.0 Å, l'EAM est très importante et cela se traduit par une forte anisotropie du moment de spin et du moment magnétique orbital. De 2.05 Å à 2.6 Å, le moment de spin est isotrope et prend la plus haute valeur ($2.0\mu_B$), l'anisotropie du moment orbital diminue avec la distance inter-atomique et la diminution de l'EAM suit la même allure et à la limite devient très faible. Le moment magnétique orbital est plus important suivant la direction d'aimantation facile sauf pour le cas du bas spin où comme le cas du Ru_2 , la direction de l'aimantation facile bascule vers la direction perpendiculaire. On note que la transition du spin (bas-haut) provoque en quelque sorte ce changement dans l'ordre des directions. L'EAM de Rh_2 calculé est de 50 meV. Ces résultats sont en accord avec les résultats de D. Fritsch et de Strenberg.

Le Ni_2 (FIG. 4) est un cas où on observe deux régions ; dans la première, le modèle de Bruno n'est satisfait dans ce cas. Dans cette région l'aimantation de l'état fondamentale est perpendiculaire à l'axe de la molécule. Dans la deuxième région où se trouve la position d'équilibre, le modèle de Bruno est vérifié. Dans cette région, le moment magnétique se pointe le long de l'axe de la molécule, le moment orbital prend le dessus par rapport à celui obtenu dans la deuxième direction. EAM est de 19 meV, qui est supérieur aux valeurs trouvées par Fritsch et Strenberg mais une bonne cohérence avec les valeurs des moments.

D'après les résultats représentés au dessus, on peut dire que la valeur de EAM dépend fortement de la méthode de calcul.

Références bibliographiques

[Balashov-2009] T. Balashov et al., Magnetic anisotropy and magnetisation dynamics of individual atoms and clusters of Fe and Co on Pt(111), Phys. Rev. Lett. 102, 257203 (2009).

[Bruno-1989] P. Bruno, Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayer, Phys. Rev. B, 39 1 (1989).

[Fritsch-2008] D. Fritsch, K. Koepf, M. Richter and H. Eschrig, J. Comput. Chem. 29 2210 (2008).

[**Kresse-1996**] G. Kresse et J. Furthmuller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comp. Sci.*, 6, 15-50 (1996).

[**Lucas-2006**] L. Fernandez-Seivane, M.A. Oliveira, S. Sanvito et J. Ferrer, On-site approximation for spin-orbital coupling in linear combination of atomic orbitals density functional methods, *J. Phys. Condens. Matter*, 18 (2006) 7999.

[**Lucas-2007**] Lucas Fernandez-Seivane and Jaime Ferrer, Magnetic anisotropies of late transition metal atomic clusters, *Phys. Rev. Lett.* 99, 183401 (2007).

[**Perdew-1996**] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868 (1996).

[**Soler-2002**] J.M. Soler et al. The siesta method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 2745-2779 (2002).

[**Strandberg-2008**] T.O. Strandberg and C.M. Canali, Chern-number spin Hamiltonian for magnetic nano-clusters by DFT methods, *Phys. Rev. B* 77, 174416 (2008).

[**Sun-2000**] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, *Science* 287 1989 (2000).

[**Zabloudil-2008**] C. Etz, J. Zabloudil and P. Weinberger, Magnetic properties of single atoms of Fe and Co on Ir(111) and Pt(111).

Conclusion générale

Les clusters sont des particules constituées d'un nombre fini d'atomes, leurs propriétés dépendent fortement de la composition et de la taille (nombre d'atomes) et elles sont intermédiaires entre celle d'un atome isolé et d'un solide massif. Les géométries des clusters sont très divers à cause du rapport important de la surface sur le volume et la majorité des atomes se trouvent à la surface. Dans ce cas, l'énergie d'un cluster est gouvernée par l'énergie de surface. Les fragments découpés d'un solide massif se relaxent et les atomes prennent des positions qui minimisent l'énergie, le cluster aura par conséquent, une géométrie très différente du massif et de ce fait des propriétés physiques et chimiques nouvelles. Dans un cluster, le nombre de coordinations et la symétrie sont réduits, cela contribue à l'augmentation des moments magnétiques dans les éléments ferromagnétique et contribue à l'apparition d'un moment non nul dans le cas des éléments non magnétiques.

Dans la première partie du travail, concernant les petits clusters de $(\text{FePt})_n$ et les clusters de fer pure, nous avons obtenu plusieurs géométries pour chaque cluster dont la plus stable correspond à l'état fondamental. Les propriétés magnétiques dépendent fortement de la géométrie et de la taille du cluster. L'objectif recherché n'est pas de trouver le minimum global mais plutôt le processus qui contrôle la stabilité et le magnétisme dans tous les clusters. Nous avons choisi les petits clusters qui possèdent un moment orbital important afin de juger de l'influence de l'interaction spin-orbite sur la géométrie, la stabilité et le magnétisme. Nous avons introduit aussi une étude sur les clusters de fer uniquement pour voir l'effet du platine sur les atomes de fer aux mêmes tailles. Les principaux résultats obtenus dans cette partie sont comme suit:

1- l'énergie de cohésion et le moment magnétique augmentent avec la taille des clusters et le moment par unité Fe-Pt demeure constant pour tous les clusters étudiés.

2- la stabilité des clusters dépend fortement du nombre de liaisons, c'est-à-dire augmente avec l'augmentation des liaisons Fe-Pt et aussi avec les longueurs de liaisons respectives.

3- le moments magnétique de l'atome de fer observé dans les clusters de $(\text{FePt})_n$ sont relativement important par rapport à ceux obtenus dans les massifs (L_{10} du FePt et C.C. du fer) et aussi par rapport aux clusters de fer. On note ici l'augmentation du moment orbital du fer qui favorise une importante énergie d'anisotropie magnétique comme nous l'avons souligné dans la partie consacrée à l'anisotropie magnétique des clusters biatomique.

4- Le quatrième résultat obtenu dans cette partie est le fait que l'interaction spin-orbite n'affecte pas considérablement les géométries des clusters, cela est dû à la faiblesse de cette interaction portant une correction de second degré à l'énergie. On note que la stabilité des clusters augmente lorsque le spin-orbite est inclut, par contre le moment magnétique diminue. Dans tous les clusters explorés, l'alignement ferromagnétique des moments de spin et orbital est nettement observé et une légère déviation de la direction colinéaire lorsque le spin-orbite est présent.

Dans la partie consacrée à l'évaluation de l'énergie d'anisotropie magnétique des clusters biatomiques, nous avons envisagé une variété d'éléments de transition afin de cerner les paramètres qui affectent directement l'anisotropie des éléments de la 3d (Fe,Co et Ni), de la 4d (Ru et Rh) et de la 5d (Pt). Ces éléments possèdent des propriétés physiques différentes (ferromagnétiques, paramagnétique, des constantes spin-orbite différentes ainsi que les différences dans les configurations électroniques). Nous avons trouvé dans tous les clusters étudiés que l'anisotropie magnétique dépend de quatre paramètres si on ajoute l'anisotropie du moment de spin, à savoir la constante spin-orbite, l'état du spin (haut ou bas spin) et l'anisotropie du moment magnétique orbital.

A travers le travail réalisé dans cette thèse, on peut cependant projeter à l'avenir de réaliser des calculs sur des systèmes susceptibles d'avoir une importante anisotropie magnétique. Le cas que nous souhaitons proposer est l'étude des systèmes dit 'adatome' qui consiste à placer un atome ferromagnétique (Co,Fe ou Ni) ou un atome possédant un moment de spin important (comme le Rh), sur un substrat d'un élément lourd possédant une forte anisotropie magnétique à l'état moléculaire (comme le Pt ou Ir).



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmmMagnetic properties of Fe_{2n} and $(\text{FePt})_n$ ($n \leq 5$) clusters and magnetic anisotropy of transition metal dimersK. Boufala^{a,*}, L. Fernández-Seivane^b, J. Ferrer^b, M. Samah^a^a Condensed Matter Physics and Nanostructures Group, Département de Physique, Université A/Mira, 06000 Route de Targua Ouzemour, Bejaia, Algeria^b Departamento de Física, Universidad de Oviedo-CINN, 33007 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2010

Received in revised form

27 May 2010

Available online 22 June 2010

Keywords:

Magnetocrystalline anisotropy

Siesta

Magnetic properties

ABSTRACT

Structures and magnetic properties of $(\text{FePt})_n$ clusters (with $n \leq 5$) have been studied within density functional theory (DFT). Specific attention has been paid to the influence of the spin–orbit interaction on the geometry, binding energy and magnetic moments. It is found that for $(\text{FePt})_n$ clusters, the ground states usually display collinear magnetic behavior, although small deviations from the collinear direction are noticeable when the spin–orbit interaction (SOI) is included. The spin magnetic moment and the binding energy increase with the size of the cluster, although the spin magnetic moment per (FePt) unit remains unaltered. The spin magnetic moment of the Pt atoms slightly increases with the cluster size. The orbital and spin magnetic moments of Fe atoms increases when Fe is alloyed to Pt atoms, larger than that is obtained in pure iron clusters and shrinks with cluster size. For the dimers studied, a large magnetic anisotropy energy (MAE) is observed for Pt_2 , Co_2 and CoPt with a large orbital magnetic moment in the ground state (easy axis). In other way, we note the dependence of MAE on the orbital magnetic anisotropy. In contrast for Fe_2 and FePt , the MAE is relatively small.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Atomic clusters constitute an intermediate phase between single atom and bulk phases. They can be grown, deposited on surfaces or embedded in a variety of matrices. Atomic arrangements in small clusters can be very different from those inside fragments of bulk phases. Clusters can exhibit new magnetic structures that are not found in bulk materials. Transition-metal clusters are of particular interest among other things because they can be used in catalytic reactions, and their peculiar magnetic properties (generally due to the reduced coordination and symmetry of the geometry) have led to useful technological applications [1–3]. Stoichiometric and nearly stoichiometric FePt thin films have been receiving considerable attention for their potential use in magnetic and magneto-optical recording applications and high density recording media, in exchange-bias films of magneto-resistive elements, or in magnetic tips for magnetic force microscopy, due to their high magnetic anisotropy (MA), high coercive field (H_c) and good corrosion resistance. In recent years, platinum, iron and bimetallic FePt clusters have been intensively studied [4–9]. These works have shown that the binding energy of iron clusters increases with the clusters size, but the magnetic moment per atom in the cluster evolves in an

oscillatory way, approaching slowly the corresponding bulk value, and generally the moment per atom is larger than the corresponding bulk value [8]. Xiao et al. [4] have studied platinum clusters up to 55 atoms using an implementation of density functional theory (DFT) based on a plane-wave basis set. They also discussed the effect of spin–orbit interaction (SOI) in the binding energy for clusters of up to six atoms. They have also shown that planar geometries are as stable as three-dimensional (3-D) geometries, that average atomic magnetic moment oscillates with the cluster size, and that the binding energy increases by 0.45 eV/atom when the SOI is included. More recently, Feng et al. [10] have studied the geometry and magnetic properties of pure Co_n and bimetallic $(\text{CoPt})_n$ clusters, and shown that the ground state has 3-D character. They have also found that the binding energy, and both the total magnetic moment and per CoPt unit increase with cluster size. It was also reported that the magnetic moment per Pt atom also increases slightly with size, which was ascribed to the dispersed character of the Pt atoms under the favored Co–Co aggregation. The main objective of the present work is to study the binding energy as well as the atomic and total magnetic moments of the ground state structures of small $(\text{FePt})_n$ clusters, with and without the inclusion of the SOI. For the sake of comparison, and in order to test those aforementioned phenomena, we have also studied pure iron clusters (up to 10 atoms). Finally, we have studied the magnetic anisotropy energy (MAE) of X_2 ($\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Pt}$), FePt and CoPt . Large MAE is obtained for Pt_2 and Co_2 which is in good agreement with Bruno model [16].

* Corresponding author.

E-mail address: boufalakhaled@gmail.com (K. Boufala).

Table 1

Comparison of our results for the binding energy E_b , the bond length d and the total spin magnetic moment M of Pt_2 and Fe_2 with those reported by other groups.

	Ref.	E_b (eV)	d (Å)	M (μ_B)
Pt_2	This work	3.76	2.40	2.00
	[10]	4.18	2.67	2.00
	[5]	3.30	2.40	
Fe_2	This work	3.14	2.00	6.00
	[9]	3.22	2.09	6.00
	[6]			6.00

The SOI has been set to zero here.

2. Simulation method

We have employed the *ab initio* DFT code SIESTA [11,12], which uses norm-conserving pseudopotentials [13] and a basis set of numerical pseudoatomic orbitals. It allows a fully non-collinear and self-consistent calculation of the SOI [14]. We have performed two parallel sets of simulations: the first including and the second excluding the SOI. The basis sets in our simulations is triple-zeta polarized (TZP), and we employed the generalized gradient approximation, as parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof [15]. The pseudopotentials were built using the valence electronic configurations; ($4s^2$, $4p^0$ and $3d^6$), ($6s^1$, $6p^0$ and $5d^9$) and ($4s^2$, $4p^0$ and $3d^7$), respectively, for Fe, Pt and Co; the cutoff radii for s , p and d orbitals were taken at (2.00 a.u. for each orbital), (2.32, 2.47 and 1.23 a.u.) and (2.00 a.u. for each orbital) for Fe, Pt and Co, respectively. The clusters were simulated inside $(20 \text{ \AA})^3$ cubic boxes. The electronic self-consistency cycle was iterated until the total energy and density matrix were converged up to a tolerance of 10^{-5} . The geometry optimization was carried out using a conjugate gradient method, where the atomic forces were relaxed with a tolerance of 1 meV/\AA . We have employed a Fermi–Dirac scheme with 0.1 K of smearing. For the DOS, a large smearing was used for graphical purposes. The magnetic moments were obtained by Mulliken population analysis. We chose several initial geometries, and for each configuration, several non-collinear magnetic seeds were fed. To check the validity of our pseudopotentials, we simulated the ordered bulk phase of FePt ($L1_0$, CuAu structure, with $a=3.86 \text{ \AA}$ and $c=0.96 \text{ \AA}$) and found good agreement with the results reported by Ebert [8]: we obtained 3.07 and $0.346 \mu_B$ for the magnetic moment per atom of Fe and Pt, respectively. We also compared some results obtained for Pt_2 and Fe_2 dimers with other *ab initio* calculations (see Table 1). When including the SOI, we have found that the ground state of the Pt_2 dimer has the atomic spins lying parallel to the axis, in agreement with Ref. [7]. Our result for the MAE per Pt atom, 76 meV, is slightly larger than theirs, which was of 75 meV.

3. Results and discussion

3.1. Results without spin–orbit coupling

We remember that the spin space is independent from the coordinate space in absence of the SOI. Therefore, two spin arrangements that differ by a global spin rotation must be degenerate by symmetry. We have found that the collinear alignment of spin moments is observed for all the clusters that we have simulated when the SOI is not included. We have therefore used only a ferromagnetic and an antiferromagnetic seed for the dimer clusters, the first always becoming the ground state for the three dimers (Fe_2 , Fe–Pt and Pt_2). We present in Table 2 the

Table 2

The binding energy E_b , spin magnetic moment M and the bond length d of the ground state structures of Pt_2 , Fe–Pt and Fe_2 without SOI (with SOI).

	Pt–Pt	Fe–Pt	Fe–Fe
E_b (eV)	2.68(2.91)	3.11(3.20)	(2.26)
$M(\text{Fe})$ (μ_B)		3.43(3.59)	(3.00)
$M(\text{Pt})$ (μ_B)	1.00(0.95)	0.57(0.74)	
d (Å)	2.40	2.20	2.00

binding energy bond length and spin magnetic moment of the three ground states.

The binding energy of Fe–Pt is larger than that of Fe_2 and Pt_2 . The magnetic moment of Fe is larger in Fe–Pt than in Fe_2 (by $+0.43 \mu_B$), while the contrary occurs for platinum: the Pt atomic moment is smaller in Fe–Pt than in Pt_2 (by $-0.43 \mu_B$). Notice that the magnetic moment of the Fe atom is enhanced by the same amount that the Pt moment is reduced; this effect can be explained qualitatively by a charge transfer from the $3d$ orbitals of Fe to the $5d$ orbitals of Pt, which allows for the polarization of a larger number of holes in the Fe atom, and vice versa for the Pt atom. Interestingly, this contrasts with the empirical Pauling electro-negativities, which are 2.0 eV for Pt and 1.8 eV for Fe. Finally, the effect by which alloying with Pt increases the magnetic moment of Fe atoms is also reproduced for larger clusters (see A.1), as seen below.

Fig. 1 shows the most stable geometries of the $(\text{FePt})_n$ clusters, all of which present collinear spin configurations. For $(\text{FePt})_2$ (Fig. 1(A) and Table 3) we have found that the ground state has a planar geometry with a binding energy of 9.75 eV, and a magnetic moment of $8.00 \mu_B$. The bond length is in contrast, larger than in the Fe–Pt dimer, but smaller than for the larger clusters. Note also that every atom of Fe is alloyed with two atoms of Pt.

The three most stable geometries of $(\text{FePt})_3$ are shown in Fig. 1(C_1 , C_2 , and C_3). Fig. 1(C_1) shows the ground state, where two Fe atoms are bonded to three Pt atoms in a triangular bipyramid configuration while the third Fe atom is bonded to only two Pt atoms. In contrast, for the first excited isomer shown in Fig. 1(C_2), only one atom of Fe is bonded to three Pt atoms while for the second excited isomer in Fig. 1(C_3), all Fe atoms are bonded to two Pt atoms. All of the three structures have a total magnetic moment of $12 \mu_B$, which corresponds to $4.0 \mu_B$ per (FePt) unit. These first two excited isomers lie 0.004 and 0.043 eV, respectively, in energy above the ground state.

The ground state and first the two excited isomers for $(\text{FePt})_4$ are shown on Fig. 1 (D_1 , D_2 , D_3 , and D_4). The ground state has four Fe atoms bonded to three atoms of Pt. The binding energy is 26.11, or 6.52 eV per (FePt) unit, and has a magnetic moment of $16 \mu_B$. The three excited isomers share the same magnetic moment. Note that the geometry in Fig. 1(D_4) is an example of plane segregation in which all atoms of Fe are bonded to only two atoms of Pt. In Fig. 1(D_2), two atoms of Fe are bonded to one atom of Pt, the third atom is bonded to two atoms of Pt, while the fourth atom is bonded to four atoms of Pt (Note that the average FePt bond length is the smallest (2.47 Å)). In the second isomer (Fig. 1(D_3), two atoms of Fe are bonded to three atoms of Pt, one atom is bonded to two atoms of Pt and the last one is bonded to four atoms of Pt, but the average FePt bond length is larger than the first isomer (2.55 Å).

The geometries of the ground state and the two excited states for $(\text{FePt})_5$ are reported in Fig. 1(E_1 , E_2 , and E_3), respectively. The ground state has a binding energy of 32.77, or 6.55 eV per (FePt) unit. Note that four of the Fe atoms are bonded to three atoms of Pt each; a fourth Fe atom is bonded to four atoms of Pt. The two isomers have the same total magnetic moment but the

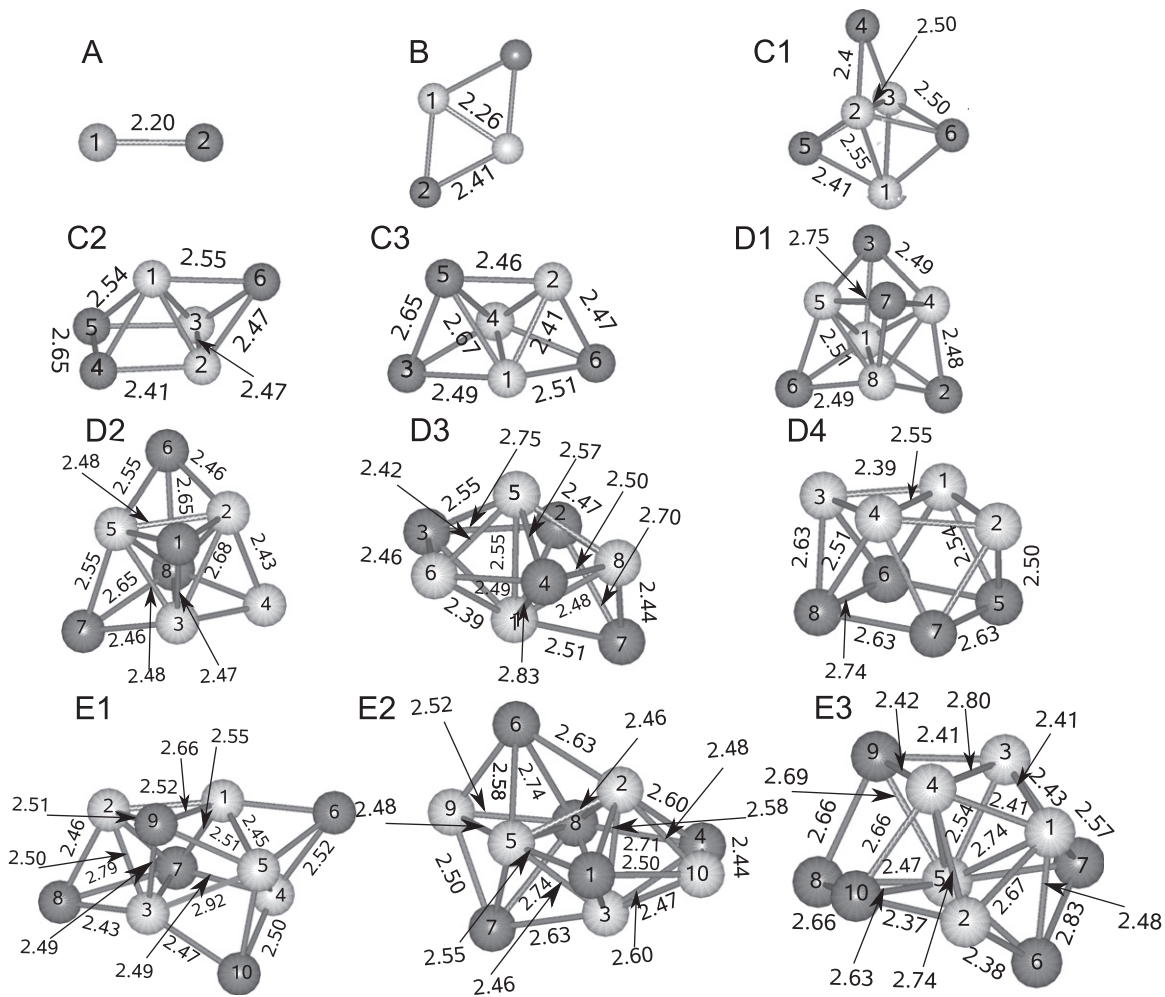


Fig. 1. The most stable geometries of $(\text{FePt})_n$ clusters. The dark and light balls represent Pt and Fe atoms, respectively. The bond lengths are given in Å.

Table 3
The binding energy E_b , spin magnetic moment M and average Fe–Pt bond length d of the ground state geometries of the different clusters without SOI (with SOI).

Cluster	$(\text{FePt})_2$	$(\text{FePt})_3$	$(\text{FePt})_4$	$(\text{FePt})_5$	Bulk
E_b (eV)	9.75(10.59)	17.21(17.47)	26.11(26.296)	32.77(33.17)	
$E_b/(\text{FePt unit})$ (eV)	4.87(5.29)	5.73(5.82)	6.52(6.59)	6.55(6.63)	
M_{total} (μ_B)	8.00(7.90)	12.00(11.84)	16.00(15.80)	20.00(19.741)	
M_{FePt} (μ_B)	4.00(3.95)	4.00(3.94)	4.00(3.95)	4.00(3.94)	
$M_{\text{Fe,average}}$ (μ_B)	3.39(3.38)	3.34(3.33)	3.31(3.30)	3.30(3.29)	2.95(3.07)
$M_{\text{Pt,average}}$ (μ_B)	0.60(0.57)	0.66(0.62)	0.67(0.64)	0.69(0.65)	0.40(0.346)
d (Å)	2.41	2.47	2.49	2.51	2.70
$d_{\text{Fe-Fe}}$ (Å)	2.26	2.49	2.58	2.66	2.73

coordination of the first excited isomer is different: three atoms of Fe are bonded to four atoms of Pt, the two other atoms are bonded to two and four atoms of Pt and the average FePt bond length is larger than that of the ground state. In the second isomer, four atoms of Fe are bonded to only two atoms of Pt, while the fifth is bonded to five atoms of Pt. We would like to stress that the ground state always corresponds to a geometry that maximizes the number of Fe–Pt bonds and which has the smallest FePt bond length (near the equilibrium distance obtained in FePt dimer (2.40 Å)), which has the largest binding energy.

We will now compare the binding energy and magnetic moments of the ground states of the different clusters. It can be seen (Table 3) that the binding energy increases with the size of

the cluster, and the binding energy per Fe–Pt unit shows a clear trend to increase with size. Total spin magnetic moment increases linearly with the size of the cluster studied here, but the moment per Fe–Pt unit remains constant and equal to $4.0\mu_B$. The average magnetic moment of Fe atoms decreases, while for Pt increases with clusters size, which can be explained by the weak Fe–Pt interaction due to the increasing of Fe–Pt average bond length and strong Fe–Fe coupling. For the case of $(\text{FePt})_2$, we can see (Table 3) that the average spin magnetic moment of Fe atoms ($3.39\mu_B$) is the largest among all clusters studied (except FePt), which can be explained by the small number of Fe–Fe bonds. Indeed, each atom of Fe is bonded only to another of Fe. Moreover, the relatively small Fe–Pt bond length leads to the enhancement of Fe–Pt

interaction (as explained above). Nevertheless, the total spin magnetic moment per FePt unit is equal to $4.0\mu_B$. The magnetic moment of $(\text{FePt})_n$ clusters comes mainly from the Fe atoms, while the one of Pt is relatively low due to the nearly saturated d

shell. In Fig. 2, we have shown that the average spin magnetic moment of Fe in pure iron clusters is smaller than that obtained for $(\text{FePt})_n$ clusters, except for $(\text{FePt})_3$ cluster. This may be due to the relatively small Fe–Fe bond length (2.26 Å) (see Table 3).

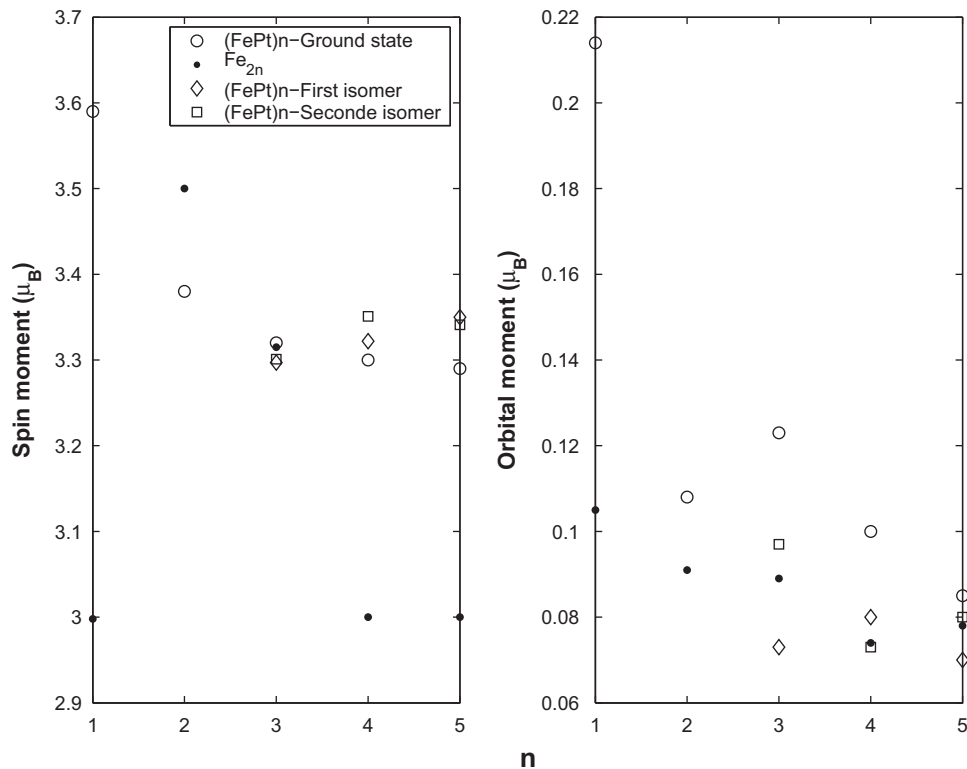


Fig. 2. The average spin and orbital magnetic moments of Fe atoms in $(\text{FePt})_n$ and in Fe_{2n} clusters.

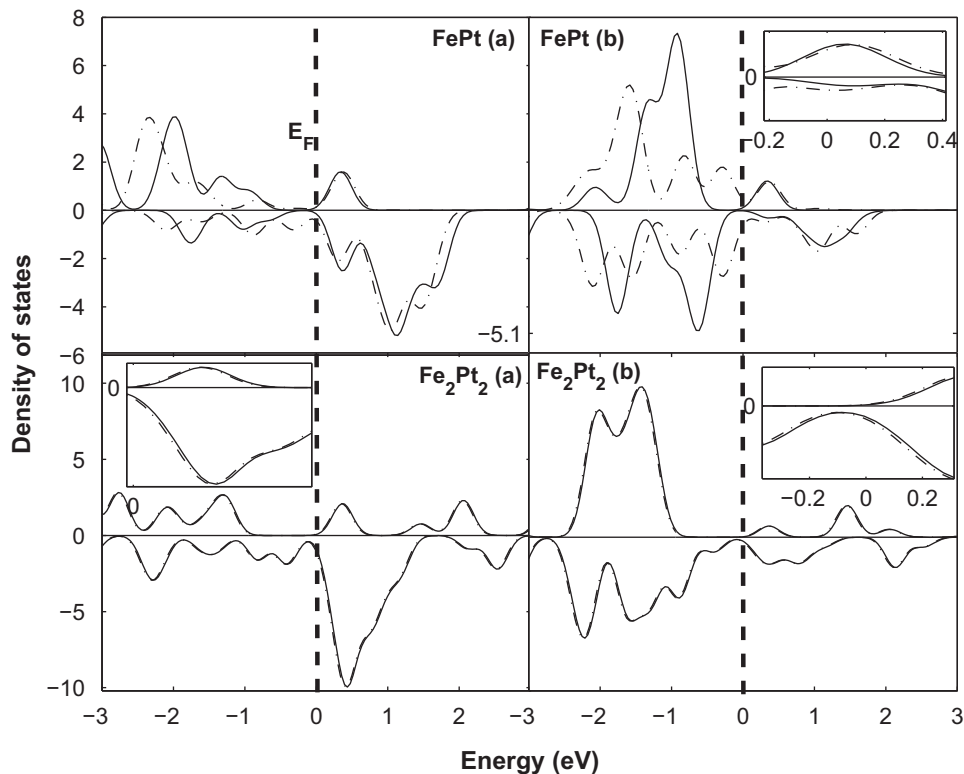


Fig. 3. (a) DOS of Fe atoms and (b) DOS of Pt atoms. The solid line indicates the DOS without SOI, while the dashed line, the DOS when SOI is included.

3.2. Results with spin-orbit interaction

We have performed a second set of geometry optimizations, taking into account the SOI, reaching the same stable structures that were obtained before. These results imply that the SOI does not affect the relative stability of the various isomers. The impact of the SOI on the binding energy and total spin magnetic moment for the ground state is minor, as illustrated in Table 3. Indeed, the binding energy increases when the SOI is included. This effect has

been studied by Xiao et al. [4] for pure Pt clusters of sizes up to six atoms. The total spin magnetic moment decreases when SOI is included and the difference (with and without SOI) is mainly coming from the Pt atoms, while those of iron are relatively small (see Table 3). This result is expected because the SOI constant (ζ) increases with atomic number (5d orbitals in Pt versus 3d for Fe). Indeed, the spin-orbit term is larger near the nucleus, where the potential (V) can be taken as spherical and coulombic-like ($-1/r$); its derivative is proportional to the nuclear number. We thus

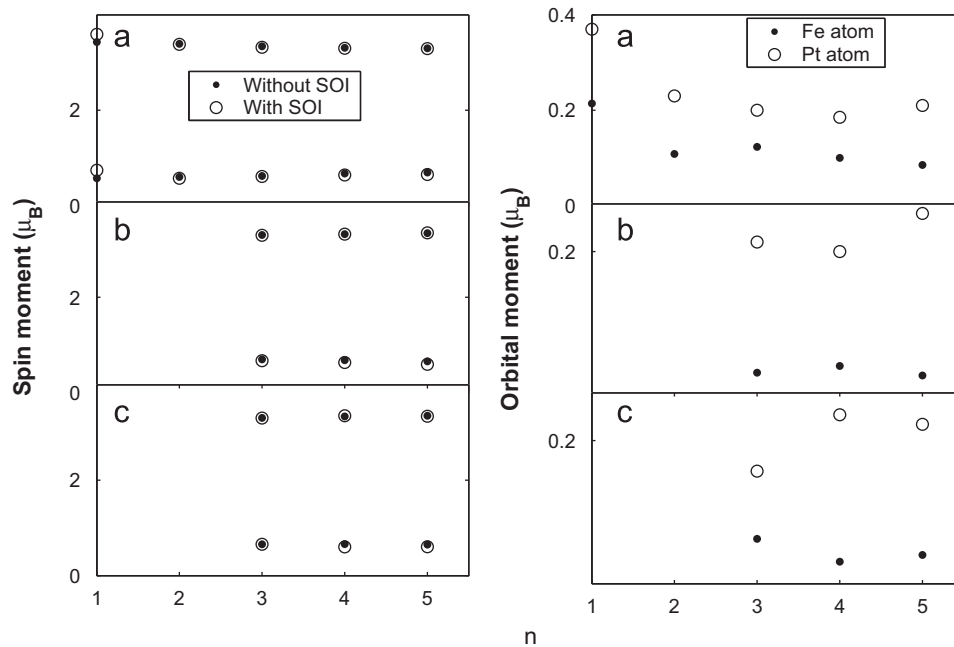


Fig. 4. Average spin magnetic moments of Fe and Pt atoms with and without SOI in $(\text{FePt})_n$ clusters: (a, b and c) indicate the ground state, the first isomer, and the second isomer, respectively.

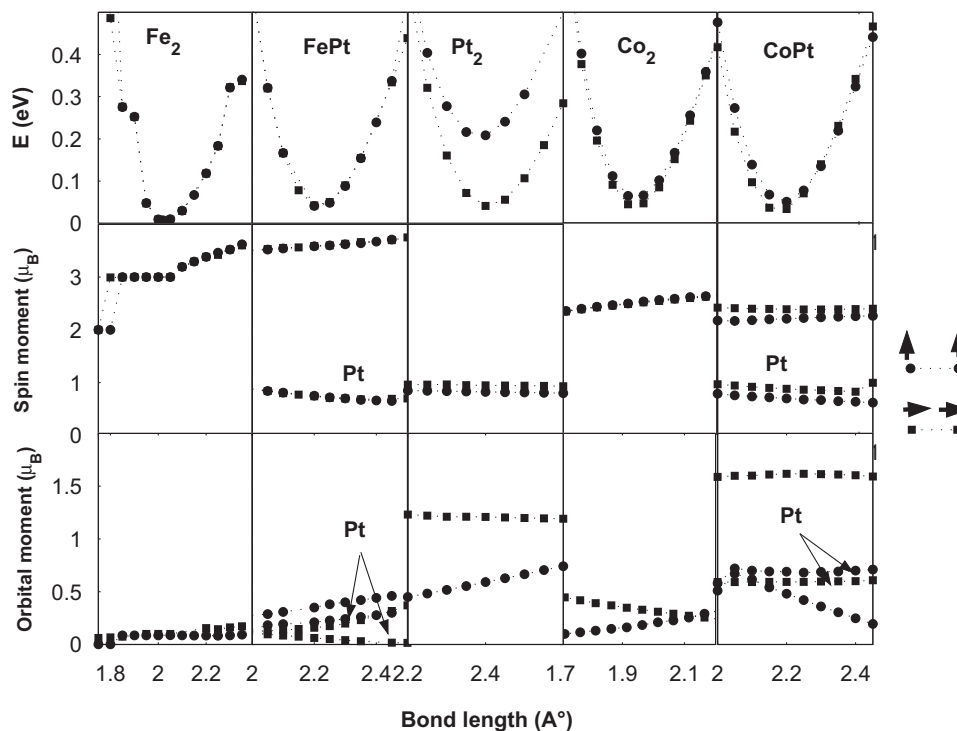


Fig. 5. Total energy of the dimer, spin and orbital magnetic moments per atom for the two directions (along the dimer axis and perpendicular to it).

expect that zeta will be large for heavy atoms, but small for lighter ones (ζ and the spin-orbit term are given by the following equations, respectively). The spin-orbit constant are 40 mRy for Pt, 7 mRy for Co and 6 mRy for Fe given by Ref. [19]):

$$\zeta = -\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}$$

$$H_{so} = \zeta LS$$

In order to explain the origin of this variation, we have represented in Fig. 3 the local densities of states of Fe and Pt

(a and b) with and without SOI for the dimer FePt and (FePt)₂ cluster, where the Fermi level have been taken as the origin of the energy. The local DOS is shifted towards the left, the displacement is noticeable for Pt atoms in FePt and minor in Fe atom, in contrast, the change has not occurred for (FePt)₂. This is in good agreement with the results reported in Table 3. Indeed, the magnetic moment of Fe and Pt atoms in FePt increases with about 4.6% and 30%, respectively, but in (FePt)₂, it is about 0.29% and 5% for Fe and Pt, respectively. Similarly, the same explanation can be made to interpret the weak change of the atomic moments when SOI is included for other clusters ((FePt)₃, (FePt)₄ and (FePt)₅). The

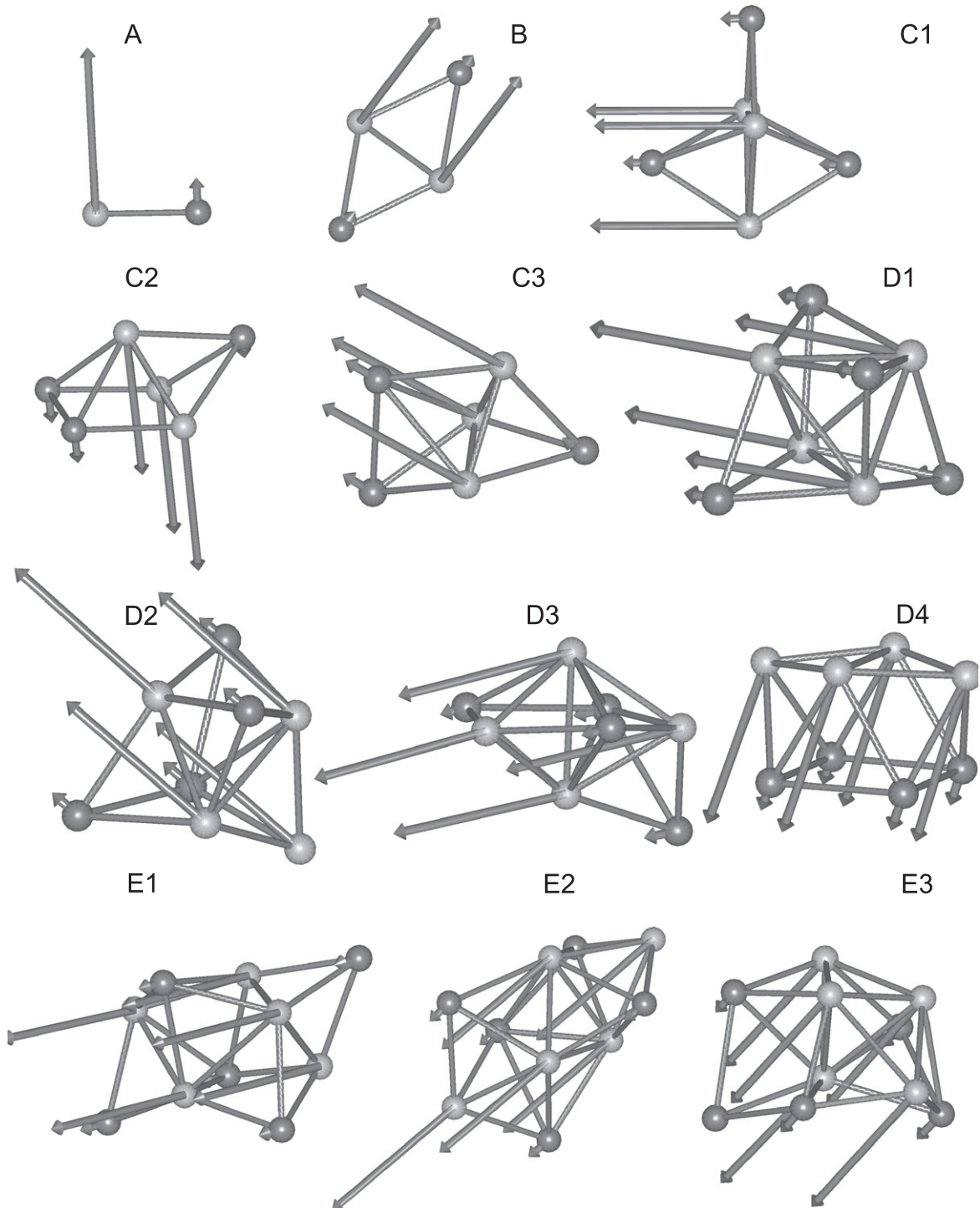


Fig. A1. Equilibrium geometries and atomic spin moments of (FePt)_n clusters.

Table A1

FePt (A): $E_b = 3.20$ eV. Total spin moment = $4.345522\mu_B$.													
Units	\AA			μ_B			μ_B			μ_B			Electron charge
Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Fe ₁	-0.0423	0.0011	0.0022	0.017	-0.370	3.577	0.000	-0.021	0.214	0.017	-0.391	3.791	0.239
Pt ₂	2.1716	-0.0002	0.0000	0.003	-0.080	0.744	0.000	-0.025	0.363	0.003	-0.105	1.107	-0.239
Total				0.020	-0.450	4.321	0.000	-0.046	0.577	0.0200	-0.4960	4.8980	0.000
(FePt) ₂ (B): $E_b = 10.59$ eV. Total spin moment = $7.91\mu_B$.													
Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Fe ₁	-0.0105	0.1208	-0.1191	0.069	-0.427	3.356	-0.005	-0.024	0.108	0.064	-0.451	3.464	0.256
Fe ₂	2.2386	0.0056	0.1207	0.069	-0.427	3.356	-0.005	-0.024	0.108	0.064	-0.451	3.464	0.256
Pt ₃	1.3597	1.2791	-1.7273	0.010	-0.085	0.565	0.005	-0.084	0.231	0.015	-0.169	0.796	-0.256
Pt ₄	0.8674	-1.1491	1.7312	0.010	-0.085	0.565	0.005	-0.084	0.231	0.015	-0.169	0.796	-0.256
Total				0.158	-1.024	7.842	0.000	-0.216	0.678	0.158	-1.240	8.520	0.000
(FePt) ₃ (C1): $E_b = 17.47$ eV. Total spin moment = $11.84\mu_B$.													
Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Fe ₁	0.5650	0.4723	0.0691	0.006	0.000	3.304	0.001	0.000	0.189	0.007	0.000	3.493	0.155
Fe ₂	3.0037	1.2240	0.0423	0.005	-0.000	3.342	-0.000	-0.000	0.089	0.005	0.000	3.431	0.237
Fe ₃	1.3096	2.9126	0.0504	0.004	-0.000	3.342	0.000	-0.000	0.089	0.004	0.000	3.431	0.237
Pt ₄	3.6287	3.5458	0.0431	0.000	-0.000	0.650	-0.000	-0.000	0.227	0.000	0.000	0.877	-0.265
Pt ₅	1.5052	1.4047	2.0913	0.001	0.000	0.604	0.000	0.000	0.187	0.001	0.000	0.791	-0.182
Pt ₆	1.4669	1.3859	-1.9800	0.000	-0.000	0.602	0.000	0.000	0.186	0.000	0.000	0.788	-0.182
Total				0.0166	0.000	11.844	0.001	0.000	0.967	0.017	0.000	12.811	0.000
(FePt) ₃ (C2): $E_b = 17.4653$ eV. Total spin moment = $11.89\mu_B$.													
Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Fe ₁	1.4071	1.2294	-1.2030	0.173	0.438	3.227	0.011	0.018	0.007	0.184	0.456	3.234	0.195
Fe ₂	2.1048	0.14871	0.7924	0.178	0.477	3.275	0.002	0.015	0.096	0.180	0.492	3.371	0.148
Fe ₃	0.0452	1.5114	0.7203	0.204	0.460	3.275	0.010	0.011	0.097	0.214	0.471	3.372	0.149
Pt ₄	3.4627	2.011	0.0736	0.024	0.103	0.757	0.022	-0.018	0.231	0.046	0.085	0.988	-0.148
Pt ₅	1.2524	3.4697	-0.0102	0.047	0.088	0.758	-0.035	0.021	0.229	0.012	0.109	0.987	-0.149
Fe ₆	0.0687	-0.7456	-0.2899	0.029	0.069	0.463	-0.008	-0.004	0.163	0.021	0.065	0.626	-0.195
Total				0.655	1.635	11.755	0.002	0.043	0.823	0.657	1.678	12.578	0.000
(FePt) ₃ (C3): $E_b = 17.4271$ eV. Total spin moment = $11.875\mu_B$.													
Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Fe ₁	0.8365	1.3808	-0.3830	0.057	-0.037	3.272	-0.005	0.009	0.095	0.052	-0.028	3.367	0.230
Fe ₂	3.0967	0.6782	0.0906	0.022	-0.041	3.35	-0.027	0.028	0.091	-0.005	-0.013	3.441	0.077
Pt ₃	0.4090	3.5457	0.7683	0.030	-0.037	0.700	-0.018	0.020	0.182	0.012	-0.017	0.882	-0.204
Fe ₄	2.5608	2.9909	-0.3468	0.019	-0.076	3.273	-0.009	0.004	0.094	0.010	-0.072	3.367	0.231
Pt ₅	1.9950	1.8084	1.9824	0.022	-0.028	0.755	0.007	-0.007	0.182	0.029	-0.035	0.937	-0.094
Pt ₆	2.5349	1.3349	-2.2317	0.004	-0.007	0.511	-0.011	0.011	0.136	-0.007	0.004	0.647	-0.240
Total				0.154	-0.226	11.861	-0.063	0.065	0.780	0.091	-0.161	12.641	0.000

(FePt)₄ (D1): $E_b = 26.2968$ eV. Total spin moment = $15.798\mu_B$.

Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Fe ₁	1.2032	0.0568	0.3460	0.009	-0.051	3.317	-0.009	-0.006	0.097	0.000	-0.057	3.414	0.198
Pt ₂	3.4490	1.0827	0.0096	-0.006	0.004	0.632	0.027	0.006	0.211	0.021	0.010	0.843	-0.198
Pt ₃	-0.7554	1.5197	-0.0806	0.006	-0.004	0.632	-0.027	-0.006	0.209	-0.021	-0.010	0.841	-0.198
Fe ₄	1.4753	2.5522	0.3302	-0.012	0.055	3.317	0.010	0.005	0.097	-0.002	0.060	3.414	0.198
Fe ₅	0.0505	1.2009	2.2542	0.050	-0.009	3.316	0.007	0.010	0.097	0.057	0.001	3.413	0.198
Pt ₆	1.4842	-0.7799	2.67525	0.003	-0.006	0.633	0.007	0.027	0.210	0.010	0.021	0.843	-0.198
Pt ₇	1.0986	3.4301	2.6310	-0.004	0.007	0.632	-0.006	-0.027	0.210	-0.010	-0.020	0.842	-0.198
Fe ₈	2.5484	1.4428	2.3040	-0.055	0.013	3.317	-0.004	-0.009	0.097	-0.059	0.004	3.414	0.198
Total				-0.009	0.009	15.796	0.005	0.000	1.228	-0.004	0.009	17.024	0.000

(FePt)₄ (D2): $E_b = 25.0249$ eV. Total spin moment = $15.80\mu_B$.

Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Pt ₁	-0.0879	-0.080	-0.1780	-0.2905	-0.2837	0.466	-0.075	-0.073	0.176	-0.365	-0.356	0.642	-0.212
Fe ₂	2.2619	0.3693	0.4309	-1.508	-1.516	2.459	-0.011	-0.026	0.056	-1.519	-1.542	2.515	0.166
Fe ₃	0.3700	2.2668	0.4347	-1.550	-1.471	2.460	-0.027	-0.009	0.056	-1.577	-1.480	2.516	0.166
Fe ₄	2.7097	2.7090	-0.0575	-1.565	-1.528	2.584	-0.035	-0.034	0.095	-1.600	-1.562	2.679	0.004
Fe ₅	0.5383	0.5387	2.2051	-1.610	-1.572	2.528	-0.044	-0.044	0.058	-1.654	-1.616	2.586	0.180
Pt ₆	2.9263	-0.1826	2.7312	-0.291	-0.263	0.466	-0.085	-0.043	0.184	-0.376	-0.306	0.650	-0.209
Pt ₇	-0.1731	2.9281	2.7381	-0.270	-0.285	0.467	-0.044	-0.083	0.184	-0.314	-0.368	0.651	-0.209
Pt ₈	2.3786	2.3723	2.2872	-0.316	-0.308	0.514	-0.089	-0.087	0.128	-0.405	-0.395	0.642	0.114
Total				-7.400	-7.226	11.944	-0.410	-0.399	0.937	-7.810	-7.625	12.881	0.000

(FePt)₄ (D3): $E_b = 25.0091$ eV. Total spin moment = $15.80\mu_B$.

Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Fe ₁	0.2490	0.7453	0.2895	-0.769	-0.909	3.106	-0.006	-0.016	0.019	-0.775	-0.925	3.125	0.194
Pt ₂	0.0254	3.1700	-0.5072	-0.136	-0.191	0.604	-0.016	-0.043	0.246	-0.152	-0.234	0.850	-0.013
Pt ₃	0.1710	2.5635	2.1749	-0.149	-0.147	0.474	-0.037	-0.049	0.195	-0.186	-0.196	0.669	-0.145
Pt ₄	3.0050	0.1439	0.0522	-0.155	-0.166	0.531	-0.034	-0.052	0.227	-0.189	-0.218	0.758	-0.157
Fe ₅	2.2064	2.5202	0.6336	-0.911	-0.916	3.088	-0.006	0.011	0.059	-0.917	-0.905	3.147	0.129
Fe ₆	1.7592	0.6856	2.1482	-0.932	-0.986	3.054	-0.017	-0.029	0.098	-0.949	-1.015	3.152	0.060
Pt ₇	-0.6615	1.0489	-2.0266	-0.130	-0.183	0.615	-0.062	-0.056	0.200	-0.192	-0.239	0.815	-0.211
Fe ₈	1.6913	1.5276	-1.5678	-0.853	-0.941	3.141	-0.029	0.013	0.099	-0.882	-0.928	3.240	0.143
Total				-4.035	-4.439	14.613	-0.207	-0.221	1.143	-4.242	-4.660	15.756	0.000

(FePt)₄ (D4): $E_b = 23.8685$ eV. Total Spin moment = $15.781\mu_B$.

Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Fe ₁	1.0179	1.0152	-0.4133	-0.850	0.747	3.046	0.001	0.005	0.101	-0.849	0.752	3.147	0.068
Fe ₂	3.3340	0.4481	-0.2393	-0.747	0.793	3.153	-0.031	0.033	0.103	-0.778	0.826	3.256	0.059
Fe ₃	0.5543	3.3507	-0.2597	-0.842	0.893	3.083	-0.000	0.001	0.097	-0.842	0.894	3.180	0.063
Fe ₄	2.8666	2.7839	-0.4313	-0.698	0.895	3.046	-0.004	0.000	0.101	-0.702	0.895	3.147	0.068
Pt ₅	1.8947	0.0623	1.7759	-0.187	0.180	0.705	-0.020	0.067	0.305	-0.207	0.247	1.010	-0.057
Pt ₆	0.0360	1.9273	1.7175	-0.152	0.128	0.529	-0.065	0.050	0.231	-0.217	0.178	0.760	-0.072
Pt ₇	3.8064	1.8901	1.7563	-0.168	0.197	0.703	-0.063	0.024	0.305	-0.231	0.221	1.008	-0.057
Pt ₈	2.0173	3.822	1.6993	-0.119	0.160	0.530	-0.047	0.069	0.231	-0.166	0.229	0.761	-0.072
Total				-3.763	3.993	14.795	-0.229	0.249	1.474	-3.992	4.242	16.269	

Table A1 (continued)

(FePt) ₄ (D4): $E_b = 23.8685$ eV. Total Spin moment = $15.781\mu_B$.													
Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
0.000													
(FePt) ₅ (E1): $E_b = 32.77$ eV. Total spin moment = $19.741\mu_B$.													
Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Fe ₁	0.0389	1.4206	0.4227	-0.161	0.074	3.222	-0.026	-0.008	0.072	-0.187	0.066	3.294	0.075
Fe ₂	0.1797	-0.2297	2.3250	-0.207	-0.165	3.273	-0.004	-0.009	0.088	-0.211	-0.174	3.361	0.079
Fe ₃	2.0604	1.3811	2.6620	-0.117	-0.083	3.363	0.000	0.036	0.112	-0.117	-0.047	3.475	0.236
Fe ₄	2.2325	2.2623	-0.2203	-0.109	0.097	3.315	0.004	0.013	0.074	-0.105	0.110	3.389	0.109
Fe ₅	0.7592	3.6026	1.2774	-0.127	0.084	3.283	-0.009	-0.003	0.081	-0.136	0.081	3.364	0.131
Pt ₆	0.1804	3.4220	-1.1077	-0.024	0.023	0.655	-0.031	0.025	0.210	-0.055	0.048	0.865	-0.163
Pt ₇	2.0817	-0.0933	0.5769	-0.034	-0.028	0.706	-0.023	-0.042	0.241	-0.057	-0.070	0.947	-0.005
Pt ₈	2.3505	-0.9693	3.2155	0.004	-0.054	0.678	0.022	-0.015	0.212	0.026	-0.069	0.890	-0.194
Pt ₉	-0.4044	2.1330	2.9508	-0.037	-0.014	0.623	-0.008	-0.009	0.181	-0.045	-0.023	0.804	-0.077
Pt ₁₀	3.1649	3.4153	1.7980	-0.021	0.002	0.592	-0.025	-0.007	0.217	-0.046	-0.005	0.809	-0.191
Total				-0.833	-0.064	19.710	-0.100	-0.019	1.488	-0.933	-0.083	21.198	0.000
(FePt) ₅ (E2): $E_b = 32.398$ eV. Total spin moment = $19.6925\mu_B$.													
Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Pt ₁	-0.0512	-0.0580	-0.2527	0.004	0.004	0.594	-0.011	-0.011	0.210	-0.007	-0.007	0.804	-0.117
Fe ₂	2.3913	0.5771	0.4977	0.023	-0.000	3.217	0.019	-0.004	0.054	0.042	-0.004	3.271	0.128
Fe ₃	0.5533	2.3897	0.5031	-0.001	0.022	3.216	-0.004	0.019	0.054	-0.005	0.041	3.270	0.128
Pt ₄	2.9208	2.9541	-0.4159	-0.027	-0.027	0.599	-0.011	-0.011	0.203	-0.038	-0.038	0.802	-0.094
Fe ₅	0.5659	0.5598	2.1448	0.041	0.041	3.200	-0.013	-0.014	0.011	0.028	0.027	3.211	0.093
Pt ₆	2.9166	-0.1039	2.9845	-0.0311	-0.0075	0.610	-0.005	0.029	0.256	-0.036	0.021	0.866	-0.111
Pt ₇	-0.128	2.8990	2.9928	-0.007	-0.031	0.610	0.030	-0.005	0.256	0.023	-0.036	0.866	-0.111
Pt ₈	2.4729	2.4935	2.2185	0.030	0.031	0.527	-0.024	-0.025	0.267	0.006	0.006	0.794	-0.032
Fe ₉	1.4505	1.4516	4.2801	0.016	0.016	3.611	-0.012	-0.012	0.101	0.004	0.004	3.712	0.077
Fe ₁₀	1.4218	1.4387	-1.6134	-0.023	-0.023	3.506	-0.004	-0.004	0.108	-0.026	-0.027	3.614	0.039
Total				0.025	0.025	19.690	-0.035	-0.038	1.520	-0.010	-0.013	21.210	0.000
(FePt) ₅ (E3): $E_b = 31.8986$ eV. Total spin moment = $19.732\mu_B$.													
Atom	x	y	z	S_x	S_y	S_z	L_x	L_y	L_z	J_x	J_y	J_z	Charge
Fe ₁	1.1489	1.1635	-0.47419	-0.035	0.210	3.261	-0.035	-0.020	0.067	-0.070	0.190	3.328	0.108
Fe ₂	3.467	0.1086	0.33565	0.016	0.267	3.483	-0.001	0.013	0.095	0.015	0.280	3.578	0.106
Fe ₃	0.1886	3.2625	0.54924	0.014	0.286	3.305	0.010	-0.015	0.072	0.024	0.271	3.377	0.077
Fe ₄	2.8860	2.7655	0.00017	0.021	0.253	3.303	0.026	-0.001	0.116	0.047	0.252	3.419	0.081
Fe ₅	1.4667	1.7956	2.18009	-0.006	0.356	3.293	0.016	-0.008	0.027	0.010	0.348	3.320	0.247
Pt ₆	1.3871	-0.6172	1.24252	0.006	0.084	0.790	0.000	0.043	0.224	0.006	0.127	1.014	-0.124
Pt ₇	-0.834	1.1463	1.16511	0.003	0.048	0.601	0.023	0.006	0.208	0.026	0.054	0.809	-0.178
Pt ₈	4.0848	1.7874	1.89958	-0.002	0.054	0.757	-0.033	0.027	0.226	-0.035	0.081	0.983	-0.054
Pt ₉	2.0485	4.3625	1.62341	0.006	0.057	0.611	0.0190	-0.014	0.210	0.025	0.043	0.821	-0.067
Pt ₁₀	2.7900	3.0784	3.83129	-0.018	0.039	0.256	-0.032	0.007	0.204	-0.050	0.046	0.460	-0.192
Total				0.005	1.654	19.660	-0.007	0.038	1.449	-0.002	1.692	21.109	0.000

average spin magnetic moments of Fe is larger than Pt spin moment, and the effect of SOI is more important for Pt atoms, while the orbital moment of Pt atoms is larger than Fe moments (see Fig. 4). In another way, we have studied the clusters of pure iron up to ten atoms, in order to compare the spin and orbital magnetic moments of Fe atoms to those obtained in $(\text{FePt})_n$ clusters (see Fig. 2). The average spin magnetic moment of Fe atoms in $(\text{FePt})_n$ clusters is generally larger than in pure iron clusters, except in the case of $(\text{FePt})_2$, which can be explained by the strong Fe–Fe coupling due to the small Fe–Fe bond length calculated in $(\text{FePt})_2$ (2.26 Å) and less than that is obtained for pure iron (2.41 Å). The average orbital magnetic moment of Fe atoms in FePt clusters is larger than that observed in pure iron, the difference is small and shrinks with cluster size due to chemical bonding. It is clear that the enhancement of the orbital magnetic moment of Fe atoms in FePt clusters is coming from the platinum atoms.

In the appendices, we report the positions, moments and charges for each of the studied structures. The atomic spin moments vectors are shown in Fig. A1. All the data reported in the appendices are given when SOI is included. We have found that generally, states with collinear spin moments are energetically favored, although small deviations from the collinear direction are noticeable for various isomers, except in $(\text{FePt})_2$ where a large deviation between spin and orbital magnetic moments is found. We can see clearly in all the tables that charge transfer takes place from the 3d orbitals of Fe to the 5d orbitals of Pt atoms (see A.1).

3.3. Magnetic anisotropy energy in the dimers

In this section, we have studied the magnetocrystalline anisotropy energy (MAE) which is defined in classical terms as a dependence of energy on magnetization direction. There is an easy direction of magnetization corresponding to the ground state and a hard direction. The MAE determines the stability of magnetization direction. Extensive studies have highlighted the MAE dependence on crystal symmetry and atomic composition [17,18]. Bruno [16] has shown theoretically that under certain assumption, the anisotropy of the spin–orbit energy is directly related to the anisotropy of the orbital moment and the orbital moment is larger along the easy direction. In our work, the MAE is obtained from the difference between the total energy at the equilibrium distance corresponding to the magnetization direction along the dimer axis and perpendicular to it. All results are shown in Fig. 5 for the dimers Fe_2 , Co_2 , Pt_2 , FePt and CoPt . First, we note that the MAE and orbital moments per Fe atom in Fe_2 are relatively small compared to those obtained in the pure Co_2 and Pt_2 ; it is about 0.5 meV for Fe_2 , 23 meV for Co_2 and 75 meV for Pt_2 . This result is in good agreement with Bruno model and previous calculations. Second, the orbital magnetic moment of Fe increases when alloys with Pt and a slight enhancement of MAE of FePt is observed. In all dimers, the ground states (easy axis) corresponds to the high spin along the dimer axis. Finally, we can conclude that the evolution of MAE is a function of the orbital moment anisotropy, spin moment and spin–orbit constant ζ (see Section 3.2).

4. Conclusion

In this work we have studied the magnetic behavior of Fe_{2n} and $(\text{FePt})_n$ clusters ($n \leq 5$). We have shown that the total magnetic moment of $(\text{FePt})_n$ clusters increases linearly with cluster size, while the spin moment per Fe–Pt unit remains constant at $4.0\mu_B$. The binding energy by Fe–Pt unit and the average Fe–Pt bond length increase slightly with cluster size. In every case, we observe an enhancement of both atomic magnetic moment as compared to the bulk values. When SOI is included, the binding energy increases while the magnetic moment per Fe atom and Pt atom decreases. The main result is that the average orbital moment of Fe atoms in $(\text{FePt})_n$ clusters is bigger than that found in pure iron clusters. In another way, the orbital moment of Fe increases when alloyed with Pt. Finally, the orbital magnetic moment is enhanced when Co atoms are alloyed with Pt. A high magnetic anisotropy energy is found for CoPt dimer compared to FePt . We finally note the correlation between a high magnetic anisotropy energy and big orbital moments.

Acknowledgments

We acknowledge M. Kamel Louzazna (Department of Physics, Bejaia University, Algeria) for all his help and the support. JF and LFS acknowledge financial support from the Spanish MEC Project FIS2006-12117.

Appendix A

A.1. Physical properties of the clusters reported in Fig. A1

The atomic spin moments vectors are shown in Fig. A1. The same units are used in Table A1.

References

- [1] S. Kazuhisa, H.H. Yoshihiko, J. Magn. Magn. Mater. 272–276 (2004) 1497.
- [2] Y. Tamada, et al., J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 2381.
- [3] Y.T. Xing, et al., J. Magn. Magn. Mater. 313 (2007) 192.
- [4] L. Xiao, W. Lichang, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 8605.
- [5] S.H. Yang, et al., J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) L39.
- [6] G. Rollmann, P. Entel, S. Sahoo, Comput. Mater. Sci. 35 (2006) 275.
- [7] L. Fernandez-Seivane, J. Ferrer, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 183401.
- [8] H. Ebert, et al., Comput. Mater. Sci. 35 (2006) 279.
- [9] X.G. Gong, Q.Q. Zheng, J. Phys.: Condens. Matter. 7 (1995) 2421.
- [10] R.-J. Feng, et al., J. Magn. Magn. Mater. 308 (2007) 131.
- [11] J.M. Soler, et al., J. Phys.: Condens. Matter. 14 (2002) 2745.
- [12] E. Artacho, et al., J. Phys.: Condens. Matter. 20 (2008) 064208.
- [13] J.L. Martins, N. Troullier, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [14] L. Fernandez-Seivane, M.A. Oliveira, S. Sanvito, J. Ferrer, J. Phys.: Condens. Mater. 18 (2006) 7999.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [16] P. Bruno, Phys. Rev. B 39 (1) (1989).
- [17] T.O. Strandberg, C.M. Canali, A.H. MacDonald, Phys. Rev. B 77 (2008) 174416.
- [18] D. Fritsch, K. Koepf, M. Richter, H. Eschrig, J. Comput. Chem. 29 (2008) 2210.
- [19] A.R. Mackintosh, O.K. Andersen, in: M. Springford (Ed.), *Electrons at the Fermi Surface*, Cambridge University Press, Cambridge, 1980, p. 149.

CALCUL PAR LA METHODE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE DES STRUCTURES ELECTRONIQUES DES NANOSTRUCTURES D'ALLIAGES RELAXÉES

الملخص

في هذه الرسالة تطرقنا إلى دراسة الخصائص المغناطيسية و الهندسية للجزيئات الصغيرة المركبة من الحديد و البلاتين و جزيئات الحديد. الدراسة تمت باستخدام النظرية الوظيفية للكثافة الالكترونية. أعطينا اهتماما خاصا لتأثير السبين والمدار في الخصائص الهندسية و استقرار الجزيئات المدروسة و كذلك تأثيرها على العزم المغناطيسي. لقد وجدنا أن العزم المغناطيسي على استقامة واحدة و هناك بعض الميالات الصغيرة عندما نأخذ بعين الاعتبار تأثير السبين و المدار. عزم السبين المغناطيسي طاقة الاستقرار يزداد مع زيادة حجم الجزيئات (عدد الذرات) و يبقى العزم المغناطيسي مستقرا لوحدة حديد-بلاتين. عزم السبين المغناطيسي لدرجات البلاتين يزداد بكمية ضئيلة نسبيا مع حجم الجزيئات. العزم المداري للحديد يزداد في جزيئات الحديد و البلاتين مقارنة للذي وجد في المادة الصلبة و كذلك بالنسبة لجزيئات الحديد و تعتبر من أهم النتائج التي توصلنا إليها في هذه المذكرة. في المرحلة الثانية من المذكرة تطرقنا إلى تباين الطاقة المغناطيسية بالنسبة للجزيئات الثنائية و يتعلق الأمر ب الحديد الكوبالت النيكل الروديوم و البلاتين. عامة النتائج المتحصل عليها موافقة لنموذج برينو المعروف و استنتجنا أن تباين الطاقة المغناطيسية طاقة الاستقرار يزداد بزيادة ثابت السبين و المدار و ضعيفة عزم السبين و تباين السبين و المدار **الكلمات المفتاحية:** العزم المغناطيسي- تباين الطاقة المغناطيسية- طاقة الاستقرار- جزيئات حديد-بلاتين

Résumé

Les propriétés magnétiques ainsi que les structures géométriques des clusters $(FePt)_n$ ont été réalisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Une attention spéciale est accordée à l'influence de l'interaction spin-orbit sur les géométries, énergies de cohésion et moment magnétiques. Nous avons trouvé que pour les clusters de $(FePt)_n$, les structures les plus stables obtenues montrent un comportement magnétique colinéaire avec certaines déviations de la direction colinéaire lorsque l'interaction spin-orbit est incluse. Le moment de spin et l'énergie de cohésion augmentent avec l'augmentation de la taille du cluster et le moment de spin par unité Fe-Pt demeure constant. Le moment magnétique par atome de platine augmente légèrement avec la taille. Les moments de spin et orbital par atome de fer croît lorsqu'il est lié avec le platine et il est plus grand que celui calculé pour les clusters de fer pures et diminuent avec la taille.

La 2^e partie est consacrée à l'évaluation de l'énergie d'anisotropie magnétique des clusters biatomiques de différents métaux de transition à savoir, Fe_2 , Co_2 , Ni_2 , Ru_2 , Rh_2 et Pt_2 . Dans tous les clusters étudiés dans cette partie, les résultats sont généralement en parfaite corrélation avec des résultats reportés par d'autres codes et aussi par rapport à l'expérimentale. Nous avons constaté que l'énergie d'anisotropie magnétique est fonction de 4 paramètres qui sont, la constante spin-orbit, l'état du spin et son anisotropie et l'anisotropie du moment orbital.

Mots clés : Moment magnétique- Energie d'anisotropie magnétique- Energie de cohésion- clusters (Fe-Pt)

Abstract

Structures and magnetic properties of $(FePt)_n$ clusters (with $n \leq 5$) have been studied within density functional theory (DFT). Specific attention has been paid to the influence of the spin-orbit interaction on the geometry, binding energy and magnetic moments. It is found that for $(FePt)_n$ clusters, the ground states usually display collinear magnetic behavior, although small deviations from the collinear direction are noticeable when the spin-orbit interaction (SOI) is included. The spin magnetic moment and the binding energy increase with the size of the cluster, although the spin magnetic moment per $(FePt)$ unit remains unaltered. The spin magnetic moment of the Pt atoms slightly increases with the cluster size. The orbital and spin magnetic moments of Fe atoms increases when Fe is alloyed to Pt atoms, larger than that is obtained in pure iron clusters and shrinks with cluster size. For the dimers studied, a large magnetic anisotropy energy(MAE) is observed for Pt_2 , Co_2 and $CoPt$ with a large orbital magnetic moment in the ground state(easy axis). In other way, we note the dependence of MAE on the orbital magnetic anisotropy. In contrast for Fe_2 and $FePt$, the MAE is relatively small.

Key-Words : Magnetic moment- Magnetic anisotropy energy- Binding energie- (Fe-Pt) clusters.