

Étude théorique de la dynamique de charge et de spin de structures électroniques confinées

Emmanuel Maurat

Thèse soutenue publiquement le 9 juillet 2009

Membres du Jury :

Rapporteur interne : **Jean-Yves Bigot**
Directeur de recherche, IPCMS, Strasbourg

Rapporteur externe : **Eric Cormier**
Maître de conférence, CELIA, Bordeaux

Rapporteur externe : **Christophe Meier**
Professeur, IRSAMC Toulouse

Directeur de thèse : **Paul-Antoine Hervieux**
Professeur UDS, IPCMS, Strasbourg

Examineur : **Eric Giglio**
Chargé de recherche, GANIL, Caen

« Méfiez-vous de celui qui vient mettre de l'ordre. » - Diderot

Remerciements

Il y a toujours ceux qui avant toute chose vont lire les remerciements d'une thèse pour savoir qui est l'individu qui se cache derrière une recherche parfois un peu austère. Ceux-là vont être déçu, je me contenterai de déverser mes plates gratitudes dans le style le plus conventionnel qui soit. En toute modestie, je commencerai donc par me remercier. En effet, j'ai pleinement conscience, comme ceux qui me connaissent, que me côtoyer au jour le jour est souvent un acte de bravoure (qui a dit charité?). Or, plus que tout autre, j'ai eu la lourde tâche de me supporter depuis tant d'années sans discontinuer. Oh! Bien sûr, je pourrais avoir de nombreuses raisons de m'être rancunier! Mais après tout, le temps n'est pas au reproches. Alors merci à moi, t'aurais pu faire mieux... pire aussi.

Bien évidemment, on ne saurait concevoir une page de remerciement sans mentionner son jury de thèse. Je remercie ces personnes qui ont bien voulu se pencher et prendre le temps de lire et de juger les travaux ici présentés. Après tout, nous ne nous connaissons pas, ou peu, et ce n'est pas une activité rémunérée (à ma connaissance). Deux excellentes raisons pour les gratifier de ma reconnaissance. Merci à Jean-Yves Bigot, Eric Cormier, Christophe Meier et Eric Giglio¹ pour leur expertise scientifique.

Merci à Benoit Gervais pour m'avoir accueilli et fait profiter de l'étendu de ses connaissances flegmatiquement impressionnantes, voir modestement déconcertantes.

Comment pourrais-je passer sous silence tout ce que je dois à cet autre moi (ou presque) qui a vécu au jour le jour les avancées, les temps morts, les excitations, et les espoirs de cette thèse? Paul-Antoine Hervieux, communément surnommé Darius². Cher Paul-Antoine, comment as-tu fait pour survivre? Ah! le dosage subtil entre le dirigisme et le laxisme tout en prenant en compte (aussi) les limitations intellectuelles du sujet que l'on supervise. Un grand bravo aussi pour l'adaptation car s'il suffisait au début de me pousser pour que je roule, je dois bien avouer qu'il a fallu me porter sur les 100 derniers mètres. Il faut dire aussi que je commençais à trouver mon pantalon à marcher sur les genoux. Alors un gros gros merci à toi sans qui (quasi) rien n'aurait été possible... évidence qu'il est bon de rappeler.

Ensuite, évidemment, je remercie mes parents qui ont toujours répondu présent. Ils ont eu le mérite de me mettre au monde (surtout ma mère d'ailleurs), ce qui n'est pas rien... mais plus encore de m'éduquer, ce qui fut carrément héroïque. Merci papa, merci maman, pour tout³ je vous fais d'énoooooooooormes bisous.

Ensuite, il y a toi. Toi qui te reconnaitras. J'ai toujours à l'esprit cette citation de Stephane Haffner lorsque tu viens peupler mes songes : « Il existe généralement autour de la vingtième année, un moment dans la vie où l'amour et le choix qu'on en fait exerce sur le destin et sur le caractère une influence plus grande. Alors dans la femme que l'on aime, on aime plus que cette femme : tout un aspect du monde, toute une conception de l'existence, un idéal si l'on veut - mais un idéal qui s'est fait chair, un idéal vivant. Le privilège du garçon de 20 ans - et encore de certains seulement - c'est d'aimer dans une femme ce que l'on ressentira plus tard comme son étoile. »

Enfin, je tiens à saluer tous mes amis, ou plutôt ceux qui restent, sans qui rien n'aurait été possible (enfin ça

1. Un spécial merci qui n'est pas à la mesure de ce que je lui dois, mais inversement proportionnel, à Eric Giglio. J'ai pu apprécier les compétences étendues d'Eric à Caen ou nos discussions ont toujours été extrêmement enrichissantes, quelques soient les sujets abordés d'ailleurs. Je suis bien embêté de ne pas t'avoir contacté plus souvent mon cher Eric. C'est un défaut que j'ai avec tout le monde... Merci pour ton aide, ton amitié, tes encouragements, ta qualité intellectuelle et morale. Je garde un souvenir véritablement enthousiaste des séances où nous avons travaillé ensemble. J'espère que nous aurons encore de nombreuses fois l'occasion d'aller boire une bière... D'ailleurs si je te devais te payer en bière tout ce que je te dois (au sens large du terme) il me faudrait vider la moitié des brasseries de Strasbourg.

2. Cher lecteur, vous aurez l'obligeance de garder pour vous ce petit secret.

3. Je vais pas faire la liste.

dépend desquels). Lucie⁴, Gaël⁵, Maryse⁶, Anne France⁷, Benoit⁸, Claire⁹, Fanny¹⁰, Gaëlle¹¹, Isabelle¹², JB¹³, JC¹⁴, Julie¹⁵, Herrade¹⁶, Katerina¹⁷, Irene¹⁸, Ibrahim¹⁹, Kayo²⁰, Laetitia²¹, Sylvain²², Martin²³, Marie Laure²⁴, Piotr et Marcelina²⁵, et la polish team²⁶, Shab(nam)²⁷, Stéphane²⁸, Saiwan²⁹, Thomas³⁰, Vincent³¹, Vina³², Virginie³³, Yannick³⁴, Yacek³⁵ et les Nico's³⁶ et Morgan³⁷... et même mes potes du Bilderberg³⁸. Désolé pour les autres, je sais que je me mordrais les doigts en voyant que j'ai oublié du monde... mais je suis à la bourre et j'ai pas préparé ma liste.

-
4. Ballades & excursions tour operator... petits patapon, coucou à Laurent !
 5. Camping sauvage l'hiver en Sicile bis ?
 6. fidèle parmi les fidèles
 7. scientific music movie maker
 8. C'est la merguez partie, tant qu'y'a d'la braise c'est pas fini
 9. Special creasy girl
 10. Brno or not Brno ?
 11. la bonne conscience bancaire
 12. aaaah, Purcell ;)
 13. sans opinion ;)
 14. Bicker émérite
 15. Parce que t'as dit que tu venais si je t'invitais, menteuse !
 16. cheinese maitle
 17. nanokafka
 18. El sol de Jerez, el ojo escrutador de la camera, el sabor de feliz y el olor de viaje
 19. African power
 20. Japanese mother
 21. Paris salsa - Goreme - Bruxelles - ...
 22. Ouuuuuuuuuuuiais ça trip
 23. arrête la petite mon cher François DansleFion
 24. Arrola l'autre pays normand
 25. Tcheche!!!!!! See you on the Everest and thanks you for the really really good time spend walking in the forest
 26. Rafale!!!!!! Majena!!!!
 27. yek do sé shotor didi nadi
 28. Piponique & Compagny Inc.
 29. je passe, juste le temps de prendre un sac
 30. The globe trotter
 31. On the road man ! On the road !
 32. artiste peintre, philosophe devant l'éternel
 33. THE (très gentille) blonde gros bisous !
 34. l'imposition toulousaine
 35. △
 36. Emeritus Prof. & Alcoholic associates. Spécial merci pour l'option avec ambiance et pour le reste, c'était vraiment cool, chapeau
 37. Le Jocker ;)
 38. petit coucou à H.K. Z.B. et D.R.

Table des matières

Summary	v
Résumé	ix
Introduction	1
1 Etude statique en température	5
1.1 Introduction	5
1.2 Fondements théoriques	5
1.2.1 Approximation du champ moyen	5
1.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) - Approximation de la densité locale (LDA)	6
1.2.3 Théorie de la réponse linéaire	8
1.2.4 Longueur d'écrantage	8
1.2.4.1 Modèle de Thomas-Fermi (TF)	8
1.2.4.2 Au delà de TF, l'exemple du modèle de Lindhard	9
1.3 Température Finie	10
1.3.1 Densité et grand potentiel	10
1.3.2 Equations Kohn-Sham à température finie	11
1.3.3 Jellium	13
1.4 Premiers résultats - courbes d'aimantation	14
1.4.1 Remarque sur l'aimantation	17
1.5 Physique statistique et propriétés thermodynamiques	18
1.6 L'Auto-interaction	21
1.7 L'échange à température finie	23
1.8 Autres résultats	24
1.8.1 Précision du calcul	24
1.8.2 Effet de la charge	25
1.8.3 Effet de la taille	25
1.8.4 Effet de la densité de spin	25
1.8.5 Effets combinés de la taille et du nombre de spins non appariés	25
1.8.6 Evolution de la densité de spin en fonction de la température	27
1.8.7 Effet d'une perturbation du fond ionique	28
1.9 Conclusions	29
2 Réponse linéaire	31
2.1 TDLDA à température finie	31
2.1.1 Etat fondamental	33
2.1.2 Etats excités	34
2.1.3 Application à la spectroscopie femtoseconde	36
2.1.4 Systèmes à couches électroniques fermées	37
2.1.5 C ₆₀	39

2.2	TDSLDA à température finie	44
2.2.1	Formalisme TDSLDA	44
2.2.2	Excitation des charges	46
2.2.3	Excitation des charges et des spins	47
2.2.4	Résultats	47
2.3	Conclusions	49
3	Etude dynamique - influence du couplage spin-orbite	51
3.1	Introduction	51
3.1.1	Echelles de temps	52
3.1.2	La désaimantation ultrarapide	54
3.1.3	Description statistique du processus de désaimantation ultra rapide	55
3.2	Théorie	57
3.2.1	Interaction laser-matière	57
3.2.2	Couplage des moments angulaires	59
3.2.3	Règles de sélection dans l'approximation dipolaire	59
3.2.4	Une histoire de moments angulaires	60
3.2.5	TDDFT	64
3.2.6	Equations de la TDDFT	65
3.2.7	Opérateurs fractionnés	66
3.2.8	Terme de couplage spin-orbite	67
3.2.9	Le couplage spin-orbite dans la TDDFT	69
3.2.10	Mise en oeuvre - 1 - la grille	70
3.2.11	Mise en oeuvre - 2 - la représentation	70
3.2.12	Observables	71
3.2.13	Pseudo-potentiel	72
3.3	Résultats	73
3.3.1	Agrégats d'argent	74
3.3.1.1	Etat fondamental	75
3.3.1.2	Dynamique	75
3.3.1.3	Rôle des règles de sélection	78
3.3.1.4	Effet de la durée de l'impulsion	81
3.3.1.5	Effet de la taille du système	82
3.3.1.6	Effet de la constante de couplage spin-orbite	83
3.3.2	Atome de rhénium	85
3.3.2.1	Etat fondamental	85
3.3.2.2	Dynamique	86
3.3.3	Puits harmonique	92
3.4	Collisions	93
3.5	Conclusions	95
	Conclusion	97
	Annexe	101
A.1	Modèle deux températures	101
A.1.1	C ₆₀	102
A.1.2	Na ₂₇ et Ag ₂₇	102
A.2	Calcul du potentiel chimique	103
A.3	Relation entre densité et Grand potentiel	104
A.4	Ecrantage par les électrons 3d	105
A.4.1	Potentiel Jellium	105
A.4.2	Potentiel d'Hartree	107

A.5	Magnétisme et Modèle de Weiss	108
A.5.1	paramagnétisme	108
A.5.2	ferromagnétisme	110
A.6	Modèle de Stoner	111
A.7	Origine du terme de couplage de spin-orbite	112
A.8	Méthode pseudo-spectrale de Gauss-Lobatto	114
A.9	Pseudo-potential - coefficients	117
A.10	Equations pour le calcul des éléments de matrice angulaire d'une transition dipolaire	118
A.11	Collisions électron-électron en TDDFT	118
A.11.1	Les approches précédentes	118
A.11.2	Notre approche	120
A.11.3	Les Lois de conservation et le transfert d'impulsion	121
A.11.3.1	Conservation de l'impulsion	121
A.11.3.2	Conservation de l'énergie	122
A.11.3.3	Conservation de la projection du moment angulaire orbital	122
A.11.3.4	Conservation de l^2	123
A.11.4	Calcul de la probabilité de collision	124
A.11.4.1	Calcul du terme direct D	124
A.11.4.2	Calcul du terme anti-symétrique A	125
A.11.4.3	Probabilité P_{12}	125
A.11.5	Le blocage de Pauli	125
A.11.6	Algorithme	126
A.12	Unités Atomiques	155
Bibliographie		183
Table des figures		193
Liste des tableaux		197

Summary

Discovered in 1996 by the team led by J. Y. Bigot [126], the ultrafast demagnetization - significant variation of the magnetization of a magnetic system usually induced by ultrashort laser pulses (in the field of femtosecond) - opened the way to the world of femto-magnetism. One of the main purposes of this thesis is to try to understand precisely the microscopic mechanisms underlying this phenomenon. Indeed, to date, in the physicist's community who study the ultrafast phenomena related to magnetism, there is no consensus on the origin of this demagnetization.

Following the pioneering work carried out on nickel thin films [126], similar experimental studies have shown that the ultrafast demagnetization phenomenon can be observed on other systems, including nanoparticles of Cobalt [127]. In light of current developments in the nano world, we focused on nanoscale systems such as metallic nanoparticles that, depending on their size, could present a spin magnetism.

All the studies we conducted are based on a strong assumption which is that the demagnetization is a purely electronic process that does not involve the lattice. One argument in favor of this hypothesis is the fact that in experimental time scales (a few tens of femtoseconds) the ionic degrees of freedom can be considered as "frozen". This is mainly due to the inertia of ions which is much larger compared to electrons. Thus the electron and ion dynamics can be decoupled.

The process of ultra-fast demagnetization can be described in several stages. Firstly, through the light-matter interaction, the electrons are strongly excited due to the the laser field (usually called pump laser). This non-equilibrium phase corresponds to an highly non-linear electronic dynamic which is difficult to model. On a time scale of the order of tens to hundreds of femtoseconds, the electron population is thermalized via electron-electron collisions and can reach temperatures of several hundred degrees. However, during these ultrafast time scales, the electronic distribution is not in thermodynamic equilibrium with the ions. Indeed, the relaxation with the network occurs in a few picoseconds through electron-phonon coupling. The energy exchange between electrons and ions can then be described by the two temperature model, where the electron and ion temperatures depend on time.

In this first approach, the dynamic aspects are modeled using concepts of statisti-

cal mechanics at the thermodynamic equilibrium. By using the Local Spin Density Functional Theory (LSDA-DFT) at finite temperature and within the grand canonical ensemble, we have studied the magnetic properties of small metal particles with open-shell structures made up of elements which are not magnetic in the bulk (like the noble metals Ag, Au or Pt). As for ferromagnetic bulk materials, these nano objects present a ferromagnetic-paramagnetic second order phase transition at a critical temperature which depends heavily on their size and on the electronic correlations. We have shown that the magnetic susceptibility obeys the Curie-Weiss law. This result is due to the finite size of the system implying a discrete spectrum of electronic levels and is consistent with recent measurements on aggregates of platinum sorted by mass [109]. Thus, when the electron temperature increases sharply, the magnetization decreases. Then, through the electron-phonon coupling the thermal energy is distributed over the lattice, which in turn decreases the electron temperature and allows the resurgence of the magnetization. This analysis is supported by some experimental results as the fact that the demagnetization is more or less pronounced according to the Curie temperature of the material [130]. Thanks to the linear response theory for LSDA-DFT that we developed, we were also able to find the features of a such demagnetization on optical spectrums.

However, this model is only qualitative. Indeed, the mechanisms that are causing the phenomenon of demagnetization are hidden by the statistical treatment of the problem. The spin magnetic moment (which, for metals, is essential to the magnetization of the system) may be redistributed on the orbital moment via spin-orbit coupling. The latter is of relativistic origin and must be added to the non-relativistic Hamiltonian describing the usual light-matter interaction. A few years ago, this hypothesis had already been discussed by G. P. Zhang and W. Hübner [149] to explain the demagnetization in ferromagnetic films. However, it was later refuted by B. Koopmans [131]; the parameters used in [149] are not compatible with those used in experiments.

First, in order to make us our own ideas on the subject and second, to extend to finite systems the studies conducted for the bulk, we have investigated the effect of spin-orbit coupling on the spin dynamics in nanoparticles. To this end, still using the jellium model (assuming a purely electronic process), we chose the TDDFT approach (Time Dependent Density Functional Theory) which has been completed by the introduction of the spin-orbit coupling term. We have thus observed that the spin-orbit coupling is a good mechanism for demagnetization, but it is not sufficient to explain the experimental observations. Indeed, as confirmed by a recent publication [?], the quantity of orbital angular momentum is not a good reservoir to absorb the amount of spin angular momentum coming from the demagnetization. However, if the mechanism induced by the spin-orbit coupling is not sufficient to explain the full demagnetization, it is necessary as explained in the last part. In addition, we were able to highlight the important role played by the polarization of the laser

pulse in the demagnetization process. This last aspect has been recently confirmed experimentally [138].

In the very last part of the manuscript, we propose a microscopic mechanism allowing to go beyond mean field which involves jointly the electron-electron collisions, the spin-orbit coupling and the conservation of total angular momentum. A diagram of the algorithmic model is proposed to allow its implementation in a standard TDDFT approach. Indeed, we believe that a redistribution of angular momentum induced by electron collisions must play a crucial role in the demagnetization phenomenon and all the more so that (i) the electronic temperatures, because of the interaction with the laser, are very high, and (ii) the highly nonlinear processes of electron collisions.

Résumé

Découverte en 1996 par l'équipe menée par J. Y. Bigot [126], la désaimantation ultra-rapide - variation importante de l'aimantation d'un système magnétique généralement induit par des impulsions laser ultracourtes (dans le domaine de la femtoseconde) - a ouvert la voie au monde du femtomagnétisme. L'un des buts principaux de ce travail de thèse est d'essayer de comprendre précisément les mécanismes microscopiques sous-jacents à ce phénomène. En effet, à ce jour, dans la communauté des physiciens qui étudient les phénomènes ultrarapides en relation avec le magnétisme, il n'existe pas de consensus sur l'origine de la désaimantation.

A la suite de ce travail pionnier réalisé sur des films minces de nickel [126], des études expérimentales similaires ont montré que le phénomène de désaimantation ultrarapide peut être observé sur d'autres systèmes, notamment des nanoparticules de Cobalt [127]. Au vu des développements actuels dans le monde nano, nous nous sommes concentrés sur des systèmes de tailles nanométriques comme par exemple des nanoparticules métalliques qui peuvent présenter, selon leurs tailles, un magnétisme de spin.

Toutes les études que nous avons effectuées sont basées sur une hypothèse forte qui consiste à dire que la désaimantation est un processus purement électronique qui ne fait pas intervenir le réseau cristallin. Un premier argument en faveur de cette hypothèse est le fait qu'aux échelles de temps expérimentales (quelques dizaines de femtosecondes) on peut considérer les degrés de liberté ioniques comme "gelés". Ceci est principalement dû à l'inertie des ions qui est beaucoup plus grande en comparaison de celle des électrons. Ainsi les dynamiques électronique et ionique peuvent être découplées.

Le processus de désaimantation ultra-rapide peut être décrit en plusieurs étapes. Tout d'abord, via l'interaction lumière-matière le laser (en général le laser dit de pompe) amène les électrons dans des états électroniques très excités. Cette phase hors équilibre correspond à une dynamique électronique fortement non linéaire qu'il est difficile à modéliser. Sur une échelle de temps de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de femtosecondes la population électronique va se thermaliser par le biais des collisions électrons-électrons permettant d'atteindre des températures de plusieurs centaines de degrés. Cependant, à ces échelles de temps ultrarapides

la distribution électronique n'est pas à l'équilibre thermodynamique avec les ions, la relaxation avec le réseau s'opérant en quelques picosecondes grâce au couplage électron-phonon. L'échange d'énergie entre électrons et ions peut alors être décrit par un modèle à deux températures dans lequel les températures électronique et ionique dépendent du temps.

Dans cette première approche, les aspects dynamiques sont donc modélisés en utilisant des concepts de mécanique statistique à l'équilibre thermodynamique. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle locale de la densité de spin (DFT-LSDA) à température finie et de l'ensemble grand canonique [43], nous avons étudié les propriétés magnétiques de petites particules métalliques à couches ouvertes constituées d'éléments qui, dans la matière infinie, ne sont pas magnétiques (comme les métaux nobles Ag, Au ou le Pt). Comme pour les matériaux ferromagnétiques massifs, ces nano objets subissent une transition de phase ferromagnétique-paramagnétique du second ordre à une température critique qui dépend fortement des corrélations électroniques et de la taille des nanoparticules. Nous avons montré que la susceptibilité magnétique obéit à la loi de Curie-Weiss. Ce résultat est du à la taille finie du système qui possède un spectre discret de niveaux électroniques et est en accord avec des mesures récentes effectuées sur des agrégats de platine triés en masse [109]. Ainsi, quand la température électronique augmente brutalement, l'aimantation diminue. Puis, grâce au couplage électron-phonon l'énergie thermique est redistribuée sur le réseau, faisant à son tour diminuer la température électronique et permettant ainsi la réapparition de l'aimantation. Cette analyse est conforté par quelques résultats expérimentaux tel que le fait que la désaimantation est plus ou moins prononcée en fonction de la température de Curie du matériau [130]. Après avoir développé la théorie de la réponse linéaire appliquée à la LSDA-DFT, nous mettons en évidence la signature d'une transition de phase ferromagnétique-paramagnétique sur les spectres optiques de nanoparticules.

Toutefois, ce modèle n'est que qualitatif. En effet, les mécanismes qui sont à l'origine du phénomène de désaimantation sont cachés par le traitement statistique du problème. Le moment magnétique de spin (qui, pour les métaux, constitue l'essentiel de l'aimantation du système) peut-être redistribué sur le moment orbital par le biais du couplage spin-orbite. Ce dernier est d'origine relativiste et doit être rajouté au Hamiltonien non-relativiste usuel décrivant l'interaction lumière-matière. Il y a quelques années, cette hypothèse avait déjà été évoquée par G. P. Zhang et W. Hübner [149] pour expliquer la désaimantation dans des films ferromagnétiques. Cependant, elle fut réfutée plus tard par B. Koopmans [131]; les paramètres utilisés dans [149] ne sont pas compatibles avec ceux utilisés dans les expériences.

Dans le but de nous faire notre propre idée sur la question d'une part, et d'autre part, afin d'étendre aux systèmes finis les études précédentes effectuées dans le massif, nous avons étudié l'effet du couplage spin-orbite sur la dynamique de spin dans

des nanoparticules. A cette fin, toujours en se plaçant dans le cadre du modèle du jellium (hypothèse purement électronique), nous avons privilégié une approche du type TDDFT (Time Dependent Density Functionnal Theory) que nous avons complété par l'introduction du terme de couplage spin-orbite. Nous avons pu ainsi observer que le couplage spin-orbite est un bon mécanisme pour la désaimantation, mais qu'il n'est pas suffisant pour pouvoir expliquer les observations expérimentales. En effet, comme le confirme une publication récente [?], la quantité de moment angulaire orbital n'est pas un bon réservoir pour absorber la quantité de moment angulaire de spin issue de la désaimantation. Néanmoins, s'il n'est pas suffisant pour expliquer la désaimantation, le mécanisme de spin-orbite est nécessaire comme nous l'expliquons dans la dernière partie. En outre, nous avons pu mettre en évidence le rôle important joué par la polarisation du pulse laser dans le processus de désaimantation. Ce dernier aspect a été très récemment confirmé expérimentalement [138].

Dans la dernière partie du manuscrit, nous proposons un mécanisme microscopique permettant d'aller au-delà du champ moyen et qui fait intervenir conjointement les collisions électrons-électrons, le couplage spin-orbite ainsi que la conservation du moment angulaire total. Un schéma algorithmique du modèle est proposé afin de permettre son implémentation dans une approche de type TDDFT. Nous pensons en effet, qu'une redistribution du moment angulaire induite par des collisions électroniques doit jouer un rôle crucial dans le phénomène de désaimantation et ceci d'autant plus que, (i) les températures électroniques atteintes lors de l'interaction avec le laser sont hautes et, (ii) le caractère fortement non linéaire des processus de collisions électroniques.

Introduction

«When an ultrafast laser impinges a magnetic material, it excites charges and then, via spin-orbit-coupling, spin. This holds great promise for the future magnetic storage. However, the coupling of the two dynamics is far from clear, which hampers the experimental effort in femtosecond magnetism. Since not every excitation induces the same spin excitation, a clear understanding of the correlation between charge and spin is crucial.» T. Hartenstein *et al.* in Journal of Applied Physics (2009) [159]. Que de chemin parcouru depuis la publication fondatrice du femtomagnétisme en 1996 ! Celle-ci prophétisait déjà dans sa conclusion des horizons prometteurs : «The present study is important for the fundamental understanding of the dynamics of electron-spin interactions. In addition, it is a major step towards the determination of the limitations of dynamical magneto-optical materials since it indicates that a subpicosecond demagnetization may occur in appropriately designed devices.» [126] Voilà l'objectif principal de ce travail de thèse énoncé : comprendre la physique de ce nouveau phénomène qu'est la désaimantation ultrarapide.

Le premier point à avoir à l'esprit est le caractère révolutionnaire de la désaimantation ultra-rapide. En effet, jusqu'alors les variations observées de l'aimantation d'une structure magnétique intervenaient au mieux en quelques centaines de picosecondes [141]. Les disques durs informatiques actuels stockent l'information en quelques dixièmes ou centièmes de millisecondes ($\sim 10^{-4}$ s) via des sondes qui viennent retourner le champ magnétique des plots de stockage. L'enjeu est donc de taille : faire de même mais sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de femtoseconde. Le deuxième point à noter est le caractère universel du phénomène. En effet, il fut observé sur des nanoparticules de Cobalt [127], des nanocristaux d'oxyde de Fer [143], des puits quantiques de semi-conducteurs [124, 125], des films métalliques minces [126, 134, 142], etc. La démagnétisation ne se restreint pas non plus à des expériences impliquant des champs lasers puisqu'elle a été aussi observée dans le cadre d'une expérience de bombardement d'un échantillon de Gadolinium par des ions Magnésium [146]. Il n'y a donc pas *a priori* de limitations techniques sur la composition ou même la forme de l'objet étudié pour peu que celui-ci présente une aimantation spontanée.

Comme c'est souvent le cas dans le monde de la recherche, les moyens mis en oeuvre sont liés à la conception préalable que nous avons du phénomène étudié. Les résultats viennent ensuite valider ou contredire l'idée qui avait été le moteur de cette

recherche. Dans notre cas, nous avons toujours eu le sentiment que pour des temps très courts les électrons, et donc les spins, n'avaient pas le temps d'interagir avec le réseau ionique. En effet, des expériences pompe-sonde ont montré que la désaimantation intervient durant la thermalisation des électrons sur des temps de l'ordre de 50 fs [128]. A cette échelle de temps, les ions peuvent être considérés comme immobiles dans la mesure où le temps de couplage électro-phonon est généralement beaucoup plus long (quelques picosecondes). C'est pourquoi, nous avons utilisé dans l'ensemble de cette thèse le modèle du jellium qui consiste à remplacer le réseau ionique du système étudié par une densité de charge positive et statique uniformément répartie dans l'espace. De plus, comme l'objectif final est de stocker de l'information sur des plots magnétiques, nous devons considérer le rôle que peut jouer la taille finie des unités de stockage. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à des systèmes électroniques finis confinés à l'échelle du nanomètre tels que des nano-grains métalliques. Nous n'aurons donc pas de fonctions de Bloch, ni de phonons, et toute notre description portera sur une compréhension purement *électronique* du phénomène. Remarquons que notre approche n'est pas anodine. En effet, il n'y a toujours pas de consensus sur le mécanisme impliqué dans la désaimantation ultrarapide. L'un des mécanismes évoqué dès 1998 [147] est le couplage spin-orbite grâce auquel un transfert de moment angulaire aurait lieu entre les moments angulaires de spins et les moments angulaires orbitaux. Or en 2007, un éditorial de Nature intitulée «*Spin dynamics : the ultimate view* » de Bert Koopmans commentait des résultats expérimentaux obtenus par XMCD (X-ray magnetic circular dichroism)[136] qui montrent que le moment angulaire orbitale n'est pas un bon réservoir pour le moment angulaire de spin et concluait par : «*magnetic interactions involving the lattice can play a crucial role even in the ultrafast regime.* ». Si les résultats expérimentaux obtenus sont incontestables, nous reviendrons néanmoins à la fin du chapitre 3 sur la conclusion qui en a été tirée. Ceci nous amènera à proposer un nouveau mécanisme.

Trois études ont été menées, chacune étant liées à une description particulière du phénomène de désaimantation ultrarapide. La première (1) consiste, via la thermodynamique, à établir un lien entre la température électronique et l'aimantation dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité de Spin dans l'Approximation Locale (LSDA) à température finie. Il est en effet relevant de lier la température électronique à la dynamique comme cela a déjà été réalisé dans des travaux antérieurs [96]. Dans la seconde étude (2) nous avons cherché à savoir quelles étaient les conséquences sur le spectre de photo-absorption de la variation d'aimantation en fonction de la température électronique. A cette fin, nous avons élaboré l'extention temporelle de la LSDA à température finie en régime linéaire. Cela nous a permis, en outre, d'étudier des objets et des phénomènes tels que la photo-émission des fullerènes. Enfin, le premier chapitre qui confirmant notre intuition d'un mécanisme purement électronique pour la désaimantation ultrarapide ne nous permet pas d'identifier celui-ci. En effet, la température étant un concept thermodynamique, notre description n'est valide que dans le cas de systèmes en équilibre thermique. Quel est le processus mi-

croscopique qui permet au système d'évoluer d'un état perturbé vers son nouvel état stationnaire en changeant son aimantation ? C'est en essayant de répondre à cette question que nous avons recherché dans le troisième et dernier chapitre (3) quel est le rôle joué par le couplage spin-orbite et si celui-ci est suffisant pour une description complète du phénomène. Nous avons utilisé comme outil la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps (TDDFT) et la technique de propagation temporel des opérateurs fractionnés. Ceci nous a permis d'accéder à des dynamiques non linéaires. Nous verrons que l'introduction des collisions électron-électron associées au couplage spin-orbite pourraient être déterminantes dans la compréhension de la désaimantation ultrarapide.

1 Etude statique en température

1.1 Introduction

Nous présentons dans ce premier chapitre une étude systématique en température des propriétés physiques d'agrégats métalliques. Le modèle de base, fut développé par Walter Ekardt, [84] à partir de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et du théorème de Hohenberg-Kohn. Nous n'aborderons pas ce dernier, mais plus particulièrement dans la section 1.3, son extension à température finie. Puis nous exposerons les résultats obtenus et les conclusions envisagées dans le cadre plus général de la compréhension du phénomène de désaimantation ultra-rapide.

Nous présentons dans l'annexe A.11.6, une publication dans laquelle sont présentés des résultats portant sur des agrégats de métaux simples. Dans ce chapitre, nous allons compléter cet article en présentant quelques développements théoriques effectués depuis la soumission de ce travail (à savoir : jellium déformé, correction de l'auto-interaction, perturbation du fond ionique ...) qui nous ont permis entre autre d'obtenir des résultats pour des agrégats d'argent. Nous donnons aussi une dérivation complète des équations de Kohn-Sham à température finie. Dans la suite, nous utiliserons les conventions suivante : $n(\mathbf{r})$ pour la densité électronique et $\rho(\mathbf{r})$ pour la densité de charge telle que $\rho(\mathbf{r}) = qn(\mathbf{r})$ et $q = -e$ avec $e > 0$. Sauf mention contraire, tout au long de ce manuscrit, on utilisera le système d'unités atomiques dans lequel : $4\pi\epsilon_0 = \hbar = m = e = 1$.

1.2 Fondements théoriques

Dans l'ensemble de ce chapitre nous traiterons de la physique des électrons à l'équilibre thermodynamique. Notre point de départ est donc l'équation stationnaire de Schrödinger, équation aux valeurs propres qui s'écrit $\hat{H}\phi = \epsilon\phi$, où \hat{H} est le Hamiltonien du système étudié, ϕ une fonction d'onde propre du système et ϵ l'énergie propre associée.

1.2.1 Approximation du champ moyen

Il est très ardu de calculer de manière exacte la fonction d'onde multiélectronique exacte d'un système moléculaire au delà de quelques particules. Pour obtenir une simplification des calculs, l'une des approches la plus communément employée est l'approximation du champ moyen. C'est sans aucun doute, l'un des concepts les plus

communément usité en physique théorique et en simulation numérique. Il s'agit de déterminer un potentiel moyen dans lequel chaque électron évolue comme s'il était unique. Il est ainsi possible de réduire un système à N -corps, ayant pour fonction d'onde multiélectronique $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, à N systèmes à 1 corps associé à un ensemble de N fonctions d'onde monoélectroniques $\phi_i(\mathbf{r})$, $i = 1, 2, \dots, N$ dans un potentiel moyen. Dans le cadre de cette approximation, une reformulation de l'équation de Schrödinger est donnée par exemple par l'équation de Hartree-Fock :

$$\begin{aligned}
 -\frac{\nabla^2}{2}\phi_i(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) + \underbrace{\sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{Terme de Hartree}} \phi_i(\mathbf{r}) \\
 - \underbrace{\sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{Terme de Fock}} \delta_{s_i s_j} = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

où $-\frac{\nabla^2}{2}$ représente l'énergie cinétique pour des électrons non interagissant, $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ est l'opérateur qui représente l'interaction avec l'environnement (ions, ...), ϵ_j l'énergie de l'orbitale j et s_i le spin de l'électron i . La fonction d'onde totale du système est définie comme un déterminant de Slater des fonctions d'onde monoélectroniques. Le terme de Hartree, ou terme direct, représente l'interaction coulombienne et le terme de Fock représente l'échange (cf. section suivante). Deux remarques s'imposent : (i) Le terme d'échange est un opérateur intégral - la fonction $\phi_i(\mathbf{r}')$ entre dans le calcul de l'intégrale - par conséquent ce terme est peu maniable, (ii) L'équation de Hartree-Fock se résout de manière auto-cohérente. En effet, les fonctions d'onde solutions de l'équation (1.1) interviennent elles-mêmes dans le calcul des potentiels. Concrètement, une procédure auto-cohérente consiste à débiter le calcul avec une fonction d'onde d'essai qui permet de calculer les potentiels qui servent à déterminer une nouvelle fonction d'onde. Cette dernière est utilisée à son tour et ainsi de suite jusqu'à convergence. Pour finir, les fonctions d'onde étant orthonormées, la somme des contributions à un électron à la densité électronique est donnée par la trace de la matrice densité, à savoir

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{1.2}$$

avec $f_i = \{0, 1\}$ les nombres d'occupation à température nulle, tels que $\sum_{i=1}^{\infty} f_i = N$.

1.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) - Approximation de la densité locale (LDA)

Dans la DFT-LDA, le calcul de la fonction d'onde multiélectronique solution de l'équation de Schrödinger est remplacé par celui de la densité électronique. La première théorie utilisant le principe de la DFT-LDA fut développée par Thomas et Fermi en 1927 [39, 40] soit 2 ans après que Schrödinger ait formulé sa célèbre équation. De manière tout à fait générale [10], on montre que l'énergie E d'un ensemble de charges ayant pour densité $n(\mathbf{r})$, et interagissant avec un potentiel v qui est une fonctionnelle

de la densité, se met sous la forme

$$E = \frac{1}{2} \int d^3r v [n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

Un exemple d'application est le potentiel créé par la distribution de charges et solution de l'équation de Poisson¹, dans ce cas l'énergie E est l'énergie de Hartree dont on retrouve l'expression à partir des équations (1.1) et (1.2).

L'approche particulière qui sera la notre est celle dite de Hohenberg-Kohn-Sham (HKS) :

$$[T_c + V_{ext} + V_H + V_{xc}] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

où T_c représente l'énergie cinétique, V_{xc} le potentiel d'échange-corrélation, et où les $\phi_i(\mathbf{r})$ ne sont que des auxiliaires de calcul correspondant peu ou prou aux fonctions d'onde monoélectroniques. *Stricto Sensu*, seule la densité, définie par le carré du module de ces fonctions, a un sens physique. Comme la densité a pour argument le vecteur position, la DFT nous fait passer d'un système à $3N$ degrés de liberté - la fonction d'onde à N -corps de l'équation de Schrödinger - à un système à 3 degrés de liberté : la simplification est conséquente et explique le succès de la DFT dans le monde scientifique. A ce stade de la présentation, prenons le temps d'explicitier ce que l'on entend par échange et corrélation.

★ L'énergie d'**échange** est l'effet de l'action combinée de la répulsion électrostatique des électrons et du principe d'exclusion de Pauli. En effet, ce dernier exige que deux électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique. Ainsi, la distribution de charge d'un système de deux spins varie suivant qu'ils sont parallèles ou antiparallèles. En effet, dans le cas antiparallèle, les électrons peuvent se localiser dans la même région de l'espace, ce qui n'est plus le cas pour des spins parallèles. Par conséquent, l'énergie électrostatique d'un système dépend de l'orientation relative des spins. La différence d'énergie entre des configurations de spins distinctes définit l'énergie d'échange.

Il est remarquable que le magnétisme dans cette approche (dite de Heisenberg) n'a pas pour origine une interaction magnétique, mais est la conséquence de (i) l'interaction électrostatique et (ii) l'effet purement quantique du principe d'exclusion.

Le terme d'échange est calculé exactement dans les équations de Hartree-Fock par le biais d'un opérateur intégral, (cf. équation 1.1). Dans le cas de la DFT-LDA, il prend la forme d'un potentiel de la densité et est évalué localement. Il s'agit donc d'une approximation.

★ le terme de **corrélation** n'a pas de sens physique en soit mais représente l'écart entre la description fournie par un modèle donné et la réalité. Ainsi, dans le cas de l'équation de Hartree-Fock, la corrélation (qui n'est pas incluse) provient du fait que la fonction d'onde à N -corps est approximée par un déterminant de Slater.

A titre d'illustration nous allons explicitier le modèle de Thomas-Fermi afin de mettre en avant l'intérêt de l'approche de Hohenberg-Kohn-Sham par rapport à celle-

1. $\nabla^2 \Phi = 4\pi n$ avec $v[n(r)] = -\Phi$.

ci. Pour se faire, nous allons brièvement exposer un outil qui nous servira dans la suite : La théorie de la réponse linéaire.

1.2.3 Théorie de la réponse linéaire

Nous abordons ici succinctement la théorie de la réponse linéaire statique qui sera développée en détail au Chapitre 2 dans le cadre de la théorie de la densité dépendant du temps. Soient la densité de charge positive $\rho_+(\mathbf{r})$ et son potentiel associé $V_+(\mathbf{r})$. Cette charge est placée dans un nuage électronique et induit une densité de charge $\rho_-(\mathbf{r})$ qui vient écranter la charge positive. Dans le cas d'un milieu homogène où toute fonction de deux points de l'espace (\mathbf{r} et \mathbf{r}') peut s'exprimer en fonction d'un seul argument, à savoir la distance entre ces deux points $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, on a

$$\begin{aligned} \rho_-(\mathbf{r}) = & \int d^3r' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V_+(\mathbf{r}') \\ & + \int d^3r' d^3r'' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') V_+(\mathbf{r}') V_+(\mathbf{r}'') + \dots \end{aligned} \quad (1.5)$$

La théorie de la réponse linéaire ne considère que le premier terme dans l'expression ci-dessus, ce qui est justifié lorsque l'on reste dans le cadre de petites perturbations énergétiques à l'échelle du système. χ est appelée *fonction de réponse linéaire* [8]. Dans l'espace de Fourier nous avons,

$$\rho_-(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) V_+(\mathbf{q}). \quad (1.6)$$

De même, la fonction diélectrique ϵ établit un lien entre le potentiel de la densité de charge "extérieure" V_+ et le potentiel total V telle que,

$$V_+(\mathbf{r}) = \int d^3r' \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \rightarrow V(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} V_+(\mathbf{q}). \quad (1.7)$$

Finalement, avec $\rho = \rho_- + \rho_+$ et l'équation de Poisson qui lie le potentiel à la densité de charge, $q^2 V(\mathbf{q}) = \frac{\rho(\mathbf{q})}{\epsilon_0}$, on trouve

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{\chi(\mathbf{q})}{\epsilon_0 q^2}. \quad (1.8)$$

1.2.4 Longueur d'écrantage

1.2.4.1 Modèle de Thomas-Fermi (TF)

Dans le cas TF (comme dans l'approche HKS cf. plus loin) le champ est local. Dans TF, la densité de charge $\rho(r)$ est calculée à partir de l'expression à température finie,

$$\rho_{TF}(\mathbf{r}) = - \int \frac{dk}{4\pi^2} \frac{1}{1 + e^{\left[\beta \left(\frac{k^2}{2} - V_+(\mathbf{r}) - \mu \right) \right]}}. \quad (1.9)$$

où μ est le potentiel chimique et $\beta = 1/(k_B T)$ avec k_B la constante de Boltzmann et T la température. L'énergie cinétique $k^2/2$ est celle d'un électron décrit par une onde plane, c'est-à-dire un électron libre. Dans le modèle de Thomas-Fermi on considère que l'énergie cinétique électronique est celle d'un gaz d'électrons libres qu'il y ait

ou non un potentiel extérieur perturbatif V_+ . Ceci peut être considéré comme une approximation valable pour un potentiel V_+ *variant lentement dans l'espace*. L'énergie cinétique n'a donc aucun rôle à jouer dans la variation de la densité de charge. Celle-ci est calculée d'après l'équation (1.9), et donne,

$$\begin{aligned} \delta\rho_{TF} &= \rho_{TF}(V_+(\mathbf{r}) + \mu) - \rho_{TF}(\mu) \\ &\sim \frac{\partial\rho_{TF}}{\partial\mu} V_+(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Par comparaison avec l'équation (1.6), on en déduit l'expression de χ qui, reportée dans l'équation (1.8), nous donne

$$\epsilon_{TF}(\mathbf{q}) = 1 - \frac{k_0^2}{q^2}, \quad (1.11)$$

où nous avons posé $\partial\rho_{TF}/\partial\mu = \epsilon_0 k_0^2$ avec k_0^2 défini comme le vecteur d'onde de Thomas-Fermi. A partir de l'équation (1.7), on trouve un potentiel écranté de la forme,

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3q}{4\pi} \frac{V_+(\mathbf{q})}{\epsilon_{TF}(q)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = -\frac{Q}{r} e^{-k_0 r}. \quad (1.12)$$

C'est un potentiel de type Yukawa (voir figure 1.1) avec une décroissance exponentielle dont $1/k_0$ est la longueur d'écrantage.

Finalement, le modèle Thomas-Fermi est insuffisant pour décrire les oscillations quantique qui apparaissent dans la densité électronique (oscillations de Friedel) qui est un phénomène collectif. Une autre limitation dont nous n'avons pas parlé est que ce modèle ne décrit pas non plus la structure en couches électroniques.

1.2.4.2 Au delà de TF, l'exemple du modèle de Lindhard

Revenons à l'équation (1.8). Pour aller au delà de TF, il nous faut prendre en compte l'expression exacte de l'énergie cinétique, $T_c = \langle \Psi | -\frac{\nabla^2}{2} | \Psi \rangle$. C'est ce que réalise entre autre la théorie de Lindhard, et bien sûr HKS. Nous exposons ici seulement les résultats obtenus dans le cadre du modèle de Lindhard dans lequel on fait l'approximation, dans la résolution de l'équation de Schrödinger monoélectronique, que la variation du potentiel crée par une charge positive est proportionnelle à la variation de la densité induite (perturbation du premier ordre). Dans ce cas, la fonction diélectrique Thomas-Fermi est corrigée par un facteur $\mathcal{F}(q)$ tel que,

$$\epsilon_{RPA}(q) = 1 + \chi_{TF} \mathcal{F}\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1.13)$$

avec

$$\mathcal{F}(x) = \left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right]. \quad (1.14)$$

De cette manière on obtient un potentiel écranté oscillant (cf. figure 1.1) et des oscillations de Friedel de la densité électronique (cf. figure 1.2). Asymptotiquement, le potentiel écranté se comporte comme [8, 11],

$$V(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow +\infty} \frac{\sin(2k_F r)}{r^3}. \quad (1.15)$$

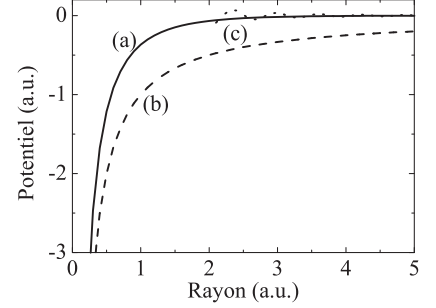


Figure 1.1: (a) potentiel coulombien = $-1/r$, (b) potentiel coulombien écranté de type Yukawa, (c) partie asymptotique du potentiel auto-cohérent $\sim \sin(2k_F r)/r^3$.

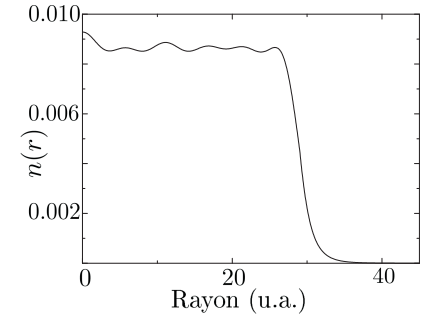


Figure 1.2: Oscillations de Friedel de la densité électronique radiale pour un agrégat Ag_{912} obtenue en LDA.

1.3 Température Finie

1.3.1 Densité et grand potentiel

Un système à température finie n'est plus dans son état fondamental. Il est composé d'un mélange d'états. Pour introduire la température il faut faire appel au formalisme de la mécanique statistique. Nous n'emploierons ici que l'ensemble grand-canonique, communément utilisé pour la simplicité de son codage car sa mise en oeuvre ne nécessite pas l'utilisation explicite de la fonction de partition. Tout au long de ce manuscrit la température sera notée T et le potentiel chimique μ . Ces grandeurs sont introduites classiquement comme constantes de Lagrange dans l'approche variationnelle. Chaque état accessible, décrit par la fonction d'onde à N -corps Ψ_k , possède la probabilité p_k d'être peuplé. Pour décrire un ensemble de N électrons on fait appel à l'opérateur densité d'ensemble grand-canonique \hat{n}_N , défini par,

$$\hat{n}_N = \sum_k p_k |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k|, \quad (1.16)$$

avec la normalisation

$$\text{Tr}(\hat{n}_N) = 1. \quad (1.17)$$

Ainsi, les grandeurs fondamentales du système, à savoir l'énergie E , l'entropie S et le nombre *moyen* de particule N peuvent se mettre sous la forme,

$$S \equiv -k_B \sum_k p_k \ln p_k = -k_B \text{Tr}(\hat{n}_N \ln \hat{n}_N), \quad (1.18)$$

$$N = \text{Tr}(\hat{n}_N \hat{N}), \quad (1.19)$$

$$E = \text{Tr}(\hat{n}_N \hat{H}), \quad (1.20)$$

où \hat{H} est le Hamiltonien du système et \hat{N} l'opérateur nombre de particules. Le grand potentiel Ω est donné par,

$$\Omega = E - TS - \mu N \quad (1.21)$$

$$= \text{Tr}(\hat{n}_N [\hat{H} + k_B T \ln \hat{n}_N - \mu \hat{N}]). \quad (1.22)$$

En 1965, en utilisant la relation (1.22), David Mermin [43] généralisa le théorème de Hohenberg-Kohn [42] en remplaçant l'énergie totale d'un système à température nulle par le grand potentiel thermodynamique de l'ensemble grand-canonique à température finie, ouvrant ainsi la voie aux études DFT à température finie. Soit n_0 la densité électronique du système à l'équilibre pour une température T donnée. Mermin montra, via le principe variationnel appliqué à la densité, les deux résultats suivants.

- Il existe une relation d'équivalence entre le potentiel extérieur $V(\mathbf{r}; T)$ et la densité $n_0(\mathbf{r}; T)$. C'est-à-dire que le potentiel extérieur est déterminé, à une constante près, par la densité électronique. De même, la densité électronique est déterminée, à une constante près par le potentiel extérieur.

- La densité n_0 minimise le grand potentiel Ω , de sorte que pour tout autre densité $n \neq n_0$, on a :

$$\Omega[n_0] < \Omega[n]. \quad (1.23)$$

Cette dernière propriété est vérifiée en Annexe A.3.

1.3.2 Equations Kohn-Sham à température finie

Nous allons maintenant expliciter les termes qui entrent dans la définition du grand potentiel, (cf. équation 1.21). Dans le cadre de la DFT, l'énergie du système est une fonctionnelle de la densité, celle-ci est définie par :

$$E[n^\uparrow, n^\downarrow] = \lim_{|\Psi_k|^2 \rightarrow n} \langle \Psi_k | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_k \rangle, \quad (1.24)$$

où $n \equiv n_0(T) = \sum_\sigma n^\sigma$ avec σ qui représente un spin particulier \uparrow ou \downarrow . Dans l'approche Kohn-Sham, c'est à dire pour une description à une particule, nous utilisons les fonctions d'onde monoélectroniques ϕ_i qui sont les fonctions propres du Hamiltonien du système et qui décrivent les N électrons. On a alors,

$$E[n^\uparrow, n^\downarrow] = \lim_{\sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 \rightarrow n} \sum_i \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle + \mathcal{E}_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow], \quad (1.25)$$

où \hat{H} est le Hamiltonien ayant les ϕ_i comme fonctions propre. L'énergie d'échange-correlation \mathcal{E}_{xc} est la correction que l'on doit apporter pour retrouver la valeur exacte de l'énergie du système. On écrit l'énergie totale sous la forme,

$$\begin{aligned} E[n^\uparrow, n^\downarrow] = & \underbrace{T_c[n^\uparrow, n^\downarrow] + T_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow]}_{\text{Energie cinétique}} - \underbrace{\sigma \int d^3r B_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r})}_{\text{Energie d'interaction avec un champ magnétique extérieur}} \\ & + \underbrace{\int d^3r V_{ions}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})}_{\text{Energie d'interaction avec les ions}} + \underbrace{\int d^3r V_H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \zeta_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow]}_{\text{Energie d'interaction électrons-électrons}} \end{aligned} \quad (1.26)$$

avec, $\mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) = B_{ext}(\mathbf{r}) \mathbf{z}$ et,

$$T_c[n^\uparrow, n^\downarrow] = \lim_{\sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 \rightarrow n} \sum_i \langle \phi_i | \hat{T}_c | \phi_i \rangle \quad (1.27)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.28)$$

où

$$\hat{T}_c = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{\sigma} f_i^\sigma \nabla_i^2. \quad (1.29)$$

Les fonctions f_i^σ sont les nombres d'occupations de chaque orbitale ou fonctions de Fermi-Dirac définies par $f_i^\sigma = 1/(1 + \exp[(\epsilon_i^\sigma - \mu)/k_B T])$. A température nulle on a $f_i^\sigma = \{0, 1\}$. Les termes T_{xc} et ζ_{xc} correspondent aux corrections d'échange-correlation. La description des spins est colinéaire : seuls les projections suivant

un axe arbitraire (ici l'axe qui suit le vecteur unitaire \mathbf{z}) sont représentées. Ainsi, l'aimantation de spin locale du système se met sous la forme :

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mu_B \left[n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}) \right] \mathbf{z} = \mu_B \mathbf{m}(\mathbf{r}) \mathbf{z}, \quad (1.30)$$

où $\mu_B = e\hbar/2m$ est le magnéton de Bohr. Les fonctions d'onde ϕ_i étant des fonctions propres du Hamiltonien elles sont orthogonales ce qui nous permet de calculer la densité en prenant la trace de l'opérateur densité, c'est à dire,

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{\sigma} n^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i \left[n_i^{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_i^{\downarrow}(\mathbf{r}) \right] \\ &= \sum_i f_i^{\uparrow} \left| \phi_i^{\uparrow}(\mathbf{r}) \right|^2 + \sum_i f_i^{\downarrow} \left| \phi_i^{\downarrow}(\mathbf{r}) \right|^2. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Finalement, on peut réécrire l'équation (1.21) sous la forme,

$$\begin{aligned} \Omega &= \Omega_s + \Omega_{xc} + \int d^3r \left[(\mathbf{r}) (V_{ions}(\mathbf{r}) n - \mu) - \sigma \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.32)$$

Avec, $\Omega_s = T_c - TS$ et $\Omega_{xc} = T_{xc} - TS_{xc} + \zeta_{xc}$. Ω_s est l'énergie libre pour des particules indépendantes et Ω_{xc} est le grand potentiel d'échange-correlation. En utilisant le principe variationnel on trouve une équation pour chacune des populations de spin :

$$\left. \frac{\partial \Omega_s}{\partial n^{\sigma}} \right|_{n^{\sigma} = n^{\sigma}(\mathbf{r})} + \underbrace{V_{ions}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\partial \Omega_{xc}}{\partial n^{\sigma}} \right|_{n^{\sigma} = n^{\sigma}(\mathbf{r})}}_{V_{eff}^{\sigma}} - \sigma B_{ext}(\mathbf{r}) = \mu. \quad (1.33)$$

Cette expression a la forme d'une équation d'Euler pour un système d'électrons indépendants plongés dans un potentiel local effectif V_{eff} où μ , le potentiel chimique, est un multiplicateur de Lagrange. Les fonctions de Fermi-Dirac ou *nombre d'occupation* des orbitales i de spin σ , satisfont la contrainte (A.10 - cf. Annexe A.2). Le formalisme de Kohn-Sham consiste à résoudre les équations aux valeurs propres en utilisant ce potentiel : $V_{KS}^{\sigma} \equiv V_{eff}^{\sigma}$. Le potentiel d'échange-correlation est fonction de la température électronique. Cependant, étant donné que la température de Fermi est très élevée ($T_F \sim 4.4 \times 10^4$ K pour l'argent) on considérera dans notre cas ($T \ll T_F$) l'expression du potentiel d'échange correlation à température nulle. Dans nos simulations, nous avons utilisé pour fonctionnelle d'échange-corrélation celle obtenue dans la référence [51]. Ainsi, le potentiel d'échange-correlation est défini par,

$$V_{xc} = \frac{\delta \Omega_{xc}}{\delta n^{\sigma}} \xrightarrow{T \ll T_F} \frac{\delta E_{xc}}{\delta n^{\sigma}}, \quad (1.34)$$

avec,

$$E_{xc} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n^+, n^-] \Big|_{n^{\sigma} = n^{\sigma}(\mathbf{r})}, \quad (1.35)$$

où $\epsilon_{xc}[n^+, n^-]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz électronique homogène évaluée localement et à température nulle. Les fonctions propres ϕ_i^{σ} sont déterminées via les équations suivantes, appelées *équations de Kohn-Sham à température finie*,

$$\left[\hat{T}_c + V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (1.36)$$

Après convergence de la procédure auto-cohérente, l'énergie cinétique calculée selon l'expression 1.4 se réduit à,

$$\begin{aligned} T_c &= \sum_i \sum_\sigma f_i^\sigma \int d^3r \phi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^\sigma(\mathbf{r}) \\ &= \sum_i \sum_\sigma f_i^\sigma \epsilon_i^\sigma - \underbrace{\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^3r V_{KS}^\sigma n^\sigma(\mathbf{r})}_{\text{Energie potentielle}}, \end{aligned} \quad (1.37)$$

et l'énergie de Hartree s'écrit,

$$E_H = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (1.38)$$

L'énergie d'interaction avec l'environnement (dans notre cas les ions sont traités dans le cadre du modèle du jellium, cf. section suivante) est donnée par $E_{ions} = E_{jel} = \int d^3r n(\mathbf{r})V_{jel}(\mathbf{r})$ où V_{jel} est le potentiel du jellium donné par l'équation (1.44). L'entropie s'obtient grâce à l'équation [20],

$$S = -k_B \sum_i \sum_\sigma [f_i^\sigma \ln f_i^\sigma + (1 - f_i^\sigma) \ln (1 - f_i^\sigma)]. \quad (1.39)$$

Finalement, l'énergie totale après convergence est donnée par,

$$E_{tot} = T_c + E_{jel} + E_H + E_{xc}. \quad (1.40)$$

Enfin l'aimantation est,

$$M = \int d^3r m(\mathbf{r}),$$

où $m(\mathbf{r})$ est défini par (1.30).

1.3.3 Jellium

Une simplification considérable des calculs s'obtient en ne traitant que les électrons de valence et en considérant *attaché* à chaque noyau une densité de charge négative qui écranter celui-ci et qui représente les électrons de coeur. Cette approximation est tout à fait raisonnable pour les éléments de la colonne IA du tableau périodique, comme le sodium (Na) qui a la configuration électronique $[\text{Ne}]3s^1$ et pour les éléments de la colonne IB, comme l'argent qui a pour configuration électronique $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$. Dans ce cas, les seuls degrés de libertés sont ceux des électrons s qui sont délocalisés. Néanmoins, dans le second exemple, les orbitales d ont une extension spatiale suffisamment grande pour venir perturber les électrons s . Il est possible de prendre en compte cet effet grâce à une correction d'écrantage comme décrit en A.4. Dans le cas du jellium, en plus de l'approximation précédente, les électrons délocalisés ne voient pas les détails du potentiel du réseau cristallin. On modélise donc celui-ci par une densité de charge positive uniforme et isotrope de la manière suivante,

$$\rho_I(\mathbf{r}) = \begin{cases} n_0 & \mathbf{r} \leq \mathbf{r}_{jel}(\theta, \phi) \\ 0 & \mathbf{r} > \mathbf{r}_{jel}(\theta, \phi) \end{cases} \quad (1.42)$$

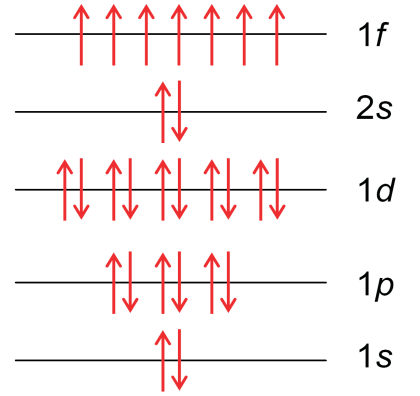


Figure 1.3: Configuration électronique pour Ag_{27} . On a $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^7$, la dernière orbitale est remplie à moitié avec des électrons de même spins conformément à la première règle de Hund.

où \mathbf{r}_{jel} est le rayon du jellium, $\theta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, 2\pi[$, et $n_0 = \frac{3}{4\pi r_s^3}$ avec r_s le rayon de Wigner-Seitz du matériau. Dans le cas non sphérique, $\mathbf{r}_{jel}(\theta, \phi)$ définit la surface de l'agrégat dont le volume est donné par $V = N/n_0$ et égale l'intégrale,

$$V = \int d^3r \Theta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jel}(\theta, \phi)], \quad (1.43)$$

où Θ est la fonction de Heaviside. La déformation du jellium (oblate - prolata dans une géométrie ellipsoïdale) a une influence sur la stabilité du système lorsqu'on étudie plus particulièrement des couches électroniques ouvertes, comme cela a été démontré par Clemenger [46] et très bien résumé par De Heer [45]. On peut montrer que les électrons vont se ranger suivant des orbitales (états électroniques discrets) ayant pour nombres quantiques (n : nombre quantique principal et l : nombre quantique orbital) ceux du puits sphérique infini à savoir : $nl = 1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} \dots$. Les agrégats à couches fermées correspondent donc aux tailles : $N = 2, 8, 20, 34, 40 \dots$. Due à la fermeture des couches électroniques, ces espèces sont énergétiquement plus stables que les autres et se retrouvent donc en plus grande abondance dans les spectres de masse [45]. Dans la suite nous nous intéresserons, sauf avis contraire, aux agrégats de 27 électrons. Ceci nous permet, en considérant la configuration obtenue via notre modèle, d'obtenir une couche ouverte f à moitié remplie : $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^7$ (cf. figure 1.3). Dans ce cas, nous avons trouvé que la déformation du jellium qui minimise l'énergie totale du système est légèrement prolata (cf. figure 1.4). Néanmoins, le rapport α entre les deux axes de l'ellipsoïde n'est que de 1.08 (cf. figure 1.4), ce qui, pour des raisons de simplification, nous a amené par la suite à utiliser l'approximation du jellium sphérique beaucoup plus simple à implémenter. On peut voir sur la figure 1.5 la variation de la forme du jellium imposée. Il s'agit là d'une approximation importante puisque la différence d'énergie totale entre un jellium sphérique et un jellium déformé est de 0.5 eV, tandis que l'énergie entre un système paramagnétique et un système ferromagnétique est de 2.3 eV comme nous le verrons par la suite (cf. figure 1.6). Pour les déformations du jellium et leur implication dans la fragmentation Landau du plasmon de Mie nous renvoyons le lecteur à la référence [47].

Enfin, le potentiel jellium est calculé grâce à l'équation,

$$V_{jel}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{\rho_I(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (1.44)$$

Notons que nos résultats numériques dans le cadre du modèle du jellium et de l'approche HKS ont été vérifiés par comparaison avec ceux fournis dans la publication [53] à température nulle pour des agrégats à couches fermées avec la densité du sodium ($r_s = 4 \text{ u.a.}$).

1.4 Premiers résultats - courbes d'aimantation

Nous pouvons établir un parallèle entre d'une part, (i) la physique atomique avec les éléments ayant des orbitales d ou f partiellement remplies (i.e. l'atome de Rhénium qui sera étudié au Chapitre 3) et qui possèdent des propriétés magnétiques, et

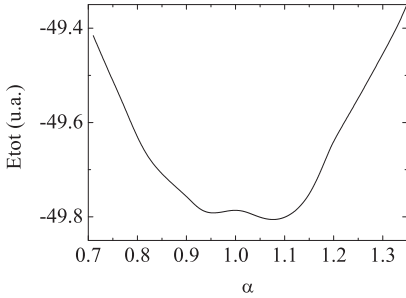


Figure 1.4: Énergie totale de l'agrégat Ag_{27} en fonction du rapport des longueurs des axes de l'ellipsoïde.

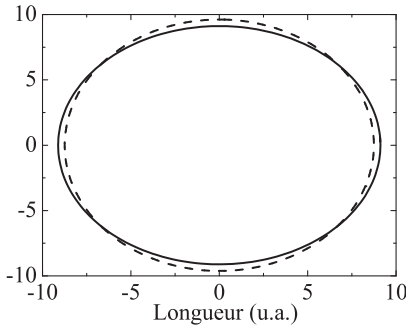


Figure 1.5: Déformation du jellium (prolate - trait plein) correspondant à une énergie minimale pour l'agrégat Ag_{27} comparé à la symétrie sphérique (tirets)

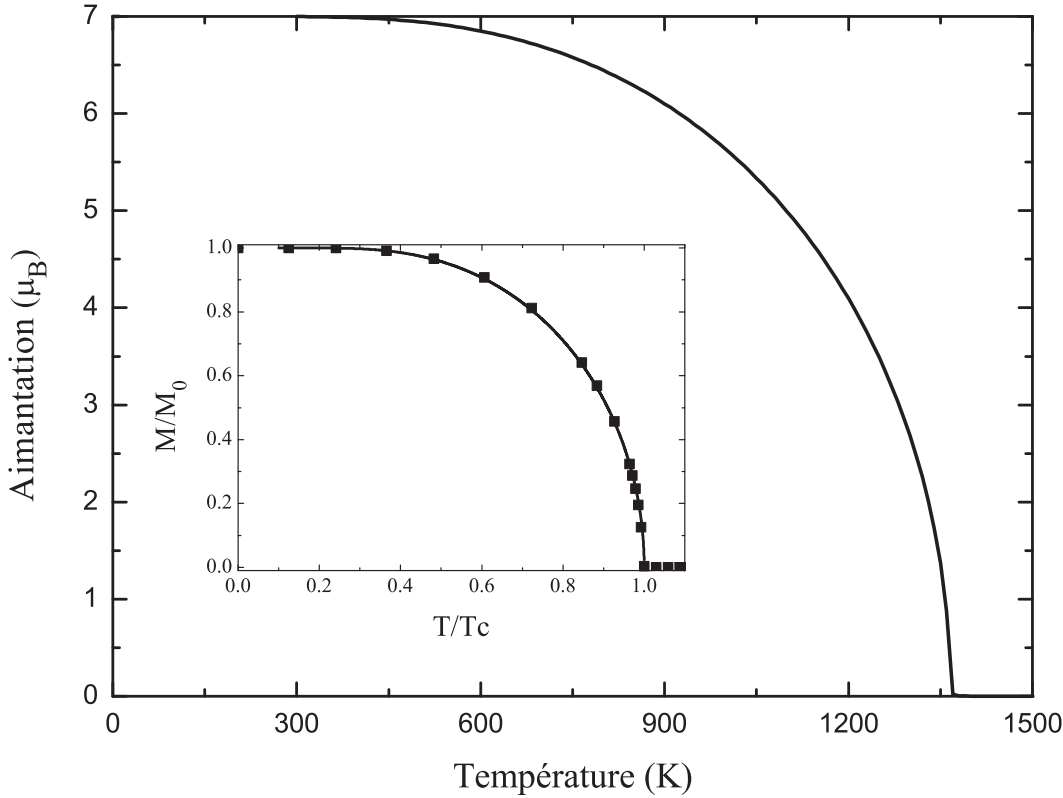


Figure 1.7: Aimantation d'un agrégat de 27 atomes en fonction de la température. En encart, comparaison entre les résultats LSDA (carrés) et ceux de la théorie du champ moyen de Weiss (ligne pleine) donnés par l'équation A.53. On trouve $T_c \sim 1360$ K avec la LSDA.

d'autre part, (ii) la physique des agrégats atomiques avec les agrégats métalliques à couches ouvertes (qui sont étudiés dans les Chapitres 1 et 2) que l'on qualifie communément de "super atome" et qui présentent aussi du magnétisme. Dans les deux cas, les aspects magnétiques sont liés à l'existence d'électrons ayant des spins non-appariés. Dans le cas atomique, l'interaction dominante est celle de Coulomb qui a une intensité forte et présente des variations spatiales importantes (forts gradients) tandis que pour les agrégats métalliques l'interaction est dominée par les termes d'échange-corrélation qui présentent des variations spatiales en comparaison relativement faibles.

Le système que nous avons principalement étudié est un agrégat contenant 27 atomes ayant pour densité électronique celle de l'argent. En effet, dans le cadre du jellium et d'après les règles de Hund ce système a une structure électronique pour laquelle la dernière orbitale occupée (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) correspond à la couche $1f$ et possède 7 électrons dont les spins sont non appariés (cf. figure 1.3). La couche électronique $1f$ est à moitié remplie et l'aimantation de spin d'un tel agrégat est donc égale $7\mu_B$ à température nulle, ou de manière équivalente à $0.26\mu_B$ par atome. Cette valeur est à comparer avec celle d'un agrégat de platine de 13 atomes qui est de $0.65\mu_B$ par atome [109]. Nous avons choisi, dans la majorité de nos travaux, la densité de l'argent ($r_S = 3.02$) dans la mesure où des résultats récents prédisent un magnétisme non nul pour des agrégats constitués de ce matériau [110]. De plus les agrégats d'argent ont beaucoup été étudiés ces dernières années dans de nombreux domaines de la physique, de la chimie et de la biologie

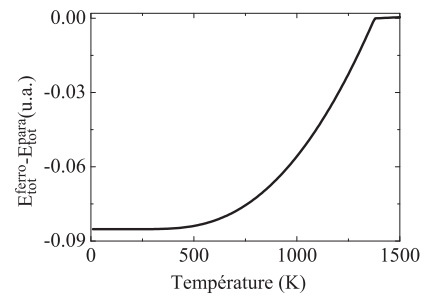


Figure 1.6: Variation de la différence d'énergie totale entre un système paramagnétique et ferromagnétique pour Ag_{27} . L'énergie pour démagnétiser le système ferromagnétique est de 0.085 u.a. soit 2.3 eV.

Table 1.1: Variations de quelques énergies pour un agrégat de 27 atomes ayant une densité égale à celle de l'argent ($r_s = 3,02 \text{ u.a.}$), en fonction de l'écrantage électrostatique provenant des électrons d et de la matrice diélectrique dans laquelle est insérée l'agrégat.

(1) $\epsilon_d = 1.0 \quad \epsilon_m = 1.0$

(2) $\epsilon_d = 3.62 \quad \epsilon_m = 1.0$

(3) $\epsilon_d = 3.62 \quad \epsilon_m = 1.5$

	(1)	(2)	(3)
E cinétique	2.885	2.732	2.623
E potentielle	8.831	8.430	7.155
E Hartree	44.59	38.81	26.12
E échange	-2.080	-2.032	-1.990
E corrélation	-0.7945	-0.7849	-0.7759
E totale	-49.92	-43.91	-30.07
E HOMO	-0.1558	-0.1543	-0.1123
E LUMO	-0.1382	-0.1376	-0.09638

Pour 27 électrons délocalisés avec une densité égale à celle de l'argent, l'aimantation de spin en fonction de la température calculée en LSDA est présentée sur la figure 1.7. Sur la même figure on peut voir en encart la comparaison des résultats LSDA avec ceux du modèle de champ moyen de Weiss décrit dans l'annexe A.5. Il est remarquable de constater que les résultats du modèle de Weiss du champ moléculaire correspondent presque exactement à ceux du modèle LSDA à température et taille finies. Il est important de souligner que le modèle de Weiss ne fournit ni la valeur de M_0 ni celle de T_C . On peut clairement observer une transition de phase entre un état aimanté, ou ferromagnétique, et un état qui est désaimanté, ou paramagnétique, au dessus d'une température critique T_C , ou température de Curie. Cette transition, comme nous allons le voir dans la suite, a toutes les caractéristiques d'une transition de phase du second ordre que l'on observe habituellement dans le solide massif.

Une description théorique plus réaliste d'un agrégat d'argent doit en principe se faire en tenant compte de l'écrantage des électrons d . De plus, les expériences étant très souvent réalisées avec des agrégats encapsulés dans des matrices diélectriques, cet aspect doit être aussi considéré dans la modélisation. Dans une situation statique, c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique, l'écrantage ainsi que la présence d'une matrice d'accueil peuvent être assez facilement implémentés lorsqu'on travaille en géométrie sphérique (cf. annexe A.4).

Comme on peut le constater sur la figure 1.8 la prise en compte de l'écrantage des électrons d ($\epsilon_d = 3.63$) engendre une diminution de la température de transition.

En effet, l'écrantage des électrons d a tendance à diminuer l'énergie d'interaction entre les électrons délocalisés s et le fond ionique ce qui engendre une baisse de l'énergie totale du système (cf. tableau 1.1). Une autre conséquence est la diminution des écarts en énergie entre les niveaux. Tout ceci, rend l'état paramagnétique accessible à une température plus basse. En outre et en général pour les gros agrégats insérés dans des matrices chimiquement inertes comme l'Argon, la prise en compte d'une matrice diélectrique réduit l'énergie de liaison des électrons périphériques et donc la température critique nécessaire pour atteindre l'état paramagnétique (cf. tableau 1.1 et figure 1.8).

Sur la figure 1.8 nous avons aussi comparé la courbe d'aimantation pour d'autres éléments tels que : (i) l'or ($\epsilon_d = 4.02$) connu pour avoir une aimantation par atome de $0.036\mu_B$ pour des tailles moyennes inférieures à 2 nm [108] ; (ii) le platine ($\epsilon_d = 6.56$)

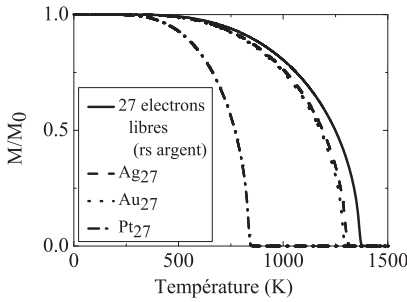


Figure 1.8: Effet de l'écrantage des électrons d sur l'aimantation de spin (normalisée à sa valeur à température nulle) d'un agrégat de 27 atomes. Différents matériaux sont considérés ; *Ag* sans et avec écrantage, *Au* et *Pt* avec écrantage.

pour lequel on a mesuré expérimentalement des propriétés magnétiques sur des petits agrégats insérés dans des structures zéolites [109].

L'effet sur l'aimantation d'une matrice diélectrique dans laquelle est inséré un agrégat de 27 atomes ayant la densité de l'argent est étudié sur la figure 1.9. La constante diélectrique de la matrice est fixée à 1.5, 2 et 3. Ces valeurs correspondent approximativement à des matrices de gaz rare à savoir : argon ($\epsilon_m = 1.7$), krypton ($\epsilon_m = 1.95$) et xénon ($\epsilon_m = 2.31$) ainsi qu'à une matrice solide transparente de MgO ($\epsilon_2 = 3$). On constate que la température de Curie diminue avec ϵ_m . Plus ϵ_m augmente moins le potentiel effectif est profond. Il en résulte que les niveaux d'énergie sont plus proches du continuum et les écarts d'énergie plus faibles. Par conséquent il est plus facile de désaimanter.

Enfin, il est intéressant de noter que pour obtenir une configuration ferromagnétique, nous créons à l'initialisation de la procédure auto-cohérente une asymétrie entre les orbitales de même moment angulaire orbital et de spin différent. En effet, lors de l'initialisation nous donnons arbitrairement aux orbitales de spin *down* une énergie supplémentaire de +0.1 eV. Nous décalons ainsi la densité d'état *down* par rapport à la densité *up*. Le système est ensuite libre de se relaxer. Si l'on effectue le calcul sans cette procédure initiale, le système conserve sa symétrie sphérique et son caractère paramagnétique. Ainsi, il a été possible d'obtenir la différence d'énergie totale en fonction de la température entre un système paramagnétique et un système ferromagnétique. On peut voir clairement la plus grande stabilité de la version ferromagnétique à température nulle de l'ordre de 2.3 eV sur la figure 1.6.

1.4.1 Remarque sur l'aimantation

Nous avons privilégié ici l'étude des spins électroniques. Pourtant l'aimantation du système, c'est-à-dire le moment dipolaire magnétique total est composé d'une contribution du spin et d'une contribution du moment orbital du système.

$$\mathbf{M} = (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \quad (1.45)$$

où \mathbf{S} et \mathbf{L} sont respectivement le moment angulaire de spin et le moment angulaire orbital du système, g_s étant le facteur de Landé ($g_s = 2.0023$)². Dans notre cas, le système est décrit en termes de *spins up* et de *spins down*, c'est à dire que nous imposons un axe de quantification qui correspond à l'orientation d'un champ magnétique extérieur infinitésimal. Ainsi, en choisissant arbitrairement \mathbf{z} comme vecteur unitaire de l'axe de quantification, on a $\mathbf{M} = M\mathbf{z}$ et $\mathbf{S} = S\mathbf{z}$. Finalement, on a,

$$M = (L_z + 2S_z). \quad (1.46)$$

Il est important de garder à l'esprit que nous réalisons une étude en température. En effet, une perturbation classique (collision, laser, etc.) engendre une modification

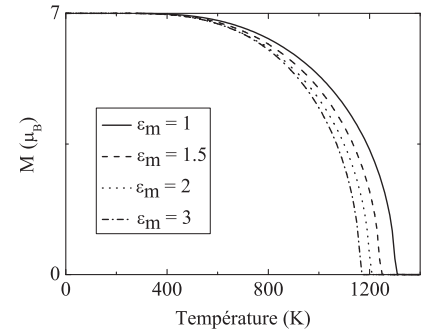


Figure 1.9: Effet de la matrice diélectrique sur un agrégat Ag_{27}

2. On prendra dans la suite $g_s = 2$.

brusque du moment angulaire orbital qui doit vérifier les lois de conservation (cf. Chapitre 3). Ici, ce n'est pas le cas. Les états excités se remplissent au fur et à mesure que la température augmente. On observe que ce peuplement n'est significatif que pour l'orbitale $1f^\downarrow$, dépeuplant l'orbitale $1f^\uparrow$ (cf. figure 1.3). La physique se joue donc principalement au niveau de l'orbitale HOMO. La variation du moment angulaire orbital total du système est donc négligeable. C'est effectivement ce que l'on observe sur la figure 1.10. De plus, notre modèle possède une symétrie sphérique, ceci signifie que pour un même moment angulaire orbital, les états sont dégénérés en m_l , où m_l est la projection du moment angulaire orbital. Ainsi, grâce à la température, les électrons viennent peupler pareillement chacune des orbitales de même moment angulaire orbital. Il en résulte une projection du moment angulaire totale nulle. Ce qui justifie l'expression 1.30 à une constante près.

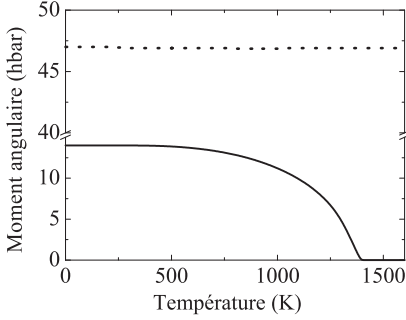


Figure 1.10: Evolution des moments angulaires en fonction de la température. En pointillé le moment angulaire orbital l , en ligne pleine, la projection du moment angulaire de spin m_S pour Ag_{27} .

1.5 Physique statistique et propriétés thermodynamiques

Comme nous travaillons dans le cadre de l'ensemble statistique grand-canonique, nous devons garder à l'esprit que N est le nombre moyen d'électrons du système. Les fluctuations de cette valeur peuvent s'exprimer en fonction du nombre d'occupation f_i^σ de chaque orbitale. Dans le cas fermionique on a, [13]

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sum_{\sigma} \sum_i n_i^{\sigma} (1 - n_i^{\sigma}). \quad (1.47)$$

Pour pouvoir justifier l'utilisation de l'ensemble grand-canonique pour un système fini de particules il faut que la quantité $\frac{\Delta N}{N}$ soit la plus petite possible. Dans la limite thermodynamique, lorsque le nombre de particules du système tend vers l'infini, les fluctuations disparaissent et les trois ensembles statistiques sont équivalents. On retrouve cette tendance sur la figure 1.11. Dans le cas d'un système à 27 particules, les fluctuations ne dépassent pas 8%, pour 63 particules, 3% et enfin pour 433 les fluctuations n'atteignent pas 1%.

Nous avons calculé différentes grandeurs thermodynamiques telles que le potentiel chimique μ , l'entropie S ou encore la capacité calorifique par particules c_V (figure 1.12) en fonction de la température.

Nous avons vérifié numériquement la relation,

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N,V}. \quad (1.48)$$

On observe une discontinuité de la chaleur spécifique à la température de transition $T_C = 1360$ K. Ce comportement est caractéristique d'une transition de phase du second ordre [15]. Tout comme la variation du paramètre d'ordre (ici l'aimantation du système), la courbe 1.7 montre elle aussi un comportement en adéquation avec celle décrite dans [14] (reproduite ici figure 1.13) concernant une transition du second ordre. L'exposant critique β a été étudié en Annexe A.5.

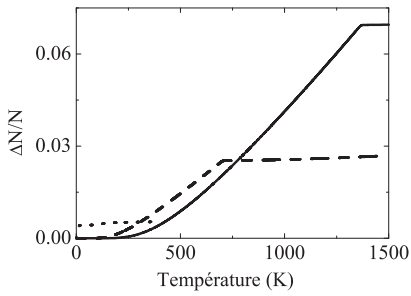


Figure 1.11: Fluctuations du nombre moyen d'électrons. trait plein Ag_{27} , tirets Ag_{63} , pointillés Ag_{433} .

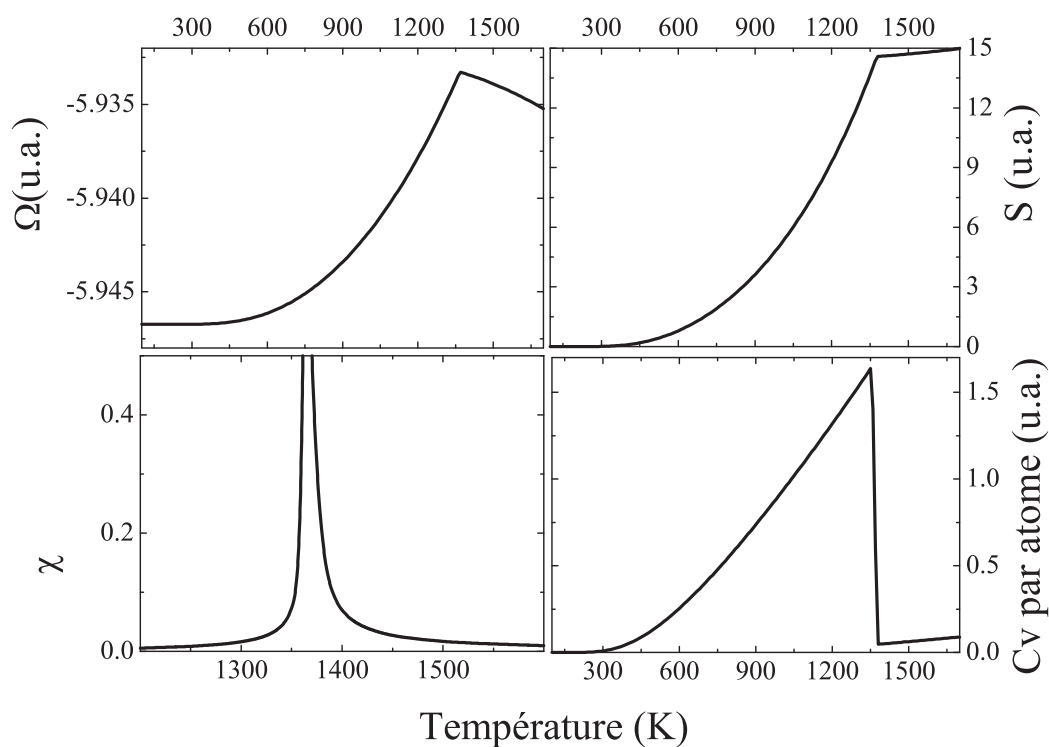


Figure 1.12: Grandeurs thermodynamiques en fonction de la température pour un agrégat de 27 atomes ayant la densité de l'argent. Potentiel chimique μ , Entropie S , Susceptibilité magnétique χ et Capacité calorifique C_v par particules.

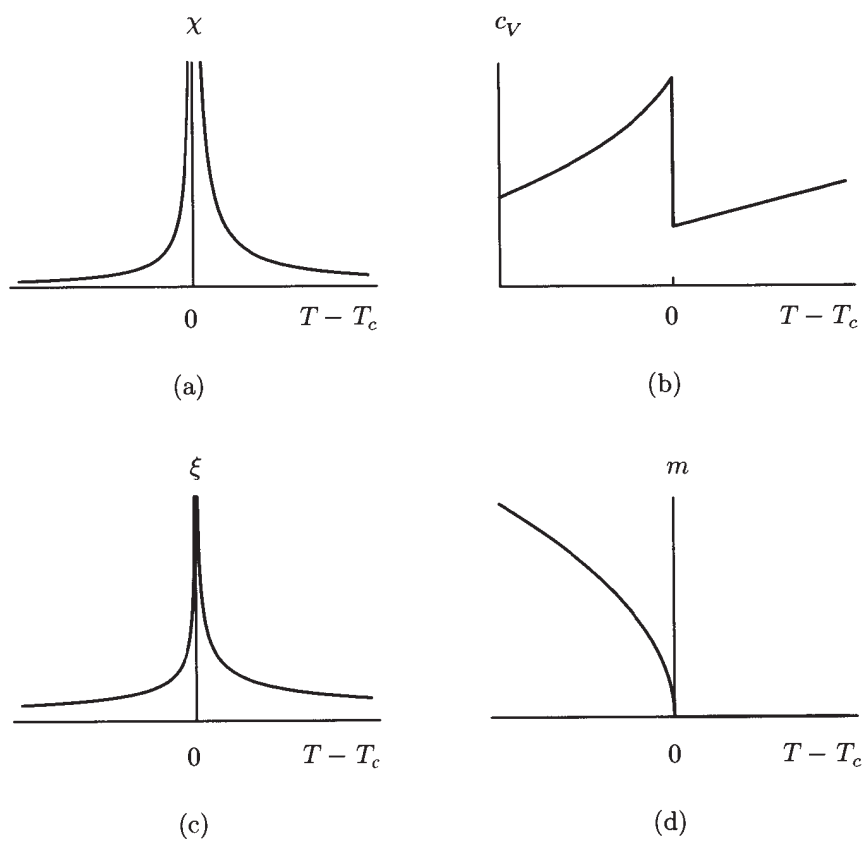


Figure 1.13: Comportement caractéristique d'une transition de phase du second ordre. (a) Susceptibilité (b) chaleur spécifique (c) longueur de corrélation (d) paramètre d'ordre, figure issue de la référence [14].

Comme attendu pour une transition de phase du second ordre, les grandeurs μ , Ω et S sont continues en T_C mais leur dérivée première par rapport à la température présente une discontinuité. De manière à mettre en exergue ce comportement critique nous montrons sur la figure 1.14 le nombre d'itérations avant convergence dans la procédure auto-cohérente de Kohn-Sham en fonction de la température. On peut voir clairement une augmentation dramatique du nombre d'itérations pour des calculs réalisés près de la température de transition. Ceci indique l'existence d'importantes fluctuations faisant passer le système dans un état tantôt paramagnétique, tantôt ferromagnétique.

De manière à obtenir la susceptibilité magnétique de notre système, nous étudions l'influence d'un champ magnétique extérieur $\mathbf{B} = Bz$. La figure 1.15 montre l'aimantation d'un agrégat de 27 atomes de densité égale à celle de l'argent en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures. Ceci nous permet d'obtenir la susceptibilité magnétique grâce à la relation,

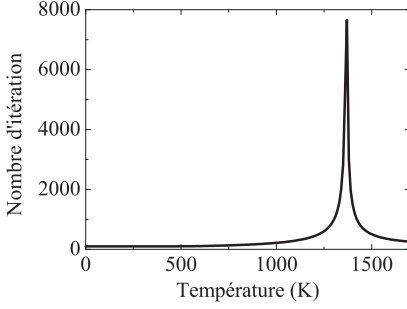


Figure 1.14: Nombre d'itérations avant convergence de l'énergie pour une précision de 10^{-7}

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0}. \quad (1.49)$$

On trouve alors pour χ le résultat de la figure 1.12. Là encore, on observe la signature d'une transition du second ordre. Comme nous l'avons vu plus haut, les résultats LSDA pour l'aimantation sont très proches des prédictions du champ moléculaire de Weiss. Cette théorie prévoit la loi suivante,

$$\frac{1}{\chi} \sim T - T_C. \quad (1.50)$$

Il s'agit de la loi bien connue de Curie-Weiss. On attend du modèle LSDA de vérifier cette même loi. La figure 1.16 nous le permet. Le comportement linéaire est clairement observé. Il est intéressant de remarquer que cette loi est en accord avec des résultats obtenus expérimentalement sur des agrégats de platine sélectionnés en masse [109].

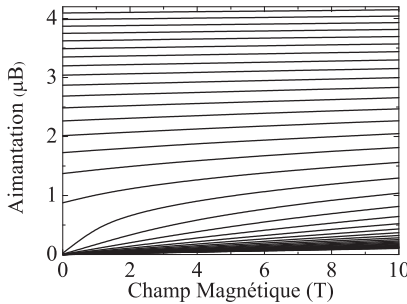


Figure 1.15: Influence d'un champ magnétique extérieur sur un agrégat de 27 atomes ayant la densité de l'argent. Les courbes sont des isothermes équidistantes de 10°K , depuis 1200 K jusqu'à 1600 ($T_c = 1360\text{K}$).

Il est aussi intéressant de noter que le modèle de Stoner (cf. A.6) dans lequel on considère une bande parabolique n'est pas capable de reproduire la loi de Curie-Weiss. Pratiquement notre modèle suit le même principe. Non seulement notre description est celle d'électron itinérant mais nous ajoutons ou retranchons aussi une énergie due à l'échange (et à la corrélation) dans le Hamiltonien qui caractérise notre système. Pourtant, nous retrouvons la même loi que celle issue d'une théorie de spin localisé telle que celle de Curie-Weiss. La différence entre notre modèle et celui de Stoner ici vient du fait que nos niveaux d'énergies sont discrets $g^\sigma(\epsilon) = \delta(\epsilon - \epsilon_i^\sigma)$, il ne s'agit pas de bandes. C'est donc la nature discrète du spectre en énergie et par suite, la nature finie de notre système qui joue ici un rôle crucial dans l'explication de ce phénomène et l'obtention du bon comportement.

Pour finir, la longueur de corrélation du système ne peut évidemment pas tendre vers une valeur infinie. Il s'agit là d'une limitation qui en toute rigueur ne nous permet pas de caractériser notre transition de phase comme une transition du second ordre.

1.6 L'Auto-interaction

On appelle **auto interaction** l'artefact qui provient de l'équation (1.3) et qui consiste à prendre en compte dans le calcul l'interaction d'un électron avec lui-même. L'énergie potentielle exacte d'un ensemble de N particules de charges q_i dans le vide est,

$$E = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.51)$$

Il est fondamental de remarquer que le passage à l'équation (1.3) perd de vue le fait que l'on ne doit pas prendre en compte le terme $j = i$. Pour éviter ce problème il est proposé dans la littérature de retrancher au potentiel effectif la contribution jouée par l'électron considéré. Ainsi, pour une couche fermée, chaque électron de l'orbitale i ne voit plus le potentiel Kohn-Sham de l'équation (1.33) mais le potentiel V_{KS}^{SICi} [50], tel que

$$v_{KS}^{SICi}(\mathbf{r}) = V_{KS}(\mathbf{r}) - \left[\int d^3r' \frac{n_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc} [n_i^\uparrow(\mathbf{r}), n_i^\downarrow(\mathbf{r})] \right]. \quad (1.52)$$

Notons que l'on retranche ici la contribution d'un électron de l'orbitale i sans distinguer entre les différents niveaux de spin : cette expression est justifiée uniquement dans le cas d'une couche fermée. C'est l'approximation qui a été utilisé par exemple pour obtenir les résultats issue de la publication [70] dont nous retrouvons les résultats. Dans le cas d'une couche ouverte nous devons en plus prendre en compte les spins comme l'indique l'expression 1.53. Cette méthode a été nommé SIC_{pol} (pol pour polarisé). Tous les résultats de ce chapitre ont été réalisés en utilisant cette dernière correction.

$$v_{KS}^{SICi\sigma}(\mathbf{r}) = V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) - \left[\int d^3r' \frac{n_i^\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc} [n_i^\sigma(\mathbf{r}), 0] \right] \quad (1.53)$$

La correction SIC est surtout importante pour les phénomènes à longue portée. En effet, sans correction SIC, le potentiel d'échange-corrélation a un comportement asymptotique en décroissance exponentielle, tandis que la correction SIC lui donne le bon comportement en $\frac{1}{r}$ [56]. On peut voir les effets induits de ces diverses corrections sur le tableau 1.2. Il est aussi remarquable que les énergies des orbitales deviennent, quant à elles, beaucoup plus proches des valeurs expérimentales. Pour finir, la correction SIC induit une erreur sur l'orthogonalisation des orbitales mono-électroniques [56]. Néanmoins, nous avons imposé l'orthogonalisation des orbitales électroniques après chaque boucle auto-cohérente du calcul en implémentant la méthode de Gram-Schmidt. Les valeurs obtenues dans ce cas sont notées \perp dans le tableau 1.2 et confirment la faible erreur réalisée lorsque l'on n'impose pas l'orthogonalisation des orbitales. Dans la suite nous abandonnerons ce dernier raffinement.

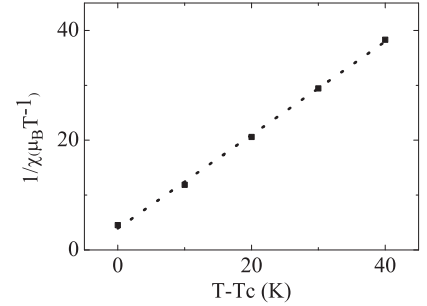


Figure 1.16: Loi de Curie-Weiss pour $T > T_C$

Table 1.2: Valeurs de l'énergie totale (colonne de gauche) et énergies de l'orbitale HOMO (colonne de droite) pour différentes approximations à température nulle (u.a.). Ces approximations sont détaillées dans le paragraphe dédié à la correction SIC (Self-Interaction Correction) en 1.6.

	Na_{20}		Ag_{20}		Ag_{27}	
	E_{tot}	E_{2s}	E_{tot}	E_{2s}	E_{tot}	$1f^{\uparrow}$
LDA	-20,92	-0,01297	-27,27	-0,01806	-	
X	-22,89	-0,07477	-29,82	-0,09436	-48,98	-0,06192
X SIC	-23,20	-0,1286	-30,22	-0,1602	-49,46	-0,1167
X SIC _{pol}	-22,99	-0,1181	-29,96	-0,1474	-49,13	-0,1073
X SIC _{pol} \perp	-22,99	-0,1181	-29,96	-0,1473	-49,13	-0,1074
XC	-23,49	-0,09969	-30,51	-0,1224	-49,88	-0,1024
XC SIC	-23,66	-0,1391	-30,74	-0,1718	-50,17	-0,1411
XC SIC _{pol}	-23,51	-0,1352	-30,55	-0,1667	-49,92	-0,1382
XC SIC _{pol} \perp	-23,51	-0,1352	-30,55	-0,1666	-49,92	-0,1383

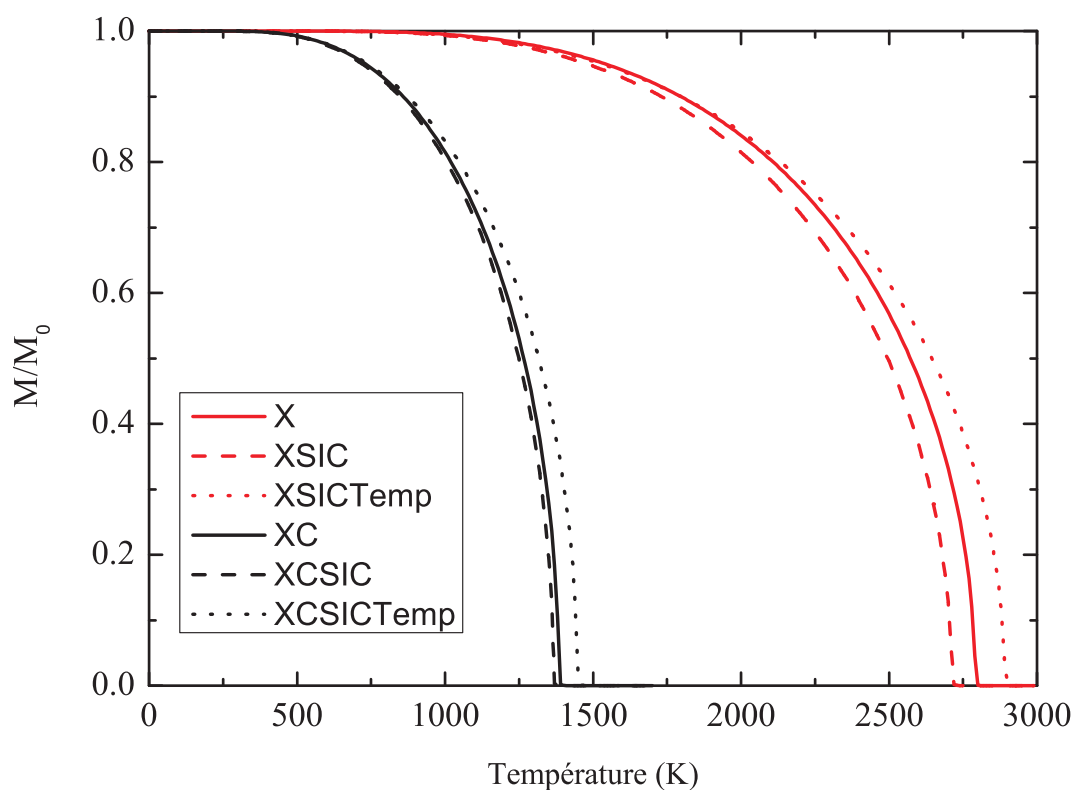


Figure 1.17: Influence de la corrélation, de l'auto-interaction et de la correction en température du terme d'échange

1.7 L'échange à température finie

L'une des premières étude publiée qui introduit de manière non-perturbative la température dans les termes d'échange-corrélation fut réalisée par Cowan et Ashkin dans le cadre du modèle de Thomas-Fermi [85]. Dans cette publication, Cowan montre que l'on peut réduire l'énergie d'échange locale à température finie pour un électron libre i d'impulsion \mathbf{p} dans un gaz électronique à l'expression,

$$E_{xi}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \int d^3q \frac{f(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{|\mathbf{q} - \mathbf{p}|^2}. \quad (1.54)$$

Cette expression porte en elle une difficulté difficile à surmonter : l'argument de la fonction de Fermi-Dirac f contient l'énergie de la particule qui elle même dépend de l'énergie d'échange. C'est ainsi, que pour simplifier le problème la plupart des approches ne considèrent que le terme d'énergie cinétique dans l'argument de la fonction f , c'est-à-dire travaillent dans le cadre du gaz de Fermi. Ainsi, à part les travaux systématiques effectués par Mahan [86, 87] les calculs ont quasiment tous été réalisés en considérant des nombres d'occupation ne prenant pas en compte les termes d'interaction dans leur argument. Malgré l'aspect bancal d'une telle approximation, qui n'est pas sans rappeler la résolution des équations de Hartree-Fock avec des ondes planes, cette approche présente l'avantage de simplifier grandement les calculs et d'avoir été traitée par Gupta et Rajagopal dans le cas d'un gaz d'électrons non polarisé (sans spins) [90, 91]. On peut ainsi mettre l'énergie d'échange sous la forme,

$$E_x^T[n, T] = E_x[n, 0] I(t) \quad (1.55)$$

avec $t = T/T_F[n(\mathbf{r})]$ avec $T_F[n(\mathbf{r})] = (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{2/3} / (2k_B)$. Au final, Gupta et Rajagopal [90] obtiennent,

$$V_x^\sigma(\mathbf{r}, T) = V_x^\sigma(\mathbf{r}, T = 0) \left(I(t) - \frac{1}{2} t \frac{dI(t)}{dt} \right) \quad (1.56)$$

avec,

$$I(t) = 2 \int_0^\infty dx dy xg(x)yg(y) \ln \left| \frac{x+y}{x-y} \right|, \quad (1.57)$$

où

$$g(x) = \frac{1}{1 + e^{\frac{x^2}{t} - \alpha}}. \quad (1.58)$$

α est solution de l'équation,

$$\frac{2}{3} t^{-\frac{3}{2}} = \int_0^\infty \frac{dx \sqrt{x}}{1 + e^{x-\alpha}}. \quad (1.59)$$

La programmation de cette correction en température nous a permis d'obtenir les résultats présentés sur les figures 1.19 et 1.17. Sur la première, on remarque tout d'abord que la différence δM d'aimantation entre deux simulations dont la seule différence est la prise en compte de la correction en température pour le terme d'échange est toujours positive ($\delta M > 0$). Ceci nous montre que l'utilisation de cette approximation engendre une légère augmentation de la température de Curie du système.

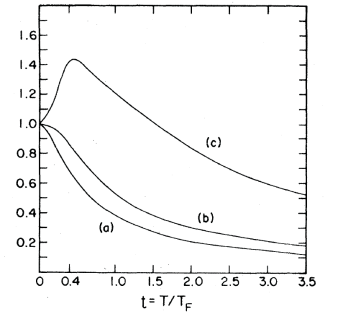
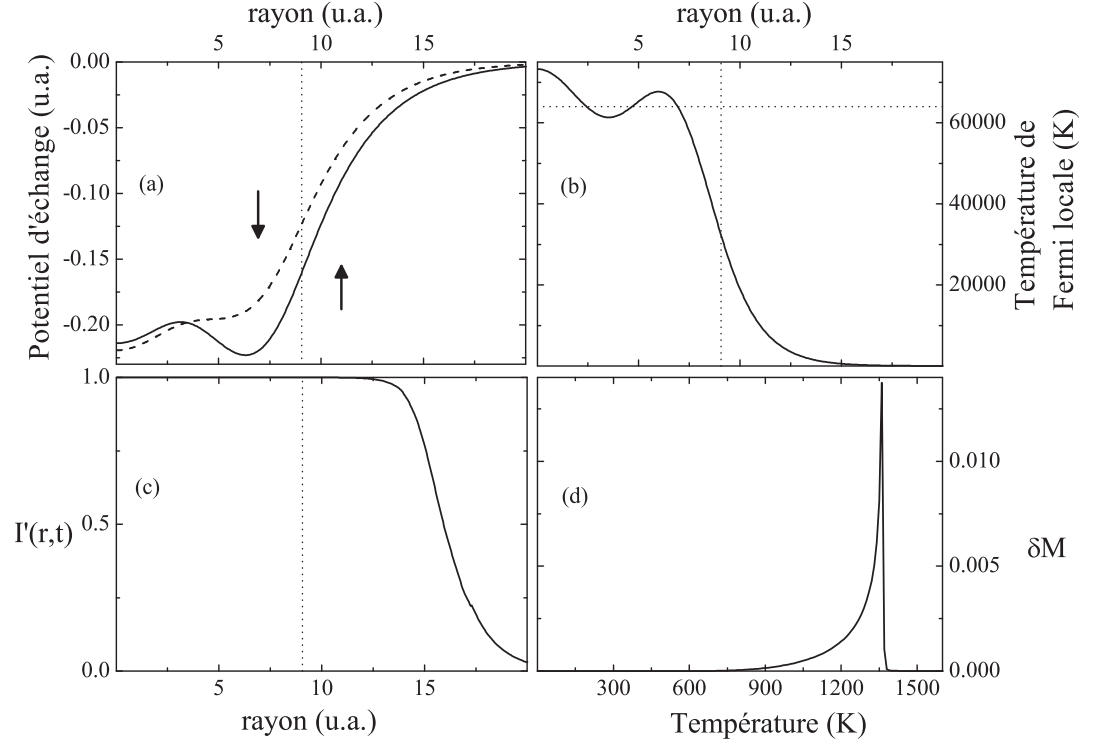


Figure 1.18: (a) $\frac{E_X(n,t)}{E_X(n,0)}$, (b) $\frac{V_X(n,t)}{V_X(n,0)}$ avec $V_X = \frac{\delta E_X}{\delta n}$, (c) $\frac{K_X(n,t)}{K_X(n,0)}$ avec $K_X = \frac{\delta^2 E_X}{\delta n^2}$. Résultats issus de [90]

Figure 1.19: Influence de la température sur l'échange, ligne verticale en pointillés : rayon du jellium. (a) Potentiel d'échange up (trait plein) et down (tirets) d'un agrégat de 27 particules ayant la densité de l'argent à 800 K. (b) Ligne horizontale en pointillé : température de Fermi pour l'argent massif ($T_F \sim 64000$ K). (c) $I'(r, T) = \frac{V_{xc}(r, T)}{V_{xc}(r, 0)}$, avec $t = \frac{T}{T_F(r)}$. (d) $\delta M = \frac{M' - M}{M_0}$, avec M' l'aimantation calculé avec un potentiel d'échange variant en fonction de la température [90, 91] voir l'extrait tiré de ces publication figure 1.18.



Cependant, la variation de l'aimantation est très faible, de l'ordre de 1%. Ceci peut se comprendre en comparant les figures 1.19 (a) et (c). La correction en température de l'échange ne se fait qu'à une distance qui est bien au delà du rayon du jellium, là où le potentiel d'échange est déjà faible. En effet, comme on peut le voir sur la figure 1.19 (b), la température locale de Fermi reste très supérieure à la température du système (ici 800K), jusqu'à des distances importantes, ceci étant directement lié au débordement de la densité électronique hors des frontières du jellium ou *spill out*. Etant donné le peu d'importance de l'approximation de Gupta-Rajagopal nous abandonnerons à l'avenir ce raffinement.

1.8 Autres résultats

1.8.1 Précision du calcul

Il est bien connu que les calculs de propriétés magnétiques exigent une grande précision numérique. Ceci est d'autant plus vrai pour les simulations qui sont réalisées proche de la température de Curie, c'est-à-dire à la transition de phase. Ce comportement est directement lié aux fluctuations décrites plus haut (voir figure 1.14) donnant lieu à des états instables entre les phases paramagnétique et ferromagnétique. Dans les calculs présentés ici, la convergence du processus Kohn-Sham auto-cohérent près de la température critique a été réalisée avec une précision de 10^{-7} . Ce point est clairement illustré sur la figure 1.20, où l'aimantation a été calculé avec différentes valeurs de précisions numériques.

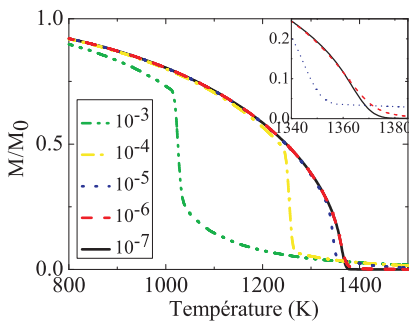


Figure 1.20: Rôle de la précision des calculs - Aimantation pour un agrégat de 27 particules ayant la densité de l'argent pour différentes précisions numériques de l'énergie. En encart, zoom proche de la température de Curie.

1.8.2 Effet de la charge

Pour des raisons techniques liées à la sélection en masse des agrégats, la plupart des expériences sur des agrégats libres sélectionnés en masse sont produit chargés. En outre, il est aussi intéressant d'étudier l'influence de la charge sur les propriétés magnétiques. Nous avons simulé l'aimantation pour deux agrégats ayant une structure isoélectronique de couche ouverte de 27 électrons de valence. Les résultats obtenus (figure 1.21) montrent la faible influence de la charge sur l'aimantation, la température de Curie étant légèrement supérieure (inférieure) pour une charge négative (positive). Comme nous allons le voir ceci est en accord avec l'évolution de la température de Curie avec la masse du système étudié.

1.8.3 Effet de la taille

L'une des conditions physiques que de notre modèle doit **impérativement** respecter est le fait que le système étudié - ayant la densité du sodium ou de l'argent - doit être paramagnétique dans sa phase *bulk* (solide massif). Pour le vérifier, nous avons calculé l'aimantation d'agrégats neutres de tailles variables contenant 13, 27, 63, 191 et 433 atomes. Tous ces agrégats ont pour dernière orbitale occupée (HOMO) une couche *d* à moitié remplie (excepté celui de 27 atomes qui a pour HOMO une couche *f* à moitié remplie). Ainsi, à température nulle tous les agrégats possèdent une aimantation de spin égale à $3\mu_B$.

Comme on pouvait s'y attendre, la température de Curie diminue avec la taille du système (cf. figure 1.22). On vérifie sur la figure 1.23 que la température de Curie suit une loi d'échelle fonction du nombre d'électrons présents en surface tel que $T_C \sim N^{-\frac{1}{3}}$.

1.8.4 Effet de la densité de spin

Sur la figure 1.25 on a représenté la courbe d'aimantation d'un agrégat de 27 atomes en fonction de la densité du métal massif (comme on peut le voir dans le paragraphe 1.3.3, lorsque r_S augmente, la densité électronique diminue). On observe la température critique diminuer avec la densité, c'est-à-dire lorsque r_S augmente. Ce comportement est semblable à celui qui est observé pour les matériaux ferromagnétiques massifs. L'explication physique sous-jacente est la suivante : les interactions d'échange-corrélation qui sont responsables du ferromagnétisme deviennent de plus en plus importantes à mesure que la densité électronique augmente. Par conséquent, l'énergie thermique - et la température de Curie associée - nécessaire pour détruire l'alignement des spins augmente avec la densité.

1.8.5 Effets combinés de la taille et du nombre de spins non appariés

Ici, nous étudions le magnétisme de spin pour une couche électronique *f* partiellement remplie. L'aimantation (normalisée à sa valeur M_0 à $T = 0$ K) en fonction de $T - T_C$ pour des agrégats de 21 à 33 atomes est représentée sur la figure 1.24(a). Ces systèmes correspondent au remplissage graduel de la couche *f*. Evidemment,

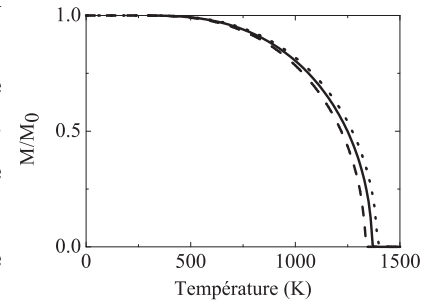


Figure 1.21: Rôle de la charge - Aimantation pour trois agrégats ayant la structure électronique correspondant à la figure 1.3, trait plein Ag_{27} , tirets Ag_{28}^+ (densité électronique plus faible), tireté point point Ag_{26}^- (densité électronique plus importante).

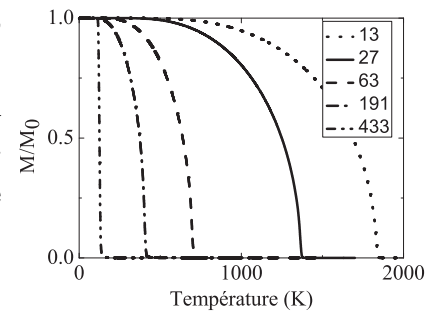


Figure 1.22: Rôle de la masse - Aimantation pour des agrégats de densité égale à l'argent pour des taille allant de 13 atomes (tirets à droite) jusqu'à 433 atomes (tireté point point à gauche) avec des valeurs intermédiaires de 27, 63 et 191 atomes.

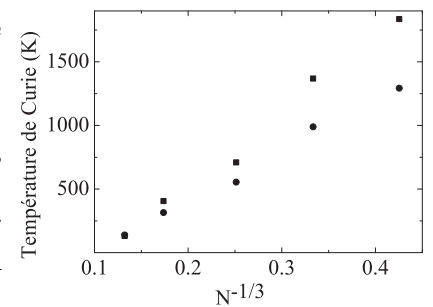
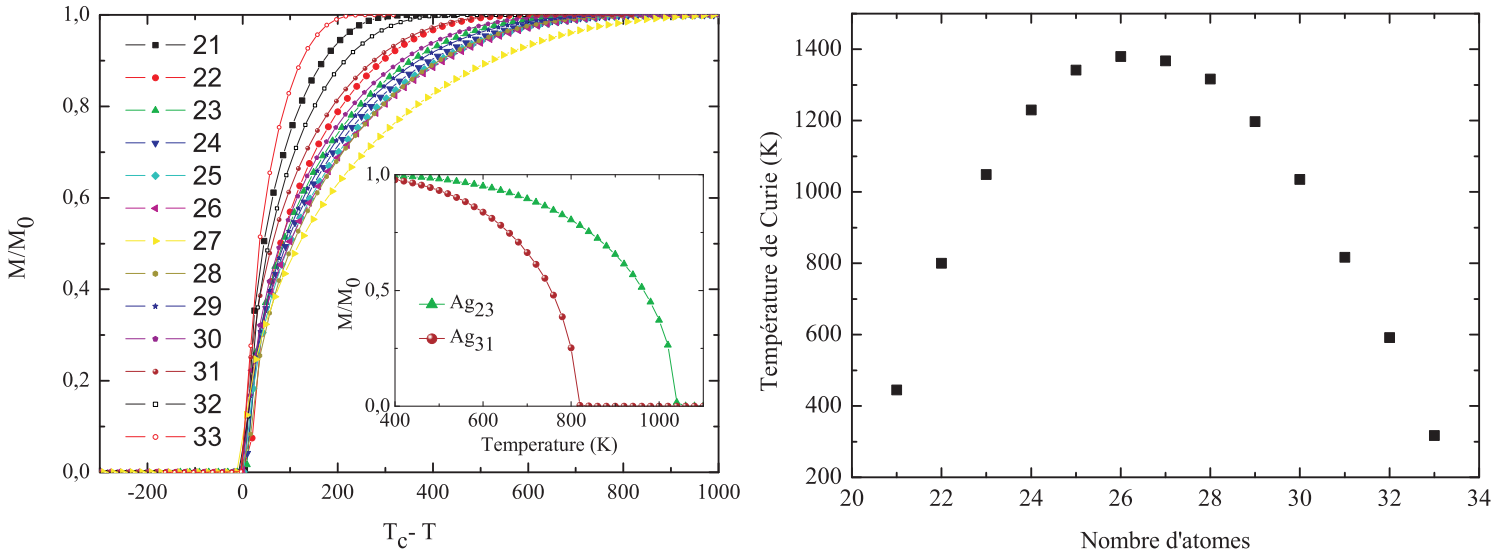


Figure 1.23: Température de Curie d'agrégats de 13, 27, 63, 191 et 433 atomes pour la densité de l'argent (carrés) et du sodium (ronds). On observe une loi d'échelle en $N^{-\frac{1}{3}}$



(a) Aimantation normalisée à M_0 en fonction de $T_C - T$ pour des agrégats de 21 à 33 atomes ayant la densité de l'argent. L'aimantation à température nulle est donné par $M_0(N) = (7 - |N - 27|) \mu_B$. En encart, aimantation normalisée à M_0 pour des agrégats de 23 et 31 particules en fonction de T . Ces deux agrégats ont une aimantation de $3\mu_B$ à température nulle.

(b) Température de Curie pour des agrégats de $N = 21$ à 33 atomes et ayant la densité de l'argent en fonction de N .

Figure 1.24: Etude de la désaimantation pour une couche f en fonction de la température.

les systèmes à couches fermées qui correspondent aux tailles 20 et 34, encadrent l'intervalle précédent [21, 33] et ne sont pas magnétiques. Bien que dans cette représentation (M/M_0 en fonction de $T - T_C$) toutes les courbes semblent présenter le même comportement (loi d'échelle), on remarque tout de même quelques différences. Les courbes les plus abruptes (21 et 33 atomes) sont celles liées à des systèmes peu magnétiques (un électron célibataire ou un trou dans la couche f). En revanche les courbes dont la pente est la plus douce sont celles liées à des systèmes proches du semi-remplissage (proche de 27 atomes). Une interprétation possible pourrait être que plus la valeur de l'aimantation à température nulle est grande, plus la température est *lente* à produire son effet pour désaimanter le système. Dans l'encart de la figure 1.24(a), on peut observer l'effet de la masse du système sur deux agrégats ayant la même aimantation à température nulle. Comme précédemment, on constate que la réduction du rapport aimantation sur volume induit une diminution de la température de Curie.

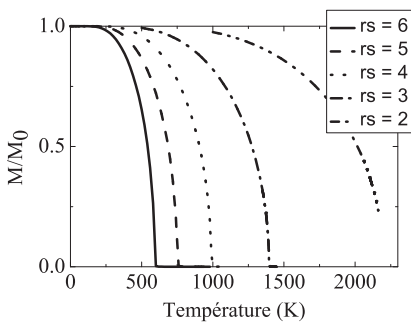


Figure 1.25: Effet de la densité de Spin - variation du rayon de Wigner-Seitz (r_S grand (petit) → densité faible (importante))

Comme on peut le constater sur la figure 1.24(b), la température de Curie la plus haute n'a pas été obtenue pour l'agrégat ayant la valeur de l'aimantation à température nulle la plus grande, à savoir Ag_{27} avec 7 spins non-appariés mais pour Ag_{26} . Ceci est clairement la conséquence d'un effet de taille. En effet, si l'on utilise seulement l'argument du nombre de spins non-appariés (qui donne une température de Curie maximale pour Ag_{27}) on oublie la dépendance de la température critique avec la

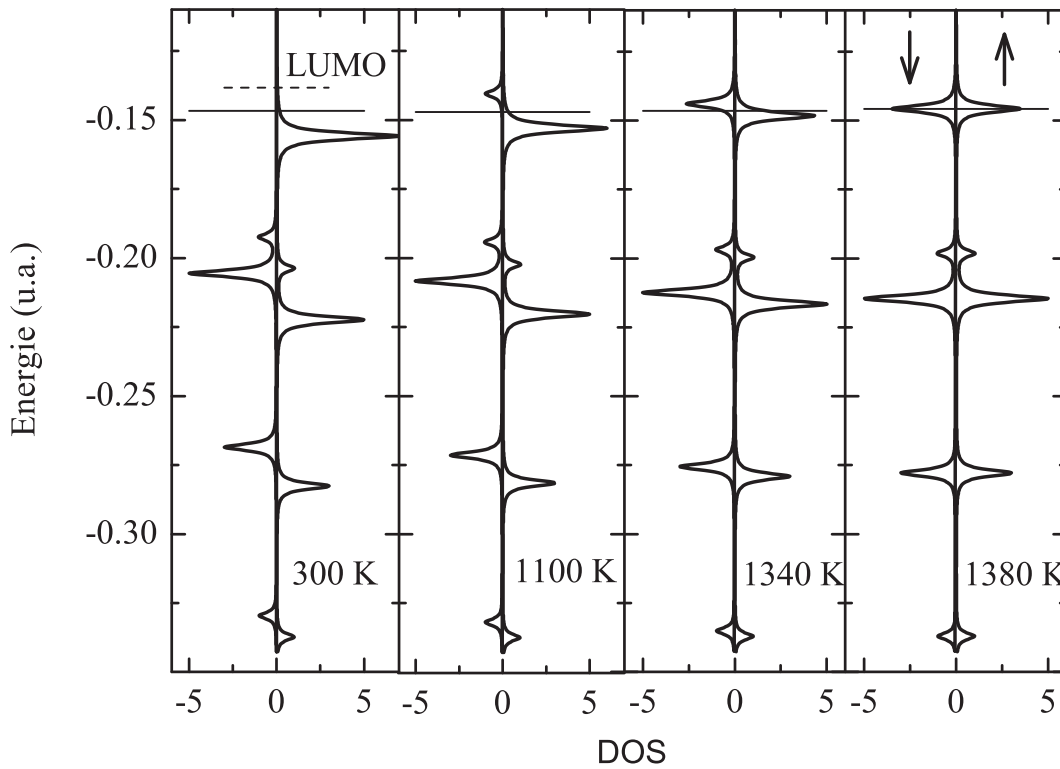


Figure 1.26: Densités d'états de spin en fonction de la température pour un agrégat de 27 atomes ayant la densité de l'argent. La ligne horizontale dans chaque graphique représente le potentiel chimique μ . Sur le graphique de gauche, (300K), la droite en tirets représente le niveau de la couche la plus basse non occupée LUMO (*Lower Unoccupied Molecular Orbital*).

taille de l'agrégat qui induit une tendance opposée. Soit T_{ref} la température de Curie de Ag_{27} . Ce système constituera notre référence pour la suite de la discussion. Afin d'être plus quantitatif nous avons effectué deux simulations numériques complémentaires : (i) pour un agrégat de 26 atomes (avec 6 spins non-appariés) ayant le même volume que Ag_{27} pour lequel nous avons trouvé une température critique inférieure à T_{ref} . Ce résultat est logique car la densité, par rapport à Ag_{27} est plus petite ; (ii) pour un agrégat de 27 atomes (avec 7 spins non-appariés) ayant le même volume que Ag_{26} nous avons trouvé une température critique supérieure à T_{ref} . Encore une fois, ce résultat est logique car la densité est maintenant plus grande que celle de Ag_{27} . Par conséquent, le fait que Ag_{26} est une température critique légèrement supérieure à celle de Ag_{27} est du aux effets combinés de la masse et du nombre de spins non-appariés. Pour finir, signalons que le jeu subtil qui existe entre ces deux effets ne nous permet pas de faire des prédictions sur la température de Curie maximale en fonction de la taille de l'agrégat.

1.8.6 Evolution de la densité de spin en fonction de la température

Nous pouvons appréhender l'aimantation à travers la densité d'état de spin. Nous présentons celle-ci sur la figure 1.26 où pour plus de clarté, nous avons multiplié les états discrets par une lorentzienne de FWHM de $0.086eV$. On peut remarquer sur cette figure que la désaimantation du système dépend de plusieurs paramètres. Ainsi, le potentiel chimique évolue avec la température. Celui-ci diminue lorsque la tem-

pérature augmente (ligne droite horizontale variant faiblement du haut vers le bas). Les énergies Kohn-Sham d'une même orbitale et de spins différents tendent vers la même valeur - les énergies spin-up (spin-down) augmentent (diminuent). L'orbitale LUMO (ligne horizontale en pointillés à 300 K) joue un rôle majeur dans l'évolution de l'aimantation. En effet, celle-ci se rapproche de l'orbitale HOMO lorsque la température augmente facilitant ainsi son peuplement. Les orbitales d'états excités d'énergie supérieure à la LUMO sont impliquées dans le calcul auto-cohérent mais leurs contributions restent largement insignifiantes en comparaison de cette dernière. Enfin, il est intéressant de remarquer que la position du potentiel chimique (ligne pleine) est située, en accord avec les lois de la mécanique statistique quantique à égale distance entre la LUMO et la HOMO.

Sur la figure 1.27 nous avons représenté la densité radiale d'aimantation $m(r)$, tel que l'aimantation M est donnée par,

$$M = 4\pi \int dr r^2 m(r) \quad (1.60)$$

1.8.7 Effet d'une perturbation du fond ionique

Afin d'affiner notre compréhension des processus impliqués dans la désaimantation thermique des agrégats métalliques à couches ouvertes, nous nous sommes intéressés à l'effet d'une dispersion spatiale des spins. Pour ce faire, le fond ionique a été rendu irrégulier afin de simuler la présence d'ions ou d'impuretés localisées près de la surface de l'agrégat. Ceci a été effectué dans le cadre de l'approximation du jellium sphérique et pour un agrégat de 27 atomes ayant la densité du sodium. La densité ionique perturbée $\rho_I^p(r)$ est calculée en trois étapes :

(i) Nous devons tout d'abord donner une extension spatiale à la densité ionique initiale $\rho_I(r)$ telle qu'elle est définie en (1.42) afin de lui faire perdre son caractère abrupte. A cette fin, nous calculons une nouvelle densité ionique $\tilde{\rho}_I(r)$ obtenue par la convolution de la densité ionique initiale avec une fonction exponentielle centrée sur la surface,

$$\tilde{\rho}_I(r) = N \frac{f(r)}{norm1} \quad (1.61)$$

avec,

$$f(r) = \int dr' \frac{\rho_I(r-r')}{1 + \exp(r_{jel} - r')}, \quad (1.62)$$

$$norm1 = 4\pi \int dr r^2 f(r), \quad (1.63)$$

où r_{jel} est le rayon du jellium.

(ii) Ensuite, nous avons choisi la perturbation de la densité ionique $\delta\rho_I(r)$ comme ayant la forme d'un sinus cardinal centré sur le rayon du jellium, d'amplitude $\epsilon = 10^{-3}$ et d'extention spatiale $R = 5$ u.a.,

$$\delta\rho_I(r) = \epsilon N \frac{\sin(\pi(r - r_{jel} - R))}{(\pi(r - r_{jel} - R))}, \quad (1.64)$$

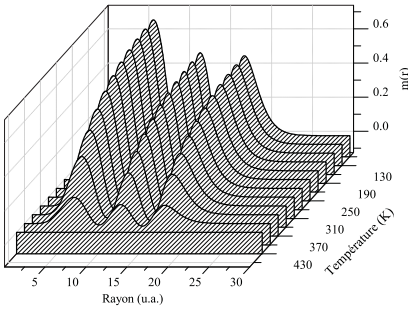
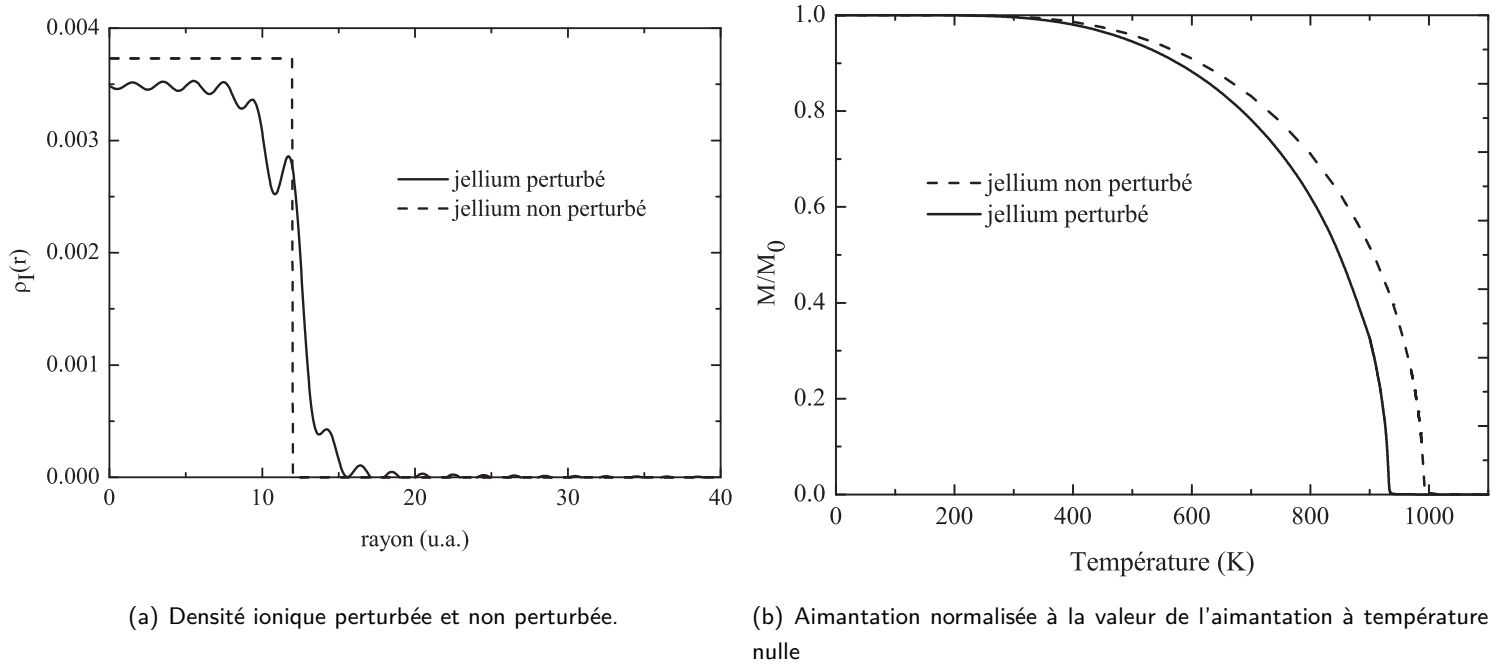


Figure 1.27: Evolution de la densité radiale d'aimantation en fonction de la température pour Ag_{27} . L'existence de noeuds est la conséquence directe d'une taille finie et d'une description quantique.



(a) Densité ionique perturbée et non perturbée.

(b) Aimantation normalisée à la valeur de l'aimantation à température nulle

Figure 1.28: Effet d'une perturbation ionique sur l'aimantation pour un système de 27 particules ayant la densité du sodium.

(iii) Pour assurer la normalisation de la densité ionique perturbée $\rho_I^P(r)$ nous avons calculé celle-ci de la manière suivante,

$$\rho_I^P(r) = A\tilde{\rho}_I(r) + \delta\rho_I(r), \quad (1.65)$$

où A est une constante de normalisation. La contrainte $4\pi \int dr r^2 \rho_I^P(r) = N$ impose alors que $A = (N - \text{norm2})/N$ avec $\text{norm2} = 4\pi \int dr r^2 \delta\rho_I(r)$. Finalement, on présente sur la figure 1.28(a) la densité ionique initiale avec la densité ionique perturbée du jellium. Sur la figure 1.28(b) nous pouvons observer l'influence de la perturbation du fond ionique sur l'aimantation en fonction de la température. Comme on pouvait s'y attendre, on constate une diminution de la température de Curie par rapport au cas non-perturbé. Celle-ci peut être associée à une perte de cohésion spatiale des spins dans l'agrégat.

1.9 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés thermiques d'agrégats métalliques, de métaux simples et nobles, à couches ouvertes dans le cadre du modèle jellium sphérique et de la théorie de la fonctionnelle de la densité locale de spin à température finie. Le magnétisme de spin de ces systèmes électroniques, qui peuvent être vus comme des « super-atomes », est seulement dû à des effets de taille finie et l'agencement des spins dans les différentes couches électroniques suit les règles de Hund. Une transition de phase ferromagnétique-paramagnétique a été identifiée et étudiée. Nous avons vérifié que celle-ci possède toutes les caractéristiques d'une transition de phase du second ordre. La température critique T_C dépend fortement des corrélations électroniques et tend vers zéro en $N^{-1/3}$ quand la taille du système

augmente. De façon surprenante, l'aimantation calculée en LSDA normalisée à sa valeur à température nulle et exprimée en fonction de T/T_C est identique à celle obtenue dans le cadre du modèle du champ moléculaire de Weiss. Au dessus de la température critique, la susceptibilité magnétique suit la loi de Curie-Weiss qui est vérifiée par la plupart des matériaux ferromagnétiques massifs. Ce résultat est en accord avec des mesures expérimentales récentes effectuées sur des agrégats de platine triés en masse [109]. Il semble que ce comportement, qui diffère de celui prédit par le modèle de Stoner classique basé sur des bandes paraboliques, soit lié au caractère discret du spectre électronique, conséquence directe de la taille finie du système. Finalement, il est important de souligner que pour observer ces phénomènes critiques il est nécessaire d'attendre un régime hors-équilibre où $T \gg T_i$. Ce régime de hautes températures électroniques peut être atteint en utilisant des techniques expérimentales de type pompe-sonde résolues en temps.

L'étude développée dans ce chapitre n'a portée que sur les aspects statiques. Dans les chapitres qui vont suivre nous aborderons la dynamique des charges et des spins. En particulier, dans le chapitre 2, le régime linéaire sera étudié dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité locale de spin dépendant du temps (TDLSDA) à température finie. Dans le but d'identifier le(s) mécanisme(s) responsable(s) de la désaimantation ultrarapide, le chapitre trois sera consacré au régime non linéaire et à l'interaction spin-orbite.

2 Réponse linéaire

2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT) à température finie

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT) est une extension des idées et des techniques développées dans le cadre statique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (cf. Chapitre 1). Elle nous permet de décrire la situation plus générale d'un système de charges et de spins soumis à l'action de champs externes variables au cours du temps. Cette approche dynamique est basée sur la densité électronique $n(\mathbf{r}, t)$ plutôt que sur la fonction d'onde à N -corps $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ du système. En effet, le théorème central de la TDDFT, le théorème de Runge-Gross [28, 29, 64], nous dit que toutes les observables sont uniquement déterminées par la densité.

D'un point de vue numérique, par rapport à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (TDSE) régissant l'évolution temporelle d'un système de N électrons en interaction mutuelle, la complexité est fortement réduite. En effet, la fonction d'onde dépend de $3N + 1$ variables $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ tandis que la densité ne dépend que de 4 variables (\mathbf{r}, t) . C'est une des raisons pour laquelle cette méthode est devenue si populaire en physique atomique et moléculaire ainsi que dans le domaine de la matière condensée. Un schéma numérique très efficace pour le calcul de la densité électronique $n(\mathbf{r}, t)$ est la formulation de Kohn-Sham (KS) de la TDDFT [42]. Dans cette dernière, les électrons sont indépendants et se déplacent dans un potentiel effectif local construit de telle manière que la densité KS soit la même que celle du système d'électrons interagissant. L'avantage de cette méthode réside dans la simplicité de son implémentation en comparaison des autres méthodes de la chimie quantique comme par exemple Hartree-Fock dépendant du temps (TDHF) ou bien la méthode de l'interaction de configuration (CI). Les équations de KS s'écrivent

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_k(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}, t) \right) \phi_k(\mathbf{r}, t) \quad k = 1, \dots, N \quad (2.1)$$

avec la densité KS donnée par

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=1}^{\infty} f_k |\phi_k(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.2)$$

où f_k sont les nombres d'occupation de l'état fondamental, et

$$V_{KS}(\mathbf{r}, t) = V_{ext}(\mathbf{r}, t) + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t) . \quad (2.3)$$

Dans l'expression ci-dessus, le premier terme est le potentiel externe (potentiel des ions, champ laser...), le deuxième est le potentiel de Hartree qui est solution de l'équation de Poisson¹ ($V_H(\mathbf{r}, t) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$), et le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation.

Le choix le plus courant pour V_{xc} est celui de l'approximation dite de la densité locale adiabatique (ALDA) donnée par

$$V_{xc}(\mathbf{r}, t) = \frac{d}{dn} [n\epsilon_{xc}(n)]_{n=n(\mathbf{r}, t)}, \quad (2.4)$$

où $\epsilon_{xc}(n)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène ayant pour densité n . Dans cette approche, la même fonctionnelle ayant servie à calculer les propriétés de l'état fondamental doit être employée pour effectuer les simulations dynamiques.

La validité de l'approximation locale a été discutée dans de nombreuses publications et livres [30]. Cette approximation fut remarquablement bien validée pour les systèmes électroniques inhomogènes. Au contraire, la validité de l'approximation adiabatique a été relativement peu étudiée. De manière générale, cette approche est supposée fonctionner pour des systèmes finis et dans le cas de processus dont l'évolution temporelle est très lente. La situation pour la matière infinie (solides massifs) est beaucoup plus controversée, en particulier dans la mesure où des inconsistances importantes dans la description des spectres optiques ont été reportées [120]. Il a été montré par Dobson [71] que l'approximation ALDA vérifie le théorème de Kohn quand celle-ci est utilisée pour décrire la dynamique d'un système d'électrons en interaction et confinés dans un potentiel harmonique externe (cf. Chapitre 3). Ce théorème garanti l'existence d'un état collectif évoluant à la même fréquence que celle du potentiel harmonique. Ceci correspond à une oscillation rigide de la fonction d'onde à N -corps (du gaz d'électrons) autour du centre de masse du potentiel externe.

A ce jour, il n'y a eu que quelques tentatives pour aller au delà de l'approximation ALDA. Les plus importantes sont les travaux de Gross et Kohn [182] et ceux de Vignale et Kohn [180]. Ces derniers sont les plus prometteurs en particulier en ce qui concerne les processus de relaxation électronique [181]. Contrairement à ALDA, l'approche de Gross et Kohn utilise un noyau d'échange-corrélation qui dépend de la fréquence (variable canoniquement conjuguée du temps) et ne vérifie pas le théorème de Kohn [67, 71]. Ce problème a été étudié par Vignale et Kohn [180] qui ont proposé une nouvelle approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité de courant (CDFT). Ce modèle est décrit en détail dans la référence [31]. A l'origine, CDFT a été développée par Vignale et Rasolt [72] dans le but de décrire, dans le cadre de la

1. L'équation de Poisson est $\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$. Avec $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ où Φ est le potentiel électrique produit par la distribution de charge $\rho = -en$ avec $e > 0$ on obtient $\nabla^2\Phi = \frac{en}{\epsilon_0}$. Dans l'équation de Schrödinger apparaît l'énergie potentielle à une particule qui est donnée par $V_H = -e\Phi$. C'est la forme différentielle du potentiel de Hartree qui peut selon les cas être employée plutôt que la forme intégrale. Pour des raisons pratiques, cette dernière est généralement utilisée pour des systèmes possédant la symétrie sphérique.

DFT, des situations dans lesquelles des champs magnétiques intenses et des courants orbitaux ne peuvent plus être ignorés.

Peu de travaux ont été menés pour étudier la dynamique électronique nonlinéaire de systèmes métalliques finis soumis à des champs externes intenses. En effet, la résolution des équations de Kohn-Sham dépendant du temps (2.1) est très difficile (et très couteuse en temps de calcul) et tout particulièrement pour des systèmes à trois dimensions (3D). Les premiers travaux pionniers effectués sur des agrégats métalliques de métaux simples sont dus à E. Suraud à Toulouse et P.-G. Reinhard à Erlangen [49]. Plus récemment, B. Gervais et E. Giglio [48] ont étudié le même problème dans une géométrie 3D en utilisant une technique de développement sur une base sphérique (cf. Chapitre 3). Malheureusement, cette approche est restreinte aux petits agrégats métalliques (typiquement $n < 10$). L'interaction d'une impulsion laser femtoseconde et intense avec une molécule de C_{60} (qui possède 240 électrons délocalisés et par conséquent peut être considérée dans une approche simplifiée comme étant un nano-objet métallique [97]) a été étudiée dans la référence [98] en employant une approche de type TDDFT. Toujours en ce qui concerne le C_{60} , Cormier *et col.* [99] ont étudié l'absorption multiphotonique et en particulier le processus ATI (Above Threshold Ionization : ionisation au dessus du seuil d'ionisation) en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger dépendant du temps (TDSE) dans l'approximation des électrons indépendants (SAE). Cette approximation consiste à résoudre les équations (2.1) en utilisant, à la place du potentiel effectif dépendant du temps $V_{KS}(\mathbf{r}, t)$ donné en (2.3), le potentiel statique de l'état fondamental et le potentiel électrique dépendant du temps du laser. Examinons maintenant le régime linéaire qui a été beaucoup plus étudié dans le passé.

Sous la condition que le champ externe est faible, le moyen le plus simple pour implémenter la TDDFT est de travailler dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. Cette approximation, a été utilisée pour la première fois par Zangwill et Soven [73], dans le contexte de la physique atomique pour étudier la photoionisation des atomes de gaz rares. Par la suite, ce formalisme a été étendu avec succès à des systèmes électroniques de plus en plus complexes : molécules [74], agrégats métalliques simples [75], agrégats de métaux nobles [76], films métalliques minces [77], boîtes quantiques [78], et systèmes massifs en matière condensée [120].

A ce jour, dans le domaine de la physique des nanoparticules et des agrégats, la plupart des applications du formalisme de Kohn-Sham dépendant du temps ont été menées à température nulle. Afin d'interpréter les expériences pompe-sonde femtoseconde résolues en temps effectuées sur des nanoparticules de métaux nobles, ce formalisme a été récemment étendu aux températures finies. Dans la suite nous décrivons brièvement cette approche en donnant les principales équations.

2.1.1 Etat fondamental

Le gaz d'électrons est supposé se trouver à l'équilibre thermodynamique à la température T . Dans la formulation de Kohn et Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité à température finie dans l'ensemble grand-canonique [42, 43, 90–93], la

densité électronique de l'état fondamental n du système à N -électrons peut s'écrire en fonction des orbitales et des énergies mono-électroniques ϕ_i et ε_i comme

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{\infty} f_k n_k(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{\infty} f_k |\phi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2.5)$$

où $f_k = [1 + \exp\{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T\}]^{-1}$ sont les nombres d'occupation de Fermi-Dirac et μ est le potentiel chimique. Ces orbitales et énergies obéissent l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

où $V_{KS}(\mathbf{r})$ est un potentiel effectif à une particule donné par

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

où $V_{ext}(\mathbf{r})$ est un potentiel externe (e.g. du au fond ionique), $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree qui est solution de l'équation de Poisson, et $V_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation défini par

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d}{dn} [n\omega_{xc}(n)]_{n=n(\mathbf{r})}, \quad (2.8)$$

où $\Omega_{xc}(n) \equiv \int n(\mathbf{r}) \omega_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$ est le potentiel thermodynamique d'échange-corrélation [20]. La température apparait dans la procédure autocohérente seulement au travers des nombres d'occupation et du potentiel thermodynamique d'échange-corrélation.

Aux basses températures (i.e. $T \ll T_F[n(\mathbf{r})]$ où $T_F[n(\mathbf{r})] = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{2/3}$ est la température de Fermi locale), $\omega_{xc}(n)$ peut être remplacé de façon sûre par son expression à température nulle à savoir par $\epsilon_{xc}(n)$. Le potentiel chimique est déterminé de manière autocohérente en imposant la conservation du nombre total d'électrons à partir de l'équation. (2.5) [95, 96].

2.1.2 Etats excités

Dans l'approche usuelle de la TDLDA au premier ordre à $T = 0$ et dans le domaine des fréquences, la densité électronique induite $\delta n(\mathbf{r}; \omega)$ est reliée à $\delta V_{ext}(\mathbf{r}'; \omega)$, la transformée de Fourier (par rapport au temps) du potentiel externe dépendant du temps (engendré, par exemple, par le champ électrique du laser), via la relation [73, 75, 79]

$$\delta n(\mathbf{r}; \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \delta V_{ext}(\mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}' \quad (2.9)$$

où $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ est la fonction de corrélation densité-densité retardée (ou fonction de réponse dynamique corrélée). Il est possible de réécrire la densité induite comme

$$\delta n(\mathbf{r}; \omega) = \int \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \delta V_{KS}(\mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}' \quad (2.10)$$

avec

$$\begin{aligned} \delta V_{KS}(\mathbf{r}; \omega) &= \delta V_{ext}(\mathbf{r}; \omega) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\delta n(\mathbf{r}'; \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ &+ \int f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \delta n(\mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.11)$$

où la fonction $f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ est la transformée de Fourier du terme dépendant du temps défini par $f_{xc}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \equiv \delta V_{xc}(\mathbf{r}, t) / \delta n(\mathbf{r}', t')$ et $\chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ est la fonction de corrélation densité-densité retardée à particules indépendantes (ou fonction de réponse dynamique libre). A partir des équations (2.9 - 2.11) nous voyons que χ^0 et χ sont reliées par une équation intégrale (de type équation de Dyson)

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \int \int \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) \\ &\times K(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'''; \omega) \chi(\mathbf{r}''', \mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''', \end{aligned} \quad (2.12)$$

avec l'interaction résiduelle définie par

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega). \quad (2.13)$$

Dans l'approximation de la densité locale adiabatique (ALDA) le terme d'échange-corrélation ne dépend pas de la fréquence et est local spatialement. Il se réduit à [73, 79]

$$f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{d}{dn} [V_{xc}(n)]_{n=n(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.14)$$

Nous devons mentionner que la fonctionnelle, V_{xc} dans l'expression ci-dessus est la même que celle utilisée dans le calcul de l'état fondamental (cf. équation 2.8). Pour les systèmes électroniques saturés en spin nous avons

$$\begin{aligned} \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= 2 \sum_{jk} [f_j^0 - f_k^0] \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - (\epsilon_k - \epsilon_j) + i\eta} \\ &= \sum_k^{occ} \phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}') G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_k + \hbar\omega) + \\ &\sum_k^{occ} \phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_k - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.15)$$

où $\phi_k(\mathbf{r})$ et ϵ_k sont les fonctions d'onde KS et les énergies à une particule, respectivement. G_+ est la fonction de Green retardée à une particule et f_k^0 sont les nombres d'occupation de Fermi-Dirac à $T = 0$ K (0 ou 1). Toutes ces quantités sont obtenues en utilisant la procédure décrite précédemment avec $f_k = f_k^0$ dans l'équation (2.5). Afin de produire des résultats numériques manipulables, une petite partie imaginaire est introduite au niveau de la fréquence pour contourner dans le plan complexe la singularité pour $\hbar\omega = \epsilon_k - \epsilon_j$. Ainsi on a $\omega \rightarrow \omega + i\delta$ avec $\eta = \hbar\delta$.

A température finie, dans l'ensemble grand-canonique, la fonction de corrélation densité-densité retardée à particules indépendantes s'écrit comme [93]

$$\chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega; T) = \frac{1}{Z_G} \sum_{n,N} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} [E_n(N) - N\mu] \right\} \chi_{n,N}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega; T) \quad (2.16)$$

où Z_G est la fonction de partition grand-canonique

$$Z_G = \sum_{n,N} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} [E_n(N) - N\mu] \right\} \quad (2.17)$$

avec $E_n(N)$ l'énergie de l'état $|nN\rangle$ ayant N électrons, μ le potentiel chimique et

$$\begin{aligned} \chi_{n,N}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega; T) &= \sum_m \frac{\langle nN | \hat{n}(\mathbf{r}) | mN \rangle \langle mN | \hat{n}(\mathbf{r}') | nN \rangle}{\hbar\omega - (E_m(N) - E_n(N)) + i\eta} \\ &- \frac{\langle nN | \hat{n}(\mathbf{r}') | mN \rangle \langle mN | \hat{n}(\mathbf{r}) | nN \rangle}{\hbar\omega + (E_m(N) - E_n(N)) + i\eta}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Dans l'expression ci-dessus, $\hat{n}(\mathbf{r})$ est l'opérateur densité de particule défini à partir des opérateurs de champ

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

avec $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_k \hat{a}_k^\dagger \phi_k^*(\mathbf{r})$ et $\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_k \hat{a}_k \phi_k(\mathbf{r})$. En utilisant les techniques standards de la théorie des champs il est possible de montrer que

$$\begin{aligned} \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega; T) &= \sum_k f_k \phi_k^*(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}') G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_k + \hbar\omega; T) \\ &+ \sum_k f_k \phi_k(\mathbf{r})\phi_k^*(\mathbf{r}') G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_k - \hbar\omega; T) \end{aligned} \quad (2.20)$$

où $f_k = [1 + \exp\{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T\}]^{-1}$. Jusqu'à maintenant nous avons supposé que l'interaction résiduelle est indépendante de la température. Cette hypothèse est consistante avec l'utilisation de $\omega_{xc}(n) = \varepsilon_{xc}(n)$ dans le calcul des propriétés de l'état fondamental. Par conséquent, comme pour $T = 0$, la fonction de réponse est solution de l'équation de Dyson (2.12) avec χ^0 donnée par l'équation (2.20).

Le formalisme décrit plus haut peut-être employé pour calculer l'absorption optique par une nanoparticule métallique de rayon R . Si la longueur d'onde λ de la lumière incidente est telle que $\lambda \gg R$ alors l'approximation dipolaire est valide. A partir de la polarisabilité dynamique dipolaire définie par,

$$\alpha(\omega; T) = \int \delta n(\mathbf{r}; \omega; T) \delta V_{ext}(\mathbf{r}; \omega) d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

on obtient la section efficace d'absorption dipolaire [9]

$$\sigma(\omega; T) = \frac{\omega}{\varepsilon_0 c} \text{Im}[\alpha(\omega; T)]. \quad (2.22)$$

Comme pour le cas à température nulle, la section efficace d'absorption dipolaire vérifie la règle de somme bien connue de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) [38]

$$\int \sigma(\omega; T) d\omega = \frac{2\pi^2 N}{c}. \quad (2.23)$$

2.1.3 Application à la spectroscopie femtoseconde

Les techniques de spectroscopie femtoseconde sont bien adaptées pour l'étude des mécanismes de relaxation de l'énergie dans les nanoparticules métalliques (cf. références [169, 187]). Les expériences ont été effectuées avec des nanoparticules de métaux nobles contenant plusieurs milliers d'atomes et insérées dans une matrice transparente. En utilisant une configuration expérimentale de type pompe-sonde on peut avoir accès à la dépendance spectrale et temporelle de la transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T}(\tau, \omega)$, définie comme la différence normalisée entre la transmission de

l'impulsion sonde avec ou sans impulsion pompe. Cette quantité contient en principe *toute l'information* sur la dynamique électronique qui est mesurée en fonction du délai temporel τ entre la pompe et la sonde et de la fréquence de l'impulsion laser sonde ω . Pour des délais pompe-sonde supérieurs à quelques centaines de femtosecondes, la thermalisation des électrons est atteinte ce qui a pour conséquence une augmentation de la température électronique de plusieurs centaines de degrés. Cependant, à cette échelle de temps, la distribution électronique n'est pas à l'équilibre thermodynamique avec le réseau, la relaxation avec celle-ci s'effectuant en quelques picosecondes grâce au couplage électron-phonon. L'échange d'énergie entre les électrons et le réseau peut être modélisé par le modèle à deux températures qui introduit une température électronique dépendant du temps $T(t)$ [119]. Plus de détails concernant ce modèle sont donnés dans l'annexe A.1. Sous les conditions que les changements de la fonction diélectrique (calculée au niveau microscopique par le biais de la TDLDA) par rapport à la situation non-perturbée : (i) soient faibles (condition pour être dans le régime linéaire) et (ii) ne soient dus uniquement qu'à la modification de la température électronique, on peut alors identifier la dépendance spectrale de la transmission différentielle mesurée pour un délai pompe-sonde donné comme étant la différence des sections efficaces d'absorption linéaires évaluées à différentes températures électroniques. Plus précisément, la transmission différentielle s'exprime comme

$$\frac{\Delta \mathcal{T}}{\mathcal{T}}(\tau, \omega) = \frac{\mathcal{T}[T(\tau), \omega] - \mathcal{T}[T(0), \omega]}{\mathcal{T}[T(0), \omega]} = -\Delta \tilde{\alpha}(\omega) l \quad (2.24)$$

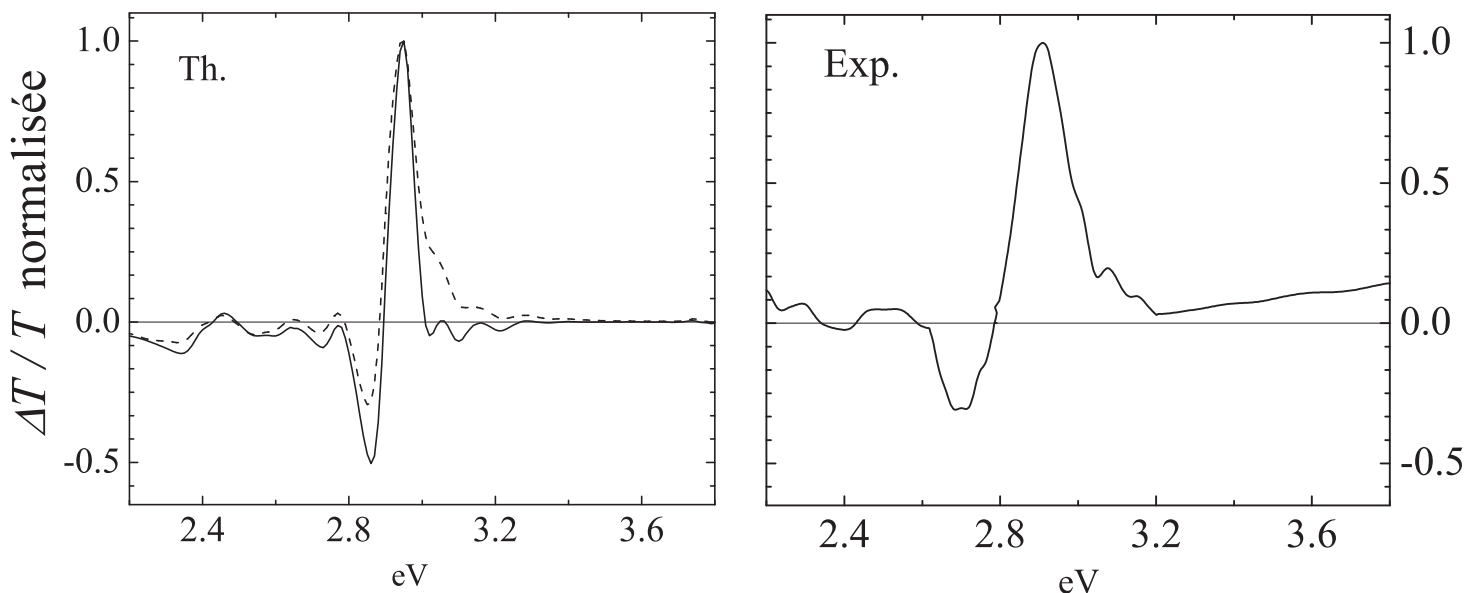
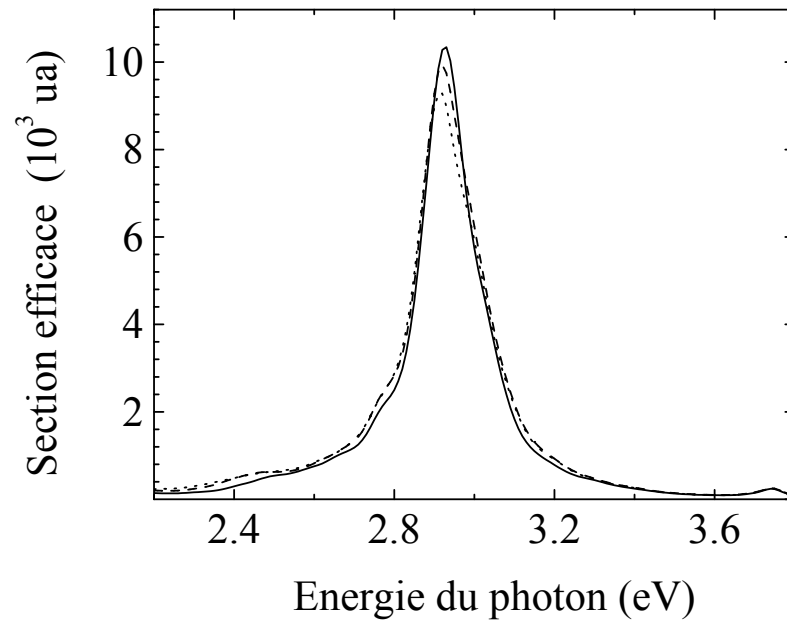
$$= \frac{3}{2\pi R^2} [\sigma(\omega; T(0)) - \sigma(\omega; T(\tau))] \quad (2.25)$$

où $l = 2R$ est l'épaisseur de l'échantillon (ici, le diamètre de la nanoparticule), $\mathcal{T}[T(\tau), \omega]$ et $\mathcal{T}[T(0), \omega]$ sont, respectivement, les transmissions de la sonde en présence et absence de la pompe et $\Delta \tilde{\alpha}$ est le changement d'absorption induit par la pompe. Clairement, $\mathcal{T}[T(0), \omega]$ correspond à une absorption à la température ambiante $T(0) = 300$ K ce qui correspond aux conditions habituelles rencontrées dans les expériences pompe-sonde.

2.1.4 Systèmes à couches électroniques fermées

Dans la référence [95] le spectre optique d'une nanoparticule Ag_{2998} à couches fermées et insérée dans une matrice transparente (alumine $\epsilon_m = 1.5$) a été calculé pour trois valeurs de la température. Le diamètre de la particule est 4.6 nm et l'énergie du photon (de l'impulsion sonde) va de 2.2 eV à l'énergie seuil des transitions interbandes qui se situe à 3.8 eV, i.e. dans la région spectrale associée au plasmon de surface des nanoparticules d'argent. Toutes ces valeurs correspondent aux conditions expérimentales des expériences qui ont été effectuées dans notre laboratoire [169]. Les résultats sont présentés sur la figure. 2.1. La force d'oscillateur est de 90%. En effet, du à la présence de la résonance de plasmon de surface, quasiment toute la force d'oscillateur est concentrée dans cet intervalle d'énergie. On peut clairement observer un déplacement spectral vers le rouge en fonction de la température.

Figure 2.1: Section efficace de photo-absorption TDLDA (en unités atomiques) de Ag_{2998} insérée dans une matrice transparente ($\epsilon_m = 1.5$) en fonction de l'énergie du photon sonde. ligne continue : $T = 0$ K; ligne en tirets : $T = 300$ K; ligne en pointillés : $T = 1200$ K.



(a) Prédictions théoriques TDLDA pour Ag_{2998} encapsulée dans une matrice transparente. Ligne continue : $T = 600$ K; ligne en pointillés : $T = 1200$ K. [169].

Figure 2.2: Transmission différentielle normalisée ($\Delta T/T$) en fonction de l'énergie du photon de l'impulsion sonde exprimée en eV. - La TDLDA à température finie face à l'expérience.

Sur la figure 2.2(a), les prédictions de la transmission différentielle normalisée (cf. équation (2.25)) sont présentées en fonction de l'énergie du photon de l'impulsion sonde. La comparaison est effectuée pour deux températures $T = 600$ K et $T = 1200$ K. La forme asymétrique de $\Delta\mathcal{T}/\mathcal{T}$ autour de l'énergie de la résonance est due à l'effet combiné du déplacement spectral vers le rouge et d'un élargissement du plasmon de surface.

Sur la figure 2.2(b) le spectre expérimental de $\Delta\mathcal{T}/\mathcal{T}$ normalisé obtenu pour un délai temporel pompe-sonde de $\tau = 2$ ps est présenté. La longueur d'onde de l'impulsion pompe est fixée à 400 nm (laser titane-saphir) et l'impulsion sonde vient d'un continuum généré dans un cristal de saphir [169, 193]. On remarque que la transmission obtenue possède un comportement caractéristique d'un profil de Fano. On peut dès lors supposer l'existence d'un couplage entre les états liés du système et le continuum.

2.1.5 C₆₀

Le formalisme de la TDLDA à température finie peut être employé pour étudier le processus de photoionisation (photoémission en matière condensée) d'une nanoparticule métallique sphérique de rayon R . Dans l'approximation dipolaire (valable si la longueur d'onde λ de la radiation lumineuse incidente est telle que $\lambda \gg R$) nous avons pour une polarisation linéaire $\delta V_{ext}(\mathbf{r}; \omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mathcal{V}_{ext}(r) Y_{10}(\hat{r})$ avec $\mathcal{V}_{ext}(r) = r$. Dans l'approximation à électrons indépendants, la section efficace de photoionisation depuis une couche initiale fermée nl vers un état final appartenant au continuum $\epsilon l'$ est donnée par [32]

$$\sigma_{nl}(\omega; T) = \frac{8\pi\omega}{3c} \frac{f_{nl} N_{nl}}{(2l+1) p_{nl}} \sum_{l'=l\pm 1} |d_{nl,\epsilon l'}|^2 \quad (2.26)$$

avec

$$d_{nl,\epsilon l'} = \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int_0^\infty P_{nl}(r) \mathcal{V}_{ext}(r) P_{\epsilon l'}(r) dr. \quad (2.27)$$

Dans l'expression ci-dessus, N_{nl} est la dégénérescence de la sous-couche nl ($N_{nl} = 2 \times (2l+1)$ pour une couche fermée) est $f_{nl} = [1 + \exp\{(\varepsilon_{nl} - \mu)/k_B T\}]^{-1}$. L'impulsion du photoélectron est $p_{nl} = \sqrt{\omega - I_{nl}} = k_{nl}$ avec $I_{nl} = |\varepsilon_{nl}|$. Comme habituellement la fonction d'onde de l'état lié s'écrit sous la forme $\phi_i(\mathbf{r}) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\hat{r})$ et la fonction d'onde du continuum $P_{\epsilon l}$ se comporte asymptotiquement comme

$$\begin{aligned} P_{\epsilon l}(r) &\overset{r \rightarrow \infty}{\sim} [\cos(\delta_l) F_l(kr) + \sin(\delta_l) G_l(kr)] \\ &= \sin(kr - \frac{l}{2}\pi + \frac{z}{k} \ln(2kr) + \Delta_l) \end{aligned} \quad (2.28)$$

où les fonctions $F_l(kr)$ and $G_l(kr)$ sont, respectivement, les fonctions coulombiennes sphériques régulières et irrégulières associées à la charge asymptotique z vue par l'électron éjecté (ici $z = 1$) et $\Delta_l = \sigma_l + \delta_l$ avec la déphasage coulombien $\sigma_l = \arg\Gamma(l+1 - i\frac{z}{k})$ [33]. La section efficace totale de photoionisation s'obtient à partir

de σ_{nl} en sommant sur tous les états occupés

$$\sigma(\omega; T) = \sum_{nl} \sigma_{nl}(\omega; T) . \quad (2.29)$$

Le potentiel effectif $\delta V_{KS}(\mathbf{r}; \omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mathcal{V}_{KS}(r; \omega) Y_{10}(\hat{r})$ incorpore le phénomène d'écrantage (ou de polarisation) dynamique. En effet, le champ électrique dépendant du temps provenant du photon est écranté par les électrons du C_{60} . Les effets de polarisation peuvent être importants et, en général, ils dépendent de la fréquence de la perturbation. Quand les corrélations électroniques sont prises en compte, la section efficace de photoionisation partielle est obtenue à partir des expressions (2.26) et (2.27) en utilisant $\mathcal{V}_{KS}(r; \omega)$ à la place de $\mathcal{V}_{ext}(r)$.

La distribution angulaire du photoélectron provenant de la sous-couche nl est donnée par

$$\frac{d\sigma_{nl}(\omega; T)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(\omega; T)}{4\pi} \left[1 + (-2)^{-|\mu|} \beta_{nl}(\omega; T) P_2(\cos \theta) \right] \quad (2.30)$$

où μ dépend de la polarisation du photon incident (pour une lumière non-polarisée μ est égale à zéro) et β_{nl} est le paramètre d'asymétrie angulaire défini comme

$$\begin{aligned} \beta_{nl}(\omega; T) &= \left\{ (l+2)|d_{l>}|^2 + (l-1)|d_{l<}|^2 + 6\sqrt{l(l+1)} \operatorname{Re} \left(d_{l>} d_{l<}^* e^{i(\Delta_{l>} - \Delta_{l<})} \right) \right\} \\ &\times \left[(2l+1) (|d_{l>}|^2 + |d_{l<}|^2) \right]^{-1} . \end{aligned} \quad (2.31)$$

Dans l'expression ci-dessus, les conventions suivantes ont été employées : $l_{>} = l+1$, $l_{<} = l-1$ et $d_{l_{<}} \equiv d_{nl, \ell l-1}$.

La section efficace différentielle totale s'écrit

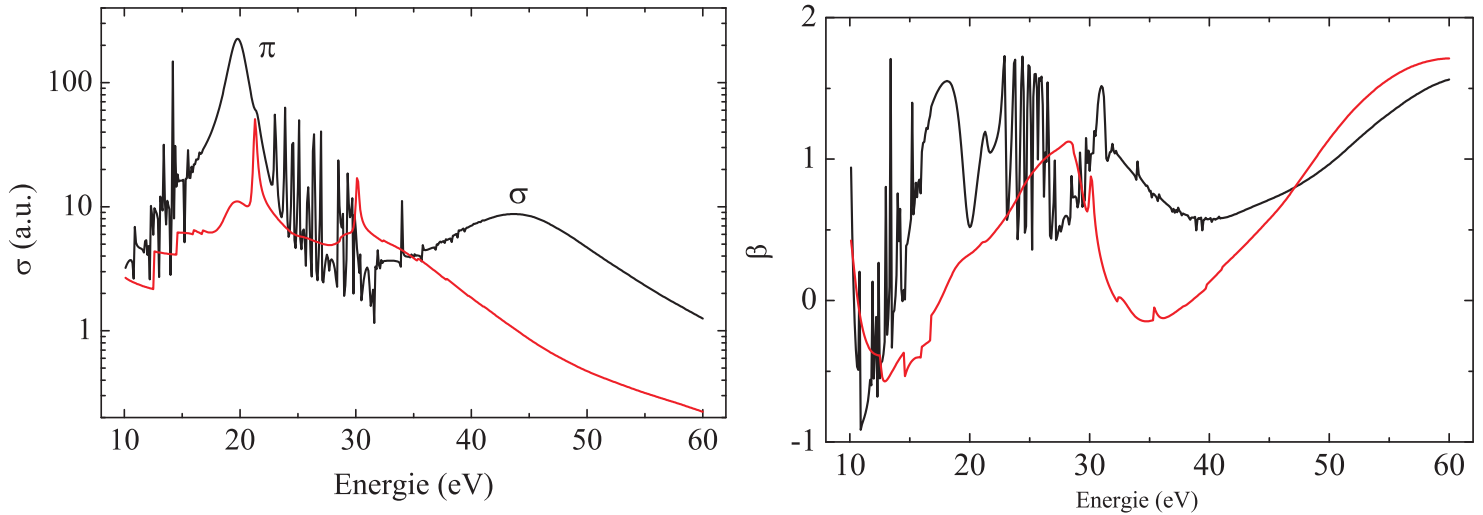
$$\frac{d\sigma(\omega; T)}{d\Omega} \equiv \sum_{nl} \frac{d\sigma_{nl}(\omega; T)}{d\Omega} = \frac{\sigma(\omega; T)}{4\pi} \left[1 + (-2)^{-|\mu|} \beta(\omega; T) P_2(\cos \theta) \right] \quad (2.32)$$

où $\beta = (\sum_{nl} \beta_{nl} \sigma_{nl}) / \sigma$.

La section de photoabsorption et le paramètre d'asymétrie TDLDA sont présentés sur les figures 2.3. L'énergie du photon s'étend de 10 eV (proche du seuil d'ionisation qui se trouve à 7.58 eV) jusqu'à 60 eV. Comme indiqué dans la référence [100], afin d'être en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs ab-initio de chimie quantique, la section efficace calculée à partir d'un modèle de type "jellium" doit être déplacée en énergie d'une quantité 2.5 eV. Ici, nous avons utilisé la même correction.

Les deux quantités (σ and β) présentent de nombreuses résonances aigues d'autoionisation. Ces résonances sont la conséquence d'une interférence quantique entre le processus d'ionisation directe (état lié - état libre du continuum) et des excitations discrètes entre états liés. Ces dernières sont très nombreuses à cause de l'utilisation de la correction d'auto-interaction (cf. Chapitre 1) qui engendre beaucoup d'états de Rydberg dont les énergies sont comparables à celles obtenues dans la littérature. Il est important de noter que ces derniers jouent un rôle important dans la dynamique de photoionisation [99].

Les deux maximums qui apparaissent dans la section efficace autour de 20 eV et 45 eV sont associés respectivement, à la résonance de plasmon des électrons π et des électrons σ .

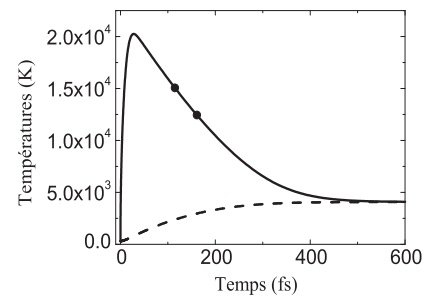
(a) Section efficace de photoionisation du C_{60} à $T = 0$ K.(b) Paramètre d'asymétrie à $T = 0$ K.**Figure 2.3:** Courbes en noir : TDLDA. Courbes en rouge : réponse libre.

La caractéristique la plus frappante de la figure 2.3(b) est le comportement du paramètre d'asymétrie autour des deux résonances collectives. En particulier, la variation de β au environ du plasmon π est très importante (supérieure à l'unité pour un intervalle d'énergie de 1.5 eV, voir figure 2.5(a)) et devrait être observable en utilisant des techniques d'imagerie de photo électrons. Il s'avère donc que la résonance plasmon dans le continuum est associée à un effet important d'orientation sur l'émission du photoélectron.

La Figure 2.4 présente l'évolution temporelle des températures électronique et ionique (du réseau) calculée dans le cadre du modèle à deux températures décrit en A.1 pour un laser ayant une fluence $\mathcal{F} = 3 \text{ mJcm}^{-2}$ et une durée d'impulsion $\tau_p = 30 \text{ fs}$ soit une intensité de $1 \times 10^{11} \text{ Wcm}^{-2}$. Les points représentent les températures électroniques pour lesquelles nous avons effectué les calculs TDLDA. Plus explicitement on a $(T(K), t(fs))$: (15000, 115) et (12500, 160). Le modèle à deux températures prédit que les ions et les électrons sont à l'équilibre thermodynamique après 500 fs ce qui est compatible avec les résultats expérimentaux [101].

Les figures 2.6 montrent la section efficace de photoionisation et le paramètre d'asymétrie dans la région du plasmon π calculés pour trois valeurs de la températures électroniques. On observe clairement un déplacement vers le bleu et un élargissement de la résonance quand la température augmente. Ce comportement n'est pas le même que celui observé pour des nanoparticules d'argent autour de la résonance de plasmon de surface [95]. En effet, dans ce cas on observe un déplacement vers le rouge associé à un élargissement. Nous pensons que cette différence est due au fait que dans le cas du C_{60} , la résonance de plasmon π se situe dans le continuum tandis que pour les particules d'argent le plasmon de surface est en dessous du seuil d'ionisation. Dans la référence [96] une analyse du comportement thermal du plasmon de surface pour des petits agrégats de sodium est donnée.

Comme on peut l'observer sur la figure 2.6(a), la section efficace de photoioni-

**Figure 2.4:** Evolution de la température électronique (ligne pleine) et du réseau cristallin (tirets) du C_{60} dans le modèle à deux températures. Impulsion laser de fluence $\mathcal{F} = 3 \text{ mJ cm}^{-2}$ et de durée $\Delta = 30 \text{ fs}$.

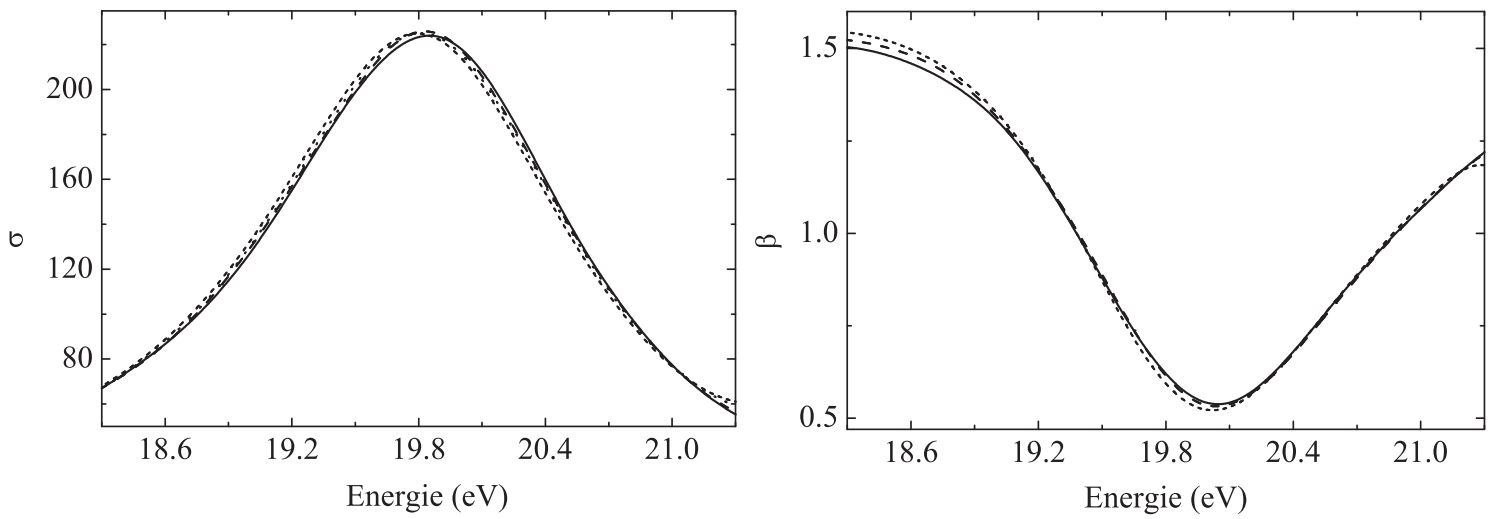
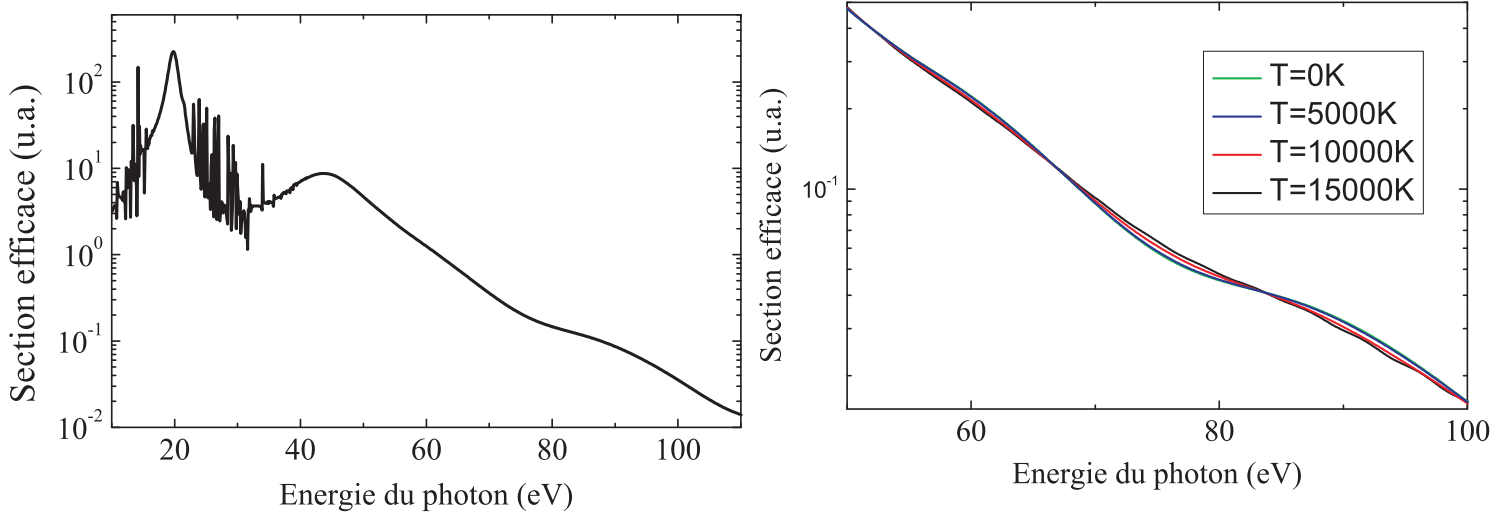
(a) Paramètre d'asymétrie autour du plasmon des électrons π .(b) Section efficace de photoionisation autour du plasmon des électrons π .

Figure 2.5: TDLDA - C₆₀, détail au voisinage du plasmon π . Ligne en trait continu : $T = 15000$ K ; ligne en tirets : $T = 12500$ K ; ligne en tirets courts $T = 0$ K.



(a) Fines oscillations à partir de 60 eV.

(b) Détail pour différentes températures.

Figure 2.6: TDLDA - section efficace de photoionisation du C₆₀ à haute énergie.

sation oscille légèrement en fonction de l'énergie du photon. L'origine physique de ce comportement est connu. Il résulte d'une interférence quantique entre différentes trajectoires du photo électron émis depuis la cage du fullerène. Il a été étudié théoriquement et vérifié expérimentalement dans les références [104, 105]. Une cause importante et fondamentale de *décohérence* est liée à l'interaction d'un système quantique avec son environnement. Récemment² [102, 106, 107], l'équipe d'Anton Zeilinger à Vienne a observé un phénomène de décohérence thermique dans une expérience d'interférométrie atomique avec des agrégats carbonés C_{60} et C_{70} . Nous avons l'intime conviction que cet effet pourrait s'expliquer dans le cadre de la TDLDA à température finie. En effet, pour les agrégats d'alcalins ce modèle prédit un changement de comportement du système qui passe d'un comportement quantique à un comportement semi-classique au alentours de 1000 K [96]. Cette valeur de température est compatible avec celle mesurée dans l'expérience de Vienne. Il est important de souligner qu'une température de 1000 K pour des agrégats de métaux simples ne peut être atteinte qu'en régime femtoseconde quand la distribution électronique n'est pas à l'équilibre thermodynamique avec la distribution ionique. Ceci n'est pas le cas pour les agrégats carbonés de type C_{60} ou C_{70} pour lesquels à 1000 K, les deux populations, électronique et ionique, sont à l'équilibre³. Rappelons que notre modèle est basé sur une description statistique, c'est-à-dire qu'il ne décrit pas les mécanismes incriminés mais nous permet simplement d'étudier notre système à différentes températures d'équilibre. La manière dont cette température d'équilibre est atteinte n'est donc pas explicite. En revanche, le fait qu'un phénomène d'origine purement quantique (interférences) disparaisse avec la température nous conduit à penser que la température est intimement liée avec la décohérence du système.

Dans le cadre de notre modèle, nous avons donc étudié l'influence de la tempé-

2. Des physiciens autrichiens ont observé le phénomène de décohérence, c'est-à-dire de transition du comportement quantique au comportement classique, pour ce qui concerne les molécules de carbones C_{70} . Les scientifiques avaient par le passé constaté des phénomènes d'interférence quantique pour des objets non macroscopiques : électrons, atomes et petites molécules. En 1999, le groupe de Vienne observa que les molécules C_{60} et C_{70} présentaient des propriétés d'onde. Avec un diamètre d'environ un nanomètre, il s'agissait alors des plus gros objets à manifester un phénomène d'interférence quantique. Depuis, l'équipe a observé ce phénomène de propriétés d'onde pour de plus gros objets, dont le tétraphénylporphyrine, molécule présente dans la chlorophylle et l'hémoglobine et dont le diamètre est d'environ 2 nanomètres. Markus Arndt, Anton Zeilinger et leurs collègues de l'Université de Vienne ont, lors de leurs dernières expériences, dirigé un faisceau de molécule C_{70} à travers un système laser destiné à les chauffer à 5000 K. A mesure que les molécules se refroidissaient, elles passaient à travers un interféromètre contenant des réseaux de diffraction dotés de deux fentes. L'idée de l'expérience est semblable à celle des fentes de Young : si les objets ont un comportement quantique ont doit observer un profil d'interférences, et non une distribution gaussienne signature d'un comportement classique. Le choix du C_{60} est particulièrement judicieux puisqu'il s'agit d'un objet mésoscopique. D'après les résultats, les molécules C_{70} adoptent un comportement d'onde quantique, se matérialisant par une haute qualité de la figure des franges d'interférence, en dessous de 1000 K environ. Les molécules deviennent graduellement classiques lorsqu'elles sont chauffées ; le phénomène d'interférence s'affaiblit jusqu'à disparaître.

3. A titre indicatif, la température de vaporisation à pression atmosphérique du graphite est 5100 K tandis que celle du Sodium n'est que de 1150 K.

rature sur l'amplitude des oscillations de la section efficace de photoionisation en fonction de l'énergie du photon. On peut clairement voir sur la figure 2.6(b) qu'une augmentation de la température engendre un lissage des oscillations. La disparition totale des oscillations correspond à la perte du principe d'interférences et donc à la transition quantique-classique. Nous prédisons l'apparition de celle-ci autour de 15000 K. La température de transition quantique-classique mesurée par l'équipe de Zeilinger sur du C_{70} se situe aux alentours de 3000 K [102]. Pour le C_{60} il n'existe malheureusement pas à ce jour de mesure de cette quantité.

Nous pensons que les raisons de cette différence sont : (i) le C_{60} ayant une structure beaucoup plus compacte et sphérique que le C_{70} il n'est pas anormal de trouver une température de transition plus haute pour ce système ; (ii) Notre modèle de structure électronique étant somme toute assez rudimentaire il semble difficile d'être vraiment quantitatif. Malgré tout, nous pensons que notre approche est pertinente pour expliquer les phénomènes de décohérence thermique dans des systèmes moléculaires mésoscopiques [121].

2.2 Dynamique des spins (TDLSDA) à température finie.

La dynamique des processus magnéto-optiques dans les nanostructures métalliques dépend fortement des régimes temporels et des échelles spatiales qui sont étudiés. Les échelles de temps ultrarapides ($t < 10^{-12}$ s) ont été explorées il n'y a qu'un peu plus de 10 ans. En 1996, le groupe de Jean-Yves Bigot à Strasbourg a montré l'existence de processus de désaimantation ultrarapide (en moins de 100 femtosecondes) induit par une impulsion femtoseconde sur des films minces ferromagnétiques de Nickel [126]. A ce jour, les mécanismes qui sont à l'origine de ce phénomène ne sont ni compris ni pleinement identifiés.

Un traitement adapté pour décrire la dynamique des spins nécessite d'étendre le modèle TDLDA afin d'y inclure les degrés de liberté de spin. Dans la suite, le formalisme de la fonctionnelle de la densité locale de charge et de spin dépendant du temps (TDLSDA) dans le régime linéaire à température nulle et finie est présenté.

2.2.1 Formalisme TDLSDA

La généralisation de la TDLDA en régime linéaire aux systèmes électroniques polarisés en spin (systèmes à couches électroniques ouvertes) a été effectuée pour la première fois par Rajagopal [80]. Dans la suite nous donnons les principales étapes et équations de cette approche ainsi que son extension à température finie qui, à notre connaissance, n'a jamais été explorée.

Dans le cadre théorique de la DFT on peut calculer la matrice densité de spin $n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ définie par

$$n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \langle 0 | \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}) | 0 \rangle \quad (2.33)$$

où $\hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r})$ et $\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r})$ sont les opérateurs de champ correspondant respectivement à la création et à l'annihilation d'un électron avec un spin σ et à la position \mathbf{r} , et $|0\rangle$ est

l'état fondamental du système. Quand le système est soumis à une excitation faible caractérisée par un potentiel local et dépendant du spin $\delta V_{ext}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}; \omega)$ (cette quantité décrit le couplage de la charge et du spin des électrons aux champs électrique et magnétique externes) la fonction de réponse spin-densité est définie par l'équation suivante

$$\delta n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}; \omega) = \sum_{\sigma_1\sigma_2} \int \chi_{\sigma\sigma',\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \delta V_{ext}^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}'. \quad (2.34)$$

Pour des raisons de simplicité, dans la suite nous nous restreignons au cas du magnétisme colinéaire, i.e. au cas où l'aimantation est dans une direction uniforme. Cette restriction amène à une matrice densité de spin qui est diagonale ($n_{\sigma\sigma'} = n_{\sigma}\delta_{\sigma\sigma'}$) et a des expressions simplifiées. Ainsi, la fonction de réponse spin-densité définie par l'équation (2.34) se réduit à

$$\delta n_{\sigma}(\mathbf{r}; \omega) = \sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \delta V_{ext}^{\sigma'}(\mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}' \quad (2.35)$$

qui peut se réécrire comme

$$\delta n_{\sigma}(\mathbf{r}; \omega) = \sum_{\sigma'} \int \chi_{\sigma\sigma'}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \delta V_{KS}^{\sigma'}(\mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}' \quad (2.36)$$

avec

$$\begin{aligned} \delta V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}; \omega) &= \delta V_{ext}^{\sigma}(\mathbf{r}; \omega) \\ &+ \sum_{\sigma'} \int \left\{ \frac{e^2/4\pi\epsilon_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \right\} \delta n_{\sigma'}(\mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Dans l'expression ci-dessus, la fonction $f_{xc}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ est la transformée de Fourier du terme dépendant du temps $f_{xc}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \equiv \delta V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}, t)/\delta n_{\sigma'}(\mathbf{r}', t')$ et $\chi_{\sigma\sigma'}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ est la fonction de corrélation spin-densité retardée à particules indépendantes. Pour des systèmes électroniques polarisés en spin, le potentiel d'échange-corrélation est défini par

$$V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial}{\partial n_{\sigma}} \{n\omega_{xc}(n_{+}, n_{-})\} \right]_{n_{+}=n_{+}(\mathbf{r}); n_{-}=n_{-}(\mathbf{r})}, \quad (2.38)$$

où $\Omega_{xc}[n_{+}, n_{-}] = \int n(\mathbf{r})\omega_{xc}(n_{+}(\mathbf{r}), n_{-}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$ est le potentiel thermodynamique d'échange-corrélation et ω_{xc} le potentiel thermodynamique d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène calculé à la densité locale n et à l'aimantation $m = n_{+} - n_{-}$. En notant que

$$\frac{\partial}{\partial n_{\sigma}} \{n\omega_{xc}(n_{+}, n_{-})\} = \frac{\partial}{\partial n} \{n\omega_{xc}(n, m)\} + \sigma \frac{\partial}{\partial m} \{n\omega_{xc}(n, m)\},$$

l'expression (2.38) peut se réécrire comme [81]

$$V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial}{\partial n} \{n\omega_{xc}(n, m)\} \right]_{n=n(\mathbf{r}); m=m(\mathbf{r})} + \sigma \mu_B B_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.39)$$

où $B_{xc}(\mathbf{r}) = \mu_B^{-1} \left[\frac{\partial}{\partial m} \{n\omega_{xc}(n, m)\} \right]_{n=n(\mathbf{r}); m=m(\mathbf{r})}$ est le champ magnétique d'échange-corrélation qui agit sur les spins, et $\mu_B = e\hbar/(2m)$ est le magneton de Bohr.

C'est un champ magnétique interne. Les fonctions de réponse χ^0 et χ sont reliées par une équation intégrale (pour être plus précis, dus aux degrés de liberté de spin, c'est une équation intégrale matricielle)

$$\begin{aligned} \chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= \chi_{\sigma\sigma'}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \sum_{\sigma_1\sigma_2} \int \int \chi_{\sigma\sigma_1}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) \\ &\times K^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'''; \omega) \chi_{\sigma_2\sigma'}(\mathbf{r}''', \mathbf{r}'; \omega) d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''', \end{aligned} \quad (2.40)$$

avec l'interaction résiduelle définie par

$$K^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{\sigma_1\sigma_2} + f_{xc}^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega). \quad (2.41)$$

Comme pour la TDLDA, dans l'approximation de la densité locale adiabatique (ALDA) le terme d'échange-corrélation ne dépend pas de la fréquence et est local spatialement. L'étude des corrélations dynamiques qui permettent d'aller au-delà de l'approximation ALDA sont présentées et étudiées dans le chapitre 3 et dans l'annexe consacrée au collisions électrons-électrons (cf A.11). Il se réduit à

$$f_{xc}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[\frac{\partial^2 [n\omega_{xc}(n, m)]}{\partial n_\sigma \partial n_{\sigma'}} \right]_{n=n(\mathbf{r}); m=m(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.42)$$

Mentionnons que la fonctionnelle ω_{xc} dans l'expression ci-dessus doit être la même que celle qui est utilisée pour le calcul de l'état fondamental (cf. équation (2.38)). En utilisant les mêmes techniques de théorie des champs utilisées précédemment pour la TDLDA (cf. Section 2.1.2), on peut montrer que la fonction de réponse libre s'écrit comme

$$\begin{aligned} \chi_{\sigma\sigma'}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega; T) &= \delta_{\sigma\sigma'} \sum_k f_k^\sigma \phi_k^{\sigma*}(\mathbf{r}) \phi_k^\sigma(\mathbf{r}') G_+^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_k^\sigma + \hbar\omega; T) \\ &+ \sum_k f_k^\sigma \phi_k^\sigma(\mathbf{r}) \phi_k^{\sigma*}(\mathbf{r}') G_+^{\sigma*}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_k^\sigma - \hbar\omega; T), \end{aligned} \quad (2.43)$$

où $\phi_k^\sigma(\mathbf{r})$ et ε_k^σ sont, respectivement, les fonctions d'onde et les énergies Kohn-Sham mono-électroniques. G_+^σ est la fonction de Green retardée à une particule pour les spins σ et $f_k^\sigma = [1 + \exp\{(\varepsilon_k^\sigma - \mu)/k_B T\}]^{-1}$.

Comme précédemment pour la TDLDA, nous avons supposé que l'interaction résiduelle (2.41) ne dépend pas de la température. Ceci est consistant avec l'utilisation de $\omega_{xc}(n, m) = \epsilon_{xc}(n, m)$ dans le calcul des propriétés de l'état fondamental.

A partir du formalisme que nous venons de décrire on peut obtenir différentes quantités.

2.2.2 Excitation des charges

Pour une perturbation qui n'agit que sur les charges, c'est à dire que

$$\delta V_{ext}^\sigma(\mathbf{r}; \omega) = \delta V_{ext}(\mathbf{r}; \omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0(\theta, \phi) \quad (2.44)$$

on obtient la section efficace dipolaire,

$$\sigma_{nn} = \frac{\omega}{\epsilon_0 c} \text{Im} [\alpha_n(\omega; T)], \quad (2.45)$$

où α est la polarisabilité électrique dipolaire dynamique définie par

$$\alpha_n(\omega; T) = \int [\delta n_+(\mathbf{r}; \omega; T) + \delta n_-(\mathbf{r}; \omega; T)] \delta V_{ext}(\mathbf{r}; \omega) d\mathbf{r}. \quad (2.46)$$

Par analogie, on peut définir une quantité qui est construite à partir de l'aimantation locale (à la place de la densité locale)

$$\sigma_{mn} = \frac{\omega}{\varepsilon_0 c} \text{Im} [\alpha_m(\omega; T)], \quad (2.47)$$

où α_m est la polarisabilité magnétique dipolaire dynamique définie par

$$\alpha_m(\omega; T) = \int [\delta n_+(\mathbf{r}; \omega; T) - \delta n_-(\mathbf{r}; \omega; T)] \delta V_{ext}(\mathbf{r}; \omega) d\mathbf{r}. \quad (2.48)$$

On peut montrer que σ_{mn} vérifie la règle de somme suivante

$$\int \sigma_{mn}(\omega; T) d\omega = \frac{2\pi^2 M(T)}{c} \quad (2.49)$$

où $M = N^+ - N^-$ est l'aimantation totale du système (N^+ étant le nombre de spins up et N^- le nombre de spins down). Il est important de noter que M dépend en général de la température (cf. Chapitre 1, [156]).

2.2.3 Excitation des charges et des spins

Pour une perturbation agissant sur les spins et les charges, c'est à dire que

$$\delta V_{ext}^\sigma(\mathbf{r}, \omega) = \sigma \delta V_{ext}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.50)$$

on obtient des quantités analogues à σ_{nn} et σ_{mn} , à savoir σ_{nm} et σ_{mm} . Celles-ci sont définies de la même manière à partir des équations (2.45-2.48)⁴.

2.2.4 Résultats

Dans ce paragraphe, nous présentons quelques résultats obtenus dans le cadre de la TDSLDA à température finie sur des systèmes électronique à couches électroniques ouvertes. On rappelle la notation utilisée pour la section efficace dipolaire de photoabsorption :

$$\sigma \quad \underbrace{m}_{\text{Observable}} \quad \underbrace{n}_{\text{Excitation}} \quad (2.51)$$

où n symbolise les charges (via la densité de charge) et m les spins (via la densité d'aimantation de spin). La figure 2.7 montre la section efficace de photo-absorption σ_{nm} pour Na_{27} . Dans le cadre théorique de la TDLDA à température finie il a été montré dans la référence [96] que la résonance de plasmon de surface (RPS) dans les agrégats de métaux simples se déplacent spectralement de manière non monotone avec la température électronique. Quand celle-ci augmente, la réponse optique de l'agrégat passe graduellement d'un comportement quantique à un comportement

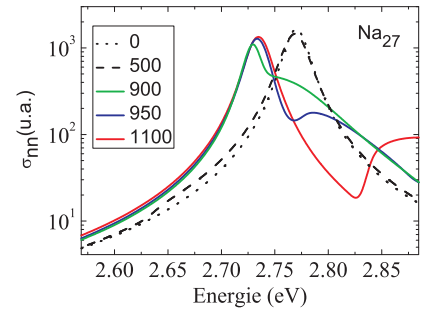


Figure 2.7: Section efficace TDSLDA σ_{nm} de photoabsorption pour Na_{27} dans la région spectrale de la résonance de plasmon de surface pour différentes températures. Les températures sont indiquées en Kelvin.

4. Notons au passage que la réalisation expérimentales d'excitations dynamiques de spin reste sujet à caution.

semi-classique. A basse température les effets de couches électroniques sont importants et le débordement (ou *spill-out*) de la distribution électronique amène à un déplacement vers le rouge (ou *red-shift*) de la RPS. A plus haute température, la densité d'états électroniques de l'agrégat acquiert un caractère continu qui a pour conséquence un déplacement vers le bleu de la RPS. Cet effet n'a pas encore été observé mais pourrait l'être en utilisant des techniques de spectroscopie femtoseconde. Dans le cas de Na_{27} on retrouve le même comportement en fonction de la température, avec une température de transition qui se situe aux alentours de 900 K.

Sur la figure 2.8, la section efficace σ_{mn} est présentée dans la région spectrale des excitations de spin qui se situe à basse énergie. Les charges sont excitées (excitation dipolaire) indépendamment de leurs spins (n) et l'on sonde la dynamique d'aimantation (m). La température varie entre 0 et 1000 K, cette dernière étant légèrement supérieure à la température de Curie du système qui est égale à $T_C = 989.5$ K (cf. figure 2.10). σ_{mn} présente une excitation de spin vers 0.85 eV qui est la manifestation directe de l'asymétrie existante entre les populations de spins up et down. Lorsque l'on dépasse la température critique on observe une disparition complète de cette résonance comme l'indique la flèche noire.

Sur la figure 2.9, la section efficace σ_{mm} est présentée dans la région spectrale de la résonance de plasmon de surface. Les charges sont excitées de manière différenciées en fonction de leur état de spin (m) et l'on sonde la dynamique des spins (m). A température nulle on observe une excitation dominante située à la fréquence de la RPS. A mesure que la température augmente, celle-ci se déplace spectralement vers le rouge avant de disparaître complètement pour $T > T_C$. Cette disparition est la signature du découplage entre la dynamique des spins et celle des charges qui s'opère pour une température supérieure à la température de Curie du système. Nous pensons que ce résultat est important.

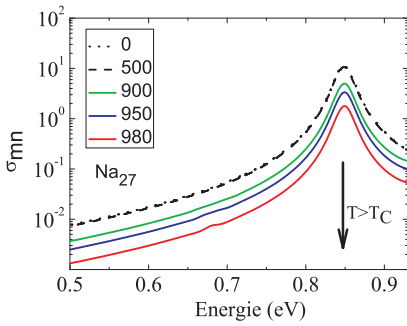


Figure 2.8: σ_{mn} pour Na_{27} ($T_c = 989.5$ K cf. fig 2.10) dans la région des excitations de spins. Les températures sont indiquées en Kelvin. On observe la réponse des spins disparaître au delà de la température de Curie.

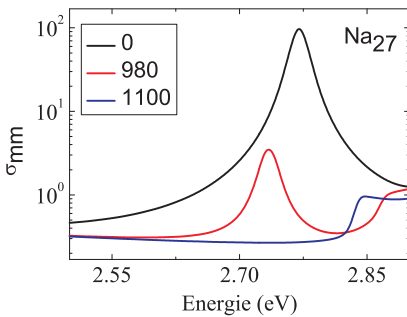
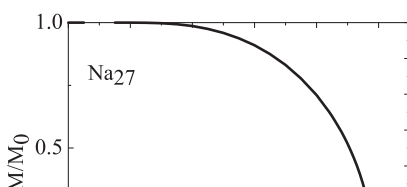


Figure 2.9: σ_{mm} pour Na_{27} ($T_c = 989.5$ K cf. fig 2.10) dans la région spectrale de la RPS. Les températures sont indiquées en Kelvin. On observe la signature d'une excitation de spin qui disparaît au delà de la température de Curie.

Pour compléter notre étude, nous présentons sur la figure 2.11 les sections efficaces σ_{nn} et σ_{mm} de Na_6^+ (configuration électronique $1s^21p^3$ et $T_C = 1780$ K) calculées pour deux températures : $T = 0$ K qui correspond à un état ferromagnétique (courbes bleues) et $T = 2000$ K qui correspond à un état paramagnétique (courbes rouges). On retrouve toutes les observations évoquées plus haut, à savoir :

- Pour σ_{nn} où les charges sont excitées indépendamment de leur état de spin, on a en bas à gauche (indiqué par une petite flèche) l'effet de la dynamique des spins sur celle des charges. En effet, à la même énergie, on observe une excitation de spin dominante dans la section efficace σ_{mm} . Cette trace des spins sur le spectre optique de photo absorption habituellement mesuré (σ_{nn}) disparaît lorsque l'agrégat devient paramagnétique (courbe rouge).
- Pour σ_{mm} où les porteurs de charge sont excités en fonction de leur état de spin (cf. équation 2.50), on observe vers 3 eV la signature sur la dynamique des spins de la résonance de plasmon de surface. Celle-ci disparaît (grande flèche et courbe rouge) quand le système se trouve dans un état paramagnétique. Ceci



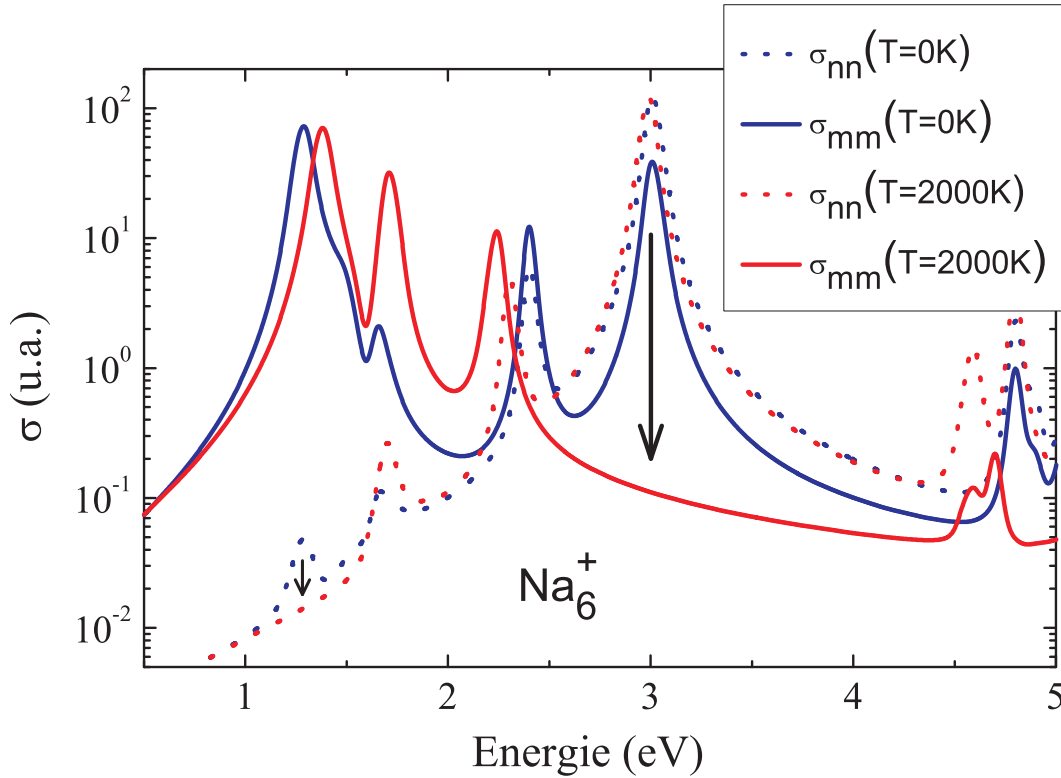


Figure 2.11: Section efficace TDLSDA de photoabsorption pour Na_6^+ . σ_{nn} (courbes en pointillés) et σ_{mm} (courbes en trait plein) à deux températures : $T = 0$ K (courbes bleues) et $T = 2000$ K (courbes rouges).

est la conséquence d'un découplage entre les dynamiques de spin et de charge.

Notons que dans la référence [83] une étude détaillée des excitations dipolaires de spins à température nulle dans des agrégats métalliques simples à couches fermées et ouvertes a été menée.

2.3 Conclusions

Dans une première partie, nous avons utilisé le formalisme de la TDLDA à température finie pour décrire la dynamique de photoionisation du C_{60} . Ce modèle ne permet que l'étude des systèmes à couches fermées. Dans ce cadre nous avons estimé la section efficace de photoionisation et le paramètre d'asymétrie. Dans la région spectrale de la résonance du plasmon des électrons p , ce dernier présente une variation importante qui est à mettre en relation avec le caractère collectif de cette excitation. Il en résulte des changements importants dans la distribution angulaire du photoélectron autour de la RPS. Ce comportement que nous prédisons devrait être observable en utilisant les techniques standards d'imagerie de photoélectrons (VMI : Velocity Map Imaging). La dépendance en température de la section efficace de photoionisation et du paramètre d'asymétrie a aussi été étudiée. Nous montrons que l'augmentation de la température engendre un élargissement et un déplacement spectral vers le bleu de RPS. Pour mettre en relation le temps et la température électronique nous avons employé le modèle à deux températures qui a été adapté pour décrire le C_{60} . Finalement, toujours dans le même cadre théorique nous avons proposé une interprétation thermique du phénomène de décohérence observé sur des

fullerènes.

Dans la deuxième partie, nous avons développé un modèle dynamique basé sur le formalisme de la TDSLDA à température finie. Ceci nous a permis d'étudier la dynamique dans un régime linéaire des spins et des charges dans des agrégats métalliques à couches ouvertes qui présente une aimantation de spin à température nulle. Une signature de la désaimantation thermique du système a été identifiée sur les spectres de photoabsorption. La dynamique de la RPS est influencée par celle des spins. Ce couplage disparaît pour des températures supérieures à la température de Curie du système.

Il est important de noter que nous sommes restés, tout au long de ce chapitre, dans un cadre statistique pour décrire la désaimantation (on peut ainsi relier le temps à la température comme nous allons le voir dans les pages qui suivent). Dans le prochain chapitre nous allons nous pencher sur le ou les mécanismes qui pourraient être impliqués.

3 Etude dynamique - influence du couplage spin-orbite

3.1 Introduction

En 1996, l'équipe menée par J. Y. Bigot a mis en évidence, un phénomène de désaimantation induit par des impulsions laser ultracourtes (dans le domaine de la femtoseconde) dans des films ferromagnétiques de nickel (cf. figure 3.2). Cette découverte a été le point de départ de ce que l'on appelle communément aujourd'hui, la désaimantation ultrarapide ou le femto magnétisme [126]. L'un des buts principaux de ce travail de thèse a été d'essayer de comprendre précisément les mécanismes microscopiques sous-jacents à ce phénomène. En effet, à ce jour, dans la communauté des physiciens qui étudient les phénomènes ultrarapides en relation avec le magnétisme, il n'existe pas de consensus sur l'origine de la désaimantation.

A la suite de ce travail pionnier, des études expérimentales similaires ont montré que le phénomène de désaimantation ultrarapide n'est pas particulier aux films de nickel. Il fut par exemple observé pour des nanoparticules de Cobalt [127], pour des puits semi-conducteurs [124, 125], etc. Au vu des développements actuels dans le monde nano, nous nous sommes concentrés sur des systèmes de tailles nanométriques tels que des nanoparticules métalliques qui peuvent présenter, selon leurs tailles, un magnétisme de spin. Toutes les études que nous avons effectuées sont basées sur une hypothèse forte qui consiste à dire que la désaimantation est un processus *purement électronique* qui ne fait pas intervenir le réseau cristallin. Un premier argument en faveur de cette hypothèse est qu'à ces échelles de temps (quelques dizaines de femtosecondes) les degrés de liberté ioniques sont généralement considérés "gelés" à cause de la plus grande inertie des ions par rapport à celle des électrons. Ainsi les dynamiques électronique et ionique devraient pouvoir être découplées.

L'interaction du système avec l'environnement extérieur sera exclusivement restreint à des impulsions laser femtoseconde de forte intensité (typiquement des impulsions gaussiennes de largeur $\Delta = 26.7$ fs et de fluence $\mathcal{F} = 2$ mJ.cm⁻²).

Ce chapitre est divisé en quatre parties. Tout d'abord, dans une longue introduction, nous allons détailler les phénomènes physiques qui interviennent lors de l'interaction d'un système électronique de taille finie à l'échelle du nanomètre avec une

Contents

1.1	Introduction	5
1.2	Fondements théoriques	5
1.2.1	Approximation du champ moyen	5
1.2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) - Approximation de la densité locale (LDA)	6
1.2.3	Théorie de la réponse linéaire	8
1.2.4	Longueur d'écrantage	8
1.3	Température Finie	10
1.3.1	Densité et grand potentiel	10
1.3.2	Equations Kohn-Sham à température finie	11
1.3.3	Jellium	13
1.4	Premiers résultats - courbes d'aimantation	14
1.4.1	Remarque sur l'aimantation	17
1.5	Physique statistique et propriétés thermodynamiques	18
1.6	L'Auto-interaction	21
1.7	L'échange à température finie	23
1.8	Autres résultats	24
1.8.1	Précision du calcul	24
1.8.2	Effet de la charge	25
1.8.3	Effet de la taille	25
1.8.4	Effet de la densité de spin	25
1.8.5	Effets combinés de la taille et du nombre de spins non appariés	25
1.8.6	Evolution de la densité de spin en fonction de la température	25

impulsion laser ultra courte d'une durée de quelques dizaines de femtosecondes, ainsi que les contributions théoriques et expérimentales majeures apportées dans la description de la désaimantation ultrarapide. Dans cette même section, nous présentons ensuite notre approche statistique en utilisant les résultats obtenus au premier chapitre qui justifient pour nous l'importance du couplage spin-orbite. Dans la seconde partie, la prise en compte du couplage spin-orbite dans le cadre de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps sera détaillé. Dans la troisième partie quelques résultats seront exposés. Enfin, une succincte quatrième partie évoquera le rôle possible joué par les collisions électron-électron dans la redistribution du moment angulaire.

3.1.1 Echelles de temps

► $t \sim 1$ fs

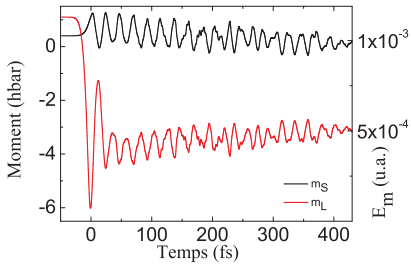


Figure 3.1: Exemple d'oscillations dues au couplage spin-orbite. La courbe en tirets représente l'impulsion laser (forme gaussienne - polarisation circulaire droite - $\Delta = 20$ fs - l'échelle de droite indique l'amplitude du champ électrique en u.a.). Le système est un puits quantique harmonique contenant 5 électrons et ayant pour paramètres $m^* \omega_0^2 = 10^{-2}$ u.a. m_S et m_L sont respectivement, la projection du moment angulaire de spin et la projection du moment angulaire orbital suivant l'axe de quantification (l'échelle des valeurs est située à gauche).

Dans une première étape, due à l'interaction lumière-matière entre le système électronique aimanté et le laser, les électrons peuplent des états électroniques excités. Spatialement, le nuage électronique est repoussé de sa position d'équilibre, pour ensuite osciller. Dans le cas d'une boîte quantique harmonique, cette fréquence d'oscillation correspond à la fréquence associée au potentiel de confinement. Pour des nanoparticules métalliques, cette fréquence est la fréquence de résonance de Mie, ou fréquence plasmon de surface [17]. Ce passage hors équilibre correspond à une dynamique électronique fortement non linéaire qu'il est difficile de modéliser. Dans l'approximation dipolaire ($\lambda_{laser} \gg R$ où λ_{laser} est la longueur d'onde du laser et R le rayon de la particule), le modèle classique de Mie nous donne la condition de résonance de plasmon de surface grâce à l'analyse de la section efficace de photo-absorption fonction de la fréquence ω du laser [192, 193],

$$\sigma(\omega) = 9\epsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}. \quad (3.1)$$

$\epsilon(\omega)$ est la fonction diélectrique de la particule métallique, telle que $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ avec ϵ_m la constante diélectrique du milieu dans lequel la nanoparticule est insérée. Pour un amortissement faible ($\epsilon_2 \ll \epsilon_1$), la condition de résonance est donc

$$\epsilon_1(\omega_{ps}) + 2\epsilon_m \simeq 0, \quad (3.2)$$

où ω_{ps} est la fréquence du plasmon de surface. Dans le cas des agrégats de métaux simples, si l'on prend pour $\epsilon(\omega)$ la fonction diélectrique de Drude $\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)}$ [11], et sous la condition d'un amortissement faible, ($\Gamma \ll \omega_p$) on obtient,

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\epsilon_m + 1}} \quad (3.3)$$

avec ω_p la fréquence plasma. Le système est alors dans un état cohérent. Dans le cas de nanoparticules d'argent de rayon $\sim 3 - 15$ nm, on a $\frac{2\pi}{\omega_{ps}} \sim 1.4$ fs [160, 193].

► $t \sim 10$ fs

Suit, ce que l'on nomme de manière équivalente, déphasage, ou fragmentation de Landau en physique de la matière condensée, ou encore amortissement de Landau

en physique des plasmas [18, 167]. Il s'agit d'un phénomène *non collisionnel* [44, 49]. L'amortissement de Landau est le phénomène principal qui décrit l'absorption d'énergie dans le cas des systèmes de petites tailles ($0.5 \text{ nm} \lesssim R \lesssim 2 \text{ nm}$) [166]. Pour de plus grand systèmes, d'autres phénomènes d'amortissement apparaissent tel que l'émission de rayonnement. Il a été montré que dans le cas d'un film métallique d'épaisseur inférieure à 100 nm, le temps caractéristique de l'amortissement Landau est de l'ordre de 10 fs [165]. Dans le cas de nanoparticules d'or et d'argent de 200 nm il est respectivement de 6 fs [161] et 7 fs [162]. Enfin pour des nanoparticules d'or de rayon 40 nm un temps de 8 fs a été mesuré[163].

► $t \sim 10 \text{ fs}$

En ce qui concerne le terme de couplage spin-orbite les choses sont plus délicates. Rappelons que le couplage spin-orbite est une correction relativiste au second ordre dans le développement de l'équation de Dirac en puissance de $\frac{1}{m}$ [19, 21]. Intuitivement, on gardera à l'esprit l'idée qu'a priori plus la vitesse des électrons est rapide, plus la correction par rapport à une approche non relativiste sera importante. Dans le cadre de la relativité restreinte l'énergie d'une particule de masse m et d'impulsion p est donnée par,

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} \underset{\frac{p}{m} \ll c}{\sim} mc^2 + \frac{p^2}{2m}. \quad (3.4)$$

Dans le membre de droite, le premier terme représente l'énergie au repos, ou énergie interne U en thermodynamique. Le second terme est l'énergie cinétique non relativiste. Dans le cas d'un atome lourd, on peut aisément comprendre que les effets relativistes ne peuvent plus être négligés. Ainsi, si l'on considère un électron de la couche $5d$ du rhénium¹, en considérant l'écrantage du noyau par les autres électrons [16], on obtient l'expression de l'énergie potentielle,

$$E_p = -\frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.5)$$

avec $Z^* = 75 - 68 \times 1 - 2 \times 0 - 5 \times 0.35 = 5.25$ et $r = 2.55 \text{ u.a.}$, on trouve $E_p \sim -56 \text{ eV}$. D'après le théorème du Viriel, on en déduit l'énergie cinétique, $E_k \sim 26 \text{ eV}$, d'où $\beta = \frac{v_e}{c} \sim 0.01$. Les effets relativistes sont donc en règle générale faibles mais peuvent être impliqués dans des mécanismes fins comme le couplage spin-orbite.

En ce qui concerne les temps caractéristiques liés au couplage spin-orbite, nous avons obtenu des temps caractéristiques d'oscillations de spins pour trois systèmes modèles qui seront décrits dans la suite de ce chapitre. Ainsi pour un puits quantique harmonique semi-conducteur, on a obtenu $t \sim 15 \text{ fs}$ (cf. figure 3.1), pour un agrégat ayant la densité de l'argent, on a $t \sim 10 \text{ fs}$ et pour l'atome de rhénium, $t \sim 4 \text{ fs}$.

► $t \sim 10 - 100 \text{ fs}$

Les collisions électrons-électrons e-e permettent une redistribution de l'énergie et des moments linéaires entre les électrons (nous n'envisageons ici que des collisions à

1. Le rhénium est un métal argenté de numéro atomique 75. Il fait partie de la famille des métaux de transition et a pour configuration électronique : $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^56s^2$.

deux corps). C'est un processus dissipatif, ou encore de thermalisation. En effet sans les collisions e-e l'équilibre thermodynamique au sens de la mécanique statistique ne peut pleinement s'établir. L'importance de ce processus varie en fonction de l'énergie cinétique des électrons. En effet, Doms *et col.* [176] ont montré dans le cadre de l'équation de Vlasov, que les collisions e-e deviennent non négligeables pour des températures électroniques supérieures à 0.2 eV \sim 2000 K et sont dominantes pour des températures électroniques supérieures à 0.5 eV \sim 5500 K. Ces auteurs, ont aussi vérifié l'indépendance de ce processus vis à vis de la taille du système étudié. Ils obtiennent, pour des agrégats de sodium la loi suivante,

$$\tau_{ee} = \frac{2.5}{T^2} \quad (3.6)$$

où τ_{ee} est exprimé en fs et T en eV. Ainsi, le temps typique de thermalisation varie pour les températures évoquées plus haut entre 10 fs et 60 fs.

Remarque :

- On peut noter que ce résultat est en adéquation avec la théorie des liquides de Fermi développée dans l'ouvrage de Pines et Nozières [27].
- Cette expression de τ_{ee} (3.6) a été utilisée avec succès dans la modélisation de la dynamique ultrarapide dans des nanoparticules métalliques [169] et dans des films minces métalliques [168].

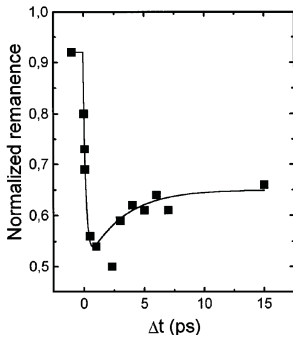


Figure 3.2: Première observation de la désaimantation en 1996 d'après [126].

3.1.2 La désaimantation ultrarapide

Les mécanismes évoqués pour expliquer la désaimantation ultrarapide observée expérimentalement sur des films de nickel [126] sont multiples :

- le couplage spin-orbite [149],
- un couplage d'échange entre des électrons d fortement localisés et les électrons de conduction du métal [94, 155],
- une diffusion avec des impuretés et/ou des phonons [131],
- un transfert de moment angulaire des photons aux électrons, via une lumière polarisée circulairement [138, 139],
- l'émission de photon dans l'infra-rouge lointain [144].

D'un point de vue théorique la plus grande difficulté est d'obtenir une description adéquate entre les degrés de liberté des électrons et ceux des spins. En ce qui concerne la désaimantation des métaux ferromagnétiques deux modèles ont été proposés. Ces deux approches sont basées sur deux mécanismes différents. Pour Hübner *et col.* [147–151] le couplage spin-orbite appliqué aux seuls degrés de liberté des électrons est évoqué. En revanche, pour Koopmans *et col.* [131, 153, 154] ce sont des phonons ou des impuretés qui interviennent dans le mécanisme de désaimantation.

Malheureusement les paramètres utilisés dans [149] ne sont pas réalistes. En effet, ce modèle prédit une désaimantation non négligeable (40%) seulement pour une fluence de 0.3 u.a., (\sim 47 mJ.cm⁻²) et une désaimantation négligeable (4%) pour une fluence de 0.03 u.a. (\sim 4.7 mJ.cm⁻²) qui est du même ordre que celle utilisée dans les expériences (cf. figure 3.3 et tableau 3.1).

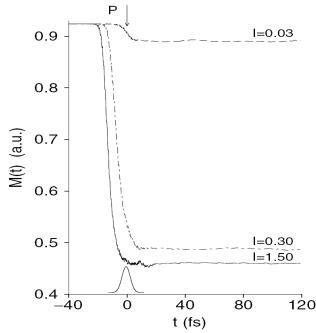


Figure 3.3: Modélisation de la désaimantation due au couplage spin-orbite d'après Hübner *et col.* [149]. En présence du couplage spin-orbite, le champ laser peut modifier l'aimantation (notée M sur l'axe vertical). La fluence \mathcal{F} (mJ.cm⁻²) est 4.7 (tirets), 47 (tirets pointillés), et 234 (ligne pleine).

De plus, Koopmans *et col.* [132] en se basant sur des résultats obtenus dans la publication [131], montrent que le transfert de moment angulaire du photon au système ne peut expliquer à lui seul la désaimantation. En effet, dans le cas d'un film de nickel sur cuivre d'épaisseur 13 nm, si une impulsion laser d'énergie 1.6 nJ est focalisée sur une surface de diamètre 10 μm on observe une désaimantation de 5%, soit une perte d'aimantation de 0.03% par atome. Or ils estiment que l'énergie absorbée est égale à 20% de l'énergie incidente, soit environ 0.01 eV par atome, et que le transfert de moment angulaire n'excède pas 0.01 μ_B par photon. Ainsi ils obtiennent que la variation de l'aimantation ne serait pas supérieure à $10^{-4}\mu_B$ par atome si elle provenait uniquement du transfert de moment angulaire issu des photons.

Il est à noter que le modèle proposé par Koopmans *et col.* dans les références [131, 154] est phénoménologique et par conséquent ne permet pas de désigner de manière univoque le ou les mécanismes physiques qui permettent d'expliquer la désaimantation ultrarapide (DU). Une publication expérimentale récente, basée sur des mesures XMCD² (X-rays Magnetic Circular Dichroism) montre que le moment angulaire orbital n'est pas un bon réservoir pour le moment angulaire de spin [136]. D'après Koopmans *et col.* cela entraîne de manière *sine qua none* que le transfert de moment angulaire de spin ne peut se réaliser que via le réseau. Ainsi, la solution suggérée par Koopmans *et col.* pour expliquer la DU est un mécanisme inconnu dont l'évolution temporelle serait décrite par l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert [158]. Cette équation est bien connue pour décrire la dynamique aux temps plus longs (~ 1 ns) [123, 154]. Enfin, de récents résultats expérimentaux indiquent qu'une version purement électronique où le couplage spin-orbite jouerait un rôle prépondérant est la solution la plus probable [145].

Dans la suite, nous allons confirmer que le couplage spin-orbite seul ne peut expliquer la DU. Nous proposerons un nouveau mécanisme purement électronique combinant collisions e-e et couplage spin-orbite.

3.1.3 Description statistique du processus de désaimantation ultra rapide

★ Dans une première étape de l'interaction lumière-matière le laser (en général le laser dit de pompe) excite fortement les électrons qui peuplent des états hautement énergétiques. Cette phase hors-équilibre correspond à une dynamique électronique fortement non linéaire.

★ Sur une échelle de temps de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de femtosecondes la population électronique va se thermaliser par le biais des collisions (e-e). Une fois thermalisée cette population peut atteindre des températures de plusieurs centaines de degrés Kelvin. Dans cette phase hors-équilibre, le réseau ionique

2. X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) est la différence spectrale de deux spectres d'absorption en rayon X obtenue dans un champ magnétique. L'un est mesuré avec une lumière polarisée circulaire droite, et l'autre avec une lumière polarisée circulaire gauche. En analysant cette différence de spectres, on obtient une information sur les propriétés magnétiques du système étudié, (spins, moment magnétique orbital...).

Table 3.1: La publication [126] est basée sur une expérience MOKE (Magneto-Optical Kerr Effect - qui consiste à étudier les changements de polarisation d'un champ laser réfléchi par un système magnétique) et suggère un couplage d'échange entre spins majoritaires et minoritaires pour expliquer la DU.

La publication [134] est basée sur une expérience de photoémission résolue en temps et en spins et suggère des excitations de Stoner pour expliquer la DU.

La publication [130] est basée sur une expérience de génération de seconde harmonique dans une configuration pompe-sonde et suggère une transition ferromagnétique - paramagnétique due à l'élévation de la température électronique pour expliquer la DU.

La publication [149] est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger et suggère un effet combiné du champ laser et du couplage spin-orbite.

La publication [131] stipule qu'il n'y a pas de désaimantation aux temps court (<0.5 ps) mais qu'il s'agit en réalité d'un effet de saturation des états excités de spins différents ("*dichroism bleaching*"). En revanche la *vraie* désaimantation aurait lieu à des temps plus longs (~ 1.5 ps) due au couplage avec les phonons du réseau et/ou avec des impuretés.

Dans la publication [128], il est démontrée expérimentalement que la DU se passe pendant la thermalisation du nuage électronique du système (~ 20 fs).

références	[126]	[134]	[130]	[149]	[131]	[128]
Δ (fs)	60	170	65	10	70	22
λ_{laser} (nm)	620	413	800	620	730	780
\mathcal{F} (mJ.cm ⁻²)	7	1	6	46.7	1.5	0.1
τ_{ee} (fs)	~ 260	qqs 10	<50	n.c.	700	54 ± 4
temps de la DU (fs)	<1000	<300	<50	<20	voir ci-contre	~ 50
thermalisation avec le réseau (ps)	n.c.	qqs	<2	n.c.	~ 1	411 ± 11
fréquence de répétition du laser (kHz)	5	n.c.	1	un coup	50	50
système étudié	film de nickel	film de nickel	films de Co, Ni	mono-couche nickel	film de nickel	film de CoPt ₃
année	1996	1997	1999	2000	2000	2002

peut être considéré comme gelé, ceci étant due à l'inertie des ions qui est beaucoup plus grande en comparaison de celle des électrons. Ainsi les dynamiques électronique et ionique sont découplées.

★ La relaxation avec le réseau s'opère ensuite en quelques picosecondes grâce au couplage électron-phonon. L'échange d'énergie entre électrons et ions peut alors être décrit via un modèle à deux températures dans lequel les températures électronique et ionique dépendent du temps (cf. Annexe A.1). Pour illustrer ceci sur un exemple, nous présentons sur la figure 3.4 les variations des températures électronique et ionique pour une nanoparticule constituée de 27 atomes, ayant la densité de l'argent et interagissant avec un laser de fluence 2 mJ.cm^{-2} et de durée d'impulsion $\Delta = 100 \text{ fs}$.

Dans cette première approche, les aspects dynamiques sont donc modélisés en utilisant des concepts de mécanique statistique à l'équilibre thermodynamique.

Aux deux figures 3.2 et 3.4 il est utile d'ajouter celle obtenue précédemment, à savoir la courbe de désaimantation 3.5 qui a été obtenue au premier chapitre (cf. figure 1.7). Le processus de désaimantation suit donc le schéma suivant³ :

- Tout d'abord la température électronique augmente (cf. figure 3.4), ce qui entraîne une désaimantation (cf. figure 3.5) tel que cela a été rapporté (cf. figure 3.2).
- Ensuite, par couplage au réseau, la température électronique diminue. Ceci entraîne une réaimantation du système.

Dans ce schéma si la température finale du système reste supérieure à la température de Curie du système, c'est-à-dire que le système est dans une phase paramagnétique, l'échantillon restera désaimanté. C'est ce qui a été effectivement observé dans [130].

3.2 Théorie

3.2.1 Interaction laser-matière

Nous traitons la lumière d'un point de vue classique, c'est-à-dire que le champ électrique du laser n'est pas quantifié⁴. Cette hypothèse est pleinement justifiée lorsque la densité de photons est élevée, ce qui est le cas pour des champs laser intenses. En revanche, une description quantique aurait pu nous permettre d'observer des absorptions quantifiées d'énergie et de moment angulaire.

3. Il est à noter que le modèle à deux températures est basé sur l'hypothèse que le temps de thermalisation électronique est inférieur au temps d'interaction du système avec le champ laser. Ainsi à chaque instant, les électrons sont considérés à l'équilibre thermodynamique.

4. Dans la suite on négligera l'action du champ magnétique du laser sur la matière, puisque $\|B\| \sim \frac{\|E\|}{c} \ll \|E\|$.

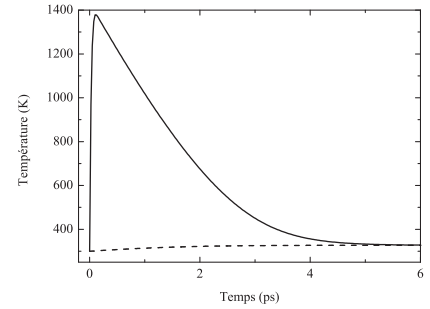


Figure 3.4: Modèle à deux températures, trait plein : température électronique, tirets : température du réseau. Nanoparticule constituée de 27 atomes ayant la densité de l'argent et interagissant avec un laser de fluence 2 mJ.cm^{-2} et de durée $\Delta = 100 \text{ fs}$.

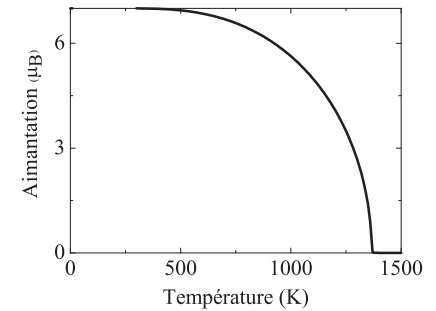


Figure 3.5: Courbe de désaimantation pour un agrégat de 27 atomes ayant la densité de l'argent.

Dans un cadre non relativiste, le Hamiltonien du système est,

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} [\hat{\mathbf{p}}_i + \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t)]^2 - \hat{V}(\hat{\mathbf{r}}, t) + \hat{U}_0 \quad (3.7)$$

où $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t)$ et $\hat{V}(\hat{\mathbf{r}}, t)$ sont les opérateurs associés respectivement aux potentiels vecteur et scalaire du champ extérieur. \hat{U}_0 regroupe tous les autres termes d'énergie potentielle qui ne dépendent pas du champ laser extérieur.

Dans la suite, nous nous placerons toujours dans l'approximation dipolaire qui est justifiée par le fait que l'on a toujours

$$\lambda_{laser} \gg \text{taille du système.} \quad (3.8)$$

Dans cette approximation, le champ électrique s'exprime avec un argument qui ne dépend que du temps,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(t) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \underset{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1}{\sim} \mathbf{E}_0(t) e^{-i\omega t}. \quad (3.9)$$

Ceci est valable aussi pour le potentiel vecteur et le potentiel scalaire. Ainsi, le Hamiltonien dans l'approximation dipolaire devient,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} [\hat{\mathbf{p}}_i + \hat{\mathbf{A}}(t)]^2 - \hat{V}(t) + \hat{U}_0. \quad (3.10)$$

On peut montrer facilement que \hat{H} se réduit à l'expression, $\hat{H}_0 + \hat{H}_{int}$, où \hat{H}_0 est le Hamiltonien du système sans champ extérieur et,

$$\hat{H}_{int}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t), \quad (3.11)$$

où $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\hat{\mathbf{r}}$ est l'opérateur moment dipolaire électrique. $\mathbf{E}_0(t)$ est une enveloppe gaussienne⁵ :

$$\mathbf{E}_0(t) = (a\mathbf{x} + b\mathbf{y} + c\mathbf{z}) e^{-\left(\frac{t-t_{max}}{\Delta}\right)^2}, \quad (3.12)$$

où \mathbf{x} , \mathbf{y} , et \mathbf{z} sont les vecteurs unitaires de \mathcal{R}^3 . En polarisation linéaire, nous avons : $a = E_{max}$, $b = 0$, $c = 0$; en polarisation circulaire gauche : $a = E_{max} \cos(\omega t)$, $b = E_{max} \sin(\omega t)$, $c = 0$; et finalement en polarisation circulaire droite : $a = E_{max} \cos(\omega t)$, $b = -E_{max} \sin(\omega t)$, $c = 0$ où E_{max} est le champ électrique maximum du champ laser (cf. figure 3.6). Les différentes polarisations sont associées à des règles de sélection optique particulières (cf. paragraphe 3.2.3).

Pour un profil gaussien, E_{max} est relié à la fluence par la relation suivante,

$$\mathcal{F} = \frac{c}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \|\mathbf{E}_0(t)\|^2 dt = \frac{c}{8\pi} \sqrt{\frac{\pi}{2}} E_{max}^2 \Delta. \quad (3.13)$$

$\mathcal{F} = I\Delta$ est la fluence avec I l'intensité du laser, E_{max} le champ électrique maximal, Δ la durée de l'impulsion et c la vitesse de la lumière (137.037 u.a.). Ainsi, par exemple, pour une fluence de $1 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ et une impulsion de 20 fs, on trouve $E_{max} = 1.19 \times 10^{-3}$ u.a. (cf. annexe A.12).

5. Il existe aussi d'autres types de profils d'impulsion, comme par exemple : $\cos^2\left(\frac{\pi(t-t_{max})}{\Delta}\right)$.

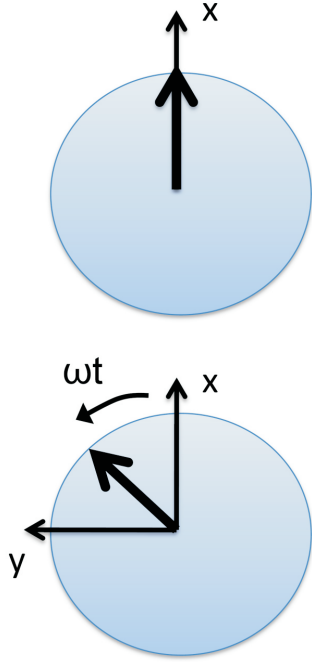


Figure 3.6: Polarisation du faisceau laser. En haut, polarisation linéaire, en dessous, polarisation gauche.

Le couplage $L - S$ ou couplage <i>Russell-Saunders</i>	Le couplage $j - j$
$\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 = \mathbf{L}$	$\mathbf{l}_1 + \mathbf{s}_1 = \mathbf{j}_1$
$\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}$	$\mathbf{l}_2 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{j}_2$
$\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$	$\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \mathbf{J}$
$ L^2 S^2 J^2 J_z\rangle$	$ j_1^2 j_2^2 J^2 J_z\rangle$

Table 3.2: Couplage des moments angulaires de deux électrons. La dernière ligne donne les nombres quantiques qui définissent l'état du système multi-électronique dans l'ECOC choisie (cf. [22]).

3.2.2 Couplage des moments angulaires

A l'échelle d'un électron, les grandeurs m_l et m_s ne sont plus de *bons nombres quantiques*. En effet, les opérateurs qui leur sont associés ne commutent plus avec le Hamiltonien du système. Par exemple,

$$[\hat{l}_z, \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}] \neq 0. \quad (3.14)$$

En revanche, les opérateurs associés au moment angulaire total \mathbf{j} , à savoir \hat{j}_z et $\hat{\mathbf{j}}^2$ commutent avec le Hamiltonien,

$$[\hat{j}_z, \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}] = [\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}] = 0. \quad (3.15)$$

Ainsi, un électron n'est plus décrit dans l'espace des vecteurs propres des opérateurs $\hat{\mathbf{l}}^2$, \hat{l}_z , $\hat{\mathbf{s}}^2$ et \hat{s}_z , mais dans celui des opérateurs $\hat{\mathbf{j}}^2$, \hat{j}_z , $\hat{\mathbf{l}}^2$ et $\hat{\mathbf{s}}^2$. Il est possible de passer d'une représentation à l'autre grâce à une transformation unitaire [22].

Il existe donc deux manières de décrire un même système. La représentation en couplage $L-S$ est la plus simple. En effet, quelque soit le nombre d'électrons, l'ECOC (Ensemble Complet d'Observables qui Commutent) reste fixé à quatre opérateurs. Pour les systèmes fortement relativistes, le couplage $j - j$ donne une meilleure description du système⁶. Il faut alors utiliser une base *extensive* (cf. tableau 3.2.). Nous utiliserons le couplage $j - j$ lorsque nous décrirons l'évolution du système en terme de dynamique des électrons, et le couplage $L - S$ lorsque nous décrirons l'évolution de l'aimantation du système, de manière à pouvoir utiliser la relation (1.46).

3.2.3 Règles de sélection dans l'approximation dipolaire

Pour un électron absorbant un photon, si l'on considère un état initial $|i\rangle$ et un état final $|f\rangle$ avec leur moments angulaires associées on a les règles de sélection habituelles; $\Delta l = l_f - l_i = \pm 1$. Celles-ci viennent de la loi de conservation du moment angulaire total dans le calcul des éléments de matrice dipolaire,

$$\mathcal{D} = \left| \langle l_f m_{l_f} | \hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{r}} | l_i m_{l_i} \rangle \right|. \quad (3.16)$$

La polarisation du champ électrique du laser joue, elle, un rôle sur la variation de la projection du moment angulaire orbital. Dans la suite on nommera les opérateurs

6. l'interaction $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$ d'un électron devient plus importante que l'interaction électrostatique

Table 3.3: Règles de sélection sur la projection du moment angulaire orbital en fonction de la polarisation du champ laser pour un système à un électron.

	sans SO	avec SO
Dans tous les cas	$\Delta l = \pm 1$	$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$
polarisation circulaire gauche ($\hat{\sigma}^+$)	$\Delta m_l = +1$	$\Delta m_j = +1$
polarisation linéaire ($\hat{\pi}$)	$\Delta m_l = 0$	$\Delta m_j = 0$
polarisation circulaire droite ($\hat{\sigma}^-$)	$\Delta m_l = -1$	$\Delta m_j = -1$

de transition dipolaire $\hat{\sigma}^+$ pour une polarisation circulaire gauche, $\hat{\pi}$ pour une polarisation linéaire et $\hat{\sigma}^-$ pour une polarisation circulaire droite. On montre que l'on peut les écrire dans l'approximation dipolaire sous la forme suivante,

$$\begin{aligned}\hat{\pi} &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} E_0(t) \hat{r} Y_1^0 \\ \hat{\sigma}^+ &= \sqrt{\frac{2\pi}{3}} E_0(t) \hat{r} Y_1^1 \\ \hat{\sigma}^- &= \sqrt{\frac{2\pi}{3}} E_0(t) \hat{r} Y_1^{-1}.\end{aligned}\quad (3.17)$$

On peut ainsi, via les lois d'intégration sur les harmoniques sphériques retrouver les règles de sélection qui sont récapitulées dans le tableau 3.3.

Pour un système multiélectronique,

★ dans le cas du couplage $L - S$, on a, $\Delta S = 0, \Delta L = 0, \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$ (à l'exclusion de la transition $J = 0 \rightarrow J = 0$) et $\Delta m_J = 0, \pm 1$ (à l'exclusion de $\Delta m_J = 0$ dans le cas où $\Delta J = 0$),

★ dans le cas du couplage $j - j$, on a pour l'électron qui subit la transition $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$. Les autres électrons étant considérés comme spectateurs⁷ ($\Delta j = 0$). Pour l'atome dans son entier, on a, comme précédemment, $\Delta J = 0, \pm 1$ (à l'exclusion de la transition $J = 0 \rightarrow J = 0$) et $\Delta m_J = 0, \pm 1$ (à l'exclusion de $\Delta m_J = 0$ dans le cas où $\Delta J = 0$).

3.2.4 Une histoire de moments angulaires

De manière tout à fait générale on peut concevoir la désaimantation durant l'impulsion laser comme un transfert de moment angulaire de spin vers un réservoir, sans préjuger du mécanisme. Pour un photon absorbé, l'ensemble { électron / substrat / photon } forme un système isolé. En tant que tel, il doit respecter les lois de conservation et notamment celle du moment angulaire. Celle-ci peut se mettre sous la forme,

$$\Delta \vec{L}_{tot} = \Delta \vec{L}_{photon} + \Delta \vec{L}_{réseau} + \Delta \vec{L}_{tot-électron} = \vec{0} \quad (3.18)$$

avec,

$$\Delta \vec{L}_{tot-électron} = \vec{L}_{orbital-électron} + \Delta \vec{L}_{spin-électron} \quad (3.19)$$

7. Comme notre modèle suit une description à électrons indépendants et que le champ du laser n'est pas quantifié, nous avons d'une part une variation de moment possible pour l'ensemble des électrons, d'autre part une variation qui puisse être non entière.

- où,
- * $\Delta \vec{L}_{tot}$: variation du moment angulaire total du système { électron / substrat / photon }
 - * \vec{L}_{photon} : moment angulaire orbital transféré au moment angulaire total de l'électron
 - * $\Delta \vec{L}_{réseau}$: variation du moment angulaire du réseau
 - * $\Delta \vec{L}_{tot-électron}$: variation du moment angulaire total de l'électron⁸
 - * $\Delta \vec{L}_{orbital-électron}$: variation du moment angulaire orbital de l'électron
 - * $\Delta \vec{L}_{spin-électron}$: variation du moment angulaire de spin de l'électron

Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire lorsque le réseau ionique est gelé pour des temps de quelques dizaines de femtosecondes, nous considérerons toujours $\Delta \vec{L}_{réseau} = \vec{0}$. On a donc,

$$\Delta \vec{L}_{photon} = \Delta \vec{L}_{orbital-électron} + \Delta \vec{L}_{spin-électron}. \quad (3.20)$$

Dans le cas des métaux de transition massifs, on observe un moment angulaire orbital nul ou *orbital quenching* [11] (cf. annexe A.5). Nous étudions des systèmes isolés. Nous ne sommes donc pas affectés par cet effet.

Nous pouvons réaliser une première étude purement formelle et générale en ne prenant en compte que les parties angulaires des fonctions d'onde. On montre qu'un électron caractérisé par les nombres quantiques l et s a pour fonctions d'onde propres, en présence de couplage spin-orbite, les fonctions suivantes[26],

$$\begin{aligned} |1\rangle = |j = l + 1/2, m_j\rangle &= \sqrt{\frac{l + m_l + 1}{2l + 1}} |m_l = m_j - 1/2, m_s = +1/2\rangle \\ &+ \sqrt{\frac{l - m_l + 1}{2l + 1}} |m_l = m_j + 1/2, m_s = -1/2\rangle \\ |2\rangle = |j = l - 1/2, m_j\rangle &= -\sqrt{\frac{l - m_l}{2l + 1}} |m_l = m_j - 1/2, m_s = +1/2\rangle \\ &+ \sqrt{\frac{l + m_l}{2l + 1}} |m_l = m_j + 1/2, m_s = -1/2\rangle. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Comme réalisé dans la publication [157], nous pouvons calculer la quantité de moment angulaire de spin et orbital pour chaque état. Ainsi, il vient par exemple,

$$\begin{aligned} \langle 1 | \hat{s}_z | 1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \frac{m_j}{j} \\ \langle 1 | \hat{l}_z | 1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} m_j \left(\frac{2j - 1}{j} \right) \\ \langle 1 | \hat{j}_z | 1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} 2m_j. \end{aligned} \quad (3.22)$$

8. La relation (3.19) est la conséquence directe du couplage spin-orbite qui permet de manière indirecte un transfert du moment angulaire du photon au moment angulaire de spin de l'électron. Ce transfert est lié à la quantité exprimée par (3.47).

Table 3.4: ΔM (μ_B) pour chaque transition optique. Les indices i et f désignent respectivement les états initiaux et finaux. m et j sont les nombres quantiques de l'état initial où m désigne m_j .

Transition	$ 1_i\rangle \rightarrow 1_f\rangle$		$ 2_i\rangle \rightarrow 2_f\rangle$		$ 1_i\rangle \rightarrow 2_f\rangle$			
	Δj	Δm	+1	-1	+1	-1	+1	-1
+1			$\frac{2j^2+3j-m}{j(j+1)}$	$\frac{2j^2-j+m}{j(j-1)}$	$-\frac{2j^2+5j+jm+3}{(j+1)(j+2)}$	$\frac{2j^2+j-m-1}{j(j+1)}$	$\frac{2j^2+3j-2jm-2m}{j(j+2)}$	$\frac{2j-2m-1}{j}$
0			$-\frac{m}{j(j+1)}$	$\frac{m}{j(j-1)}$	$\frac{m}{(j+1)(j+2)}$	$-\frac{m}{j(j+1)}$	$-\frac{m(j+1)}{j(j+2)}$	$-\frac{m}{j}$
-1			$-\frac{2j^2+3j+m}{j(j+1)}$	$-\frac{2j^2-j-m}{j(j-1)}$	$-\frac{2j^2+5j-m+3}{(j+1)(j+2)}$	$-\frac{2j^2+j+m-1}{j(j+1)}$	$-\frac{2j^2+3j+2mj+2m}{j(j+2)}$	$-\frac{2j+2m-1}{j}$

On retrouve bien la relation $\langle j_z \rangle = \langle l_z \rangle + \langle s_z \rangle$. On peut donc, d'après l'équation (1.46) associer une aimantation à chaque état⁹. Il vient ainsi,

$$M_1(m_j, j) = \mu_B \langle 1 | 2\hat{s}_z + \hat{l}_z | 1 \rangle = \mu_B \frac{m_j(1+2j)}{j}. \quad (3.23)$$

Considérons une transition optique d'un électron dans l'état $|1\rangle$ avec une impulsion laser polarisée linéairement. On a d'après le tableau 3.3, $\Delta j = \pm 1$ et $\Delta m_j = 0$. La variation d'aimantation est par définition,

$$\begin{aligned} \Delta M_1(m_j, j, \Delta m_j = 0, \Delta j = \pm 1) &\equiv M_1(m_j, j \pm 1) - M_1(m_j, j) \\ &= \mp \mu_B \frac{m_j}{j(j \pm 1)}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

L'ensemble des transitions possibles est répertorié dans le tableau 3.4. Ainsi, on montre qu'une impulsion laser polarisée linéairement n'engendre pas de désaimantation dans le cas où la transition optique se réalise sur toutes les projections :

$$\begin{aligned} \Delta M_i^{TOT}(\pi, j) &= \sum_{m_j=-j}^j \Delta M_i(m_j, j, 0, 1) \\ &+ \sum_{m_j=-j+1}^{j-1} \Delta M_i(m_j, j, 0, -1) = 0 \quad i = \{1, 2\}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Ceci n'a de sens que s'il y a une dégénérescence dans le sous-espace j associé au ket $|i\rangle$. En d'autres termes, $\langle i | \hat{H} | i \rangle = \epsilon_i \forall m_j$. Une levée de dégénérescence ne peut provenir que d'une brisure de symétrie, tel qu'un champ magnétique extérieur par exemple. On retrouve donc, bien qu'en ayant pris en compte le terme de moment angulaire orbital dans l'expression de l'aimantation, le même résultat que celui de

9. Malheureusement, dans la publication [157] les auteurs ont associé directement l'aimantation à la valeur propre de l'opérateur de moment angulaire de spin sans prendre en compte le moment angulaire orbital.

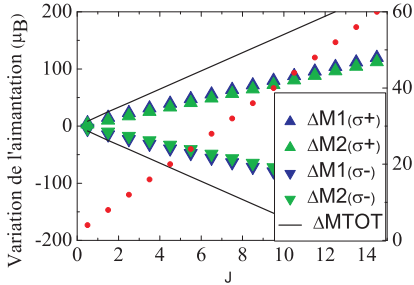


Figure 3.7: Variation de l'aimantation (en unités de μ_B) en fonction du nombre quantique j de la dernière orbitale occupée dans l'état initial défini par les relations 3.21 et du type de polarisation du laser (σ^+ ou σ^-). Les cercles rouges correspondent au nombre de photons absorbés pour chaque orbitale de nombre quantique j . Ils sont représentés sur l'échelle de droite. $\Delta M^{TOT} = \sum_{i=1}^2 \Delta M_i(\sigma^\eta)$ $\eta = \{+, -\}$ représente la variation maximale de l'aimantation possible dans l'approximation dipolaire pour une impulsion laser polarisée circulairement. Résultats obtenus pour un système à symétrie rotationnelle.

ΔM_i^{TOT}	σ^+	σ^-
$ 1\rangle$	$\frac{(4j^2+4j-1)(2j+1)}{j(j+1)}$	$-\frac{(4j^2+4j-1)(2j+1)}{j(j+1)}$
$ 2\rangle$	$\frac{(4j^2+8j+1)(2j+1)}{(j+1)(j+2)}$	$-\frac{(4j^2+8j+1)(2j+1)}{(j+1)(j+2)}$
$ 1\rangle + 2\rangle$	$2\frac{(4j^3+10j^2+4j-1)(2j+1)}{j(j+1)(j+2)}$	$-2\frac{(4j^3+10j^2+4j-1)(2j+1)}{j(j+1)(j+2)}$

Table 3.5: Variation de l'aimantation en fonction du nombre quantique j de l'état initial et du type de polarisation. Résultats obtenus à partir du tableau 3.4 en effectuant une somme sur les m_j . Le système est a une symétrie rotationnelle.

de Zhang *et col.* Ceci vient du fait que pour une polarisation linéaire, $\Delta \langle j_z \rangle = 0$ et donc $\Delta \langle l_z \rangle = -\Delta \langle s_z \rangle$, d'où,

$$\Delta M_i^{TOT}(\pi, j) = \mu_B (2\Delta \langle s_z \rangle + \Delta \langle l_z \rangle) = \mu_B \Delta \langle s_z \rangle = 0 \quad i = \{1, 2\}. \quad (3.26)$$

On retrouve la définition que Zhang *et col.* avaient prise pour la variation d'aimantation [157]. Finalement, une variation d'aimantation avec une impulsion laser polarisée linéairement est la signature d'un système non sphérique.

En outre, ce qui est intéressant, c'est que l'on peut associer de manière univoque une polarisation circulaire gauche (σ^+) et une polarisation circulaire droite (σ^-) respectivement a une diminution et a une augmentation de la valeur algébrique de l'aimantation. En effet, d'après la relation,

$$\begin{aligned} \Delta M_i^{TOT}(\sigma^\eta, j) &= \sum_{m_j=-j}^j \Delta M_i(m_j, j, \eta 1, +1) \\ &+ \sum_{m_j=-j-\eta+1}^{j-\eta-1} \Delta M_i(m_j, j, \eta 1, -1) \quad \eta = \{+, -\}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

On obtient les résultats présentés dans le tableau 3.5 dont quelques valeurs sont représentées sur la figure 3.7.

Enfin, nous avons voulu regarder la variation de l'aimantation de spin. En effet, il s'agit là d'un aspect crucial puisque nous cherchons à savoir si la désaimantation observée est ou non, la manifestation d'une redistribution de l'aimantation entre le moment angulaire orbital et le moment angulaire de spin du système. Nous avons donc repris la relation 3.23 en y retirant la contribution du moment orbital. Il vient par exemple pour l'état $|1\rangle$,

$$M_{S1}(m_j, j) = \mu_B \langle 1 | 2\hat{s}_z | 1 \rangle = \mu_B \frac{m_j}{j}. \quad (3.28)$$

En reprenant les calculs précédents, on obtient la contribution du moment angulaire de spin à la variation d'aimantation totale du système. Sur la figure 3.8 sont présentés

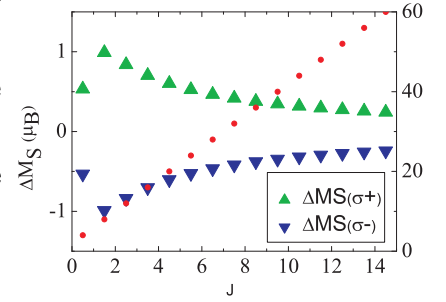


Figure 3.8: Variation de l'aimantation de spin (en unités μ_B) en fonction du nombre quantique j de l'état initial défini par les relations 3.21 et du type de polarisation (σ^+ ou σ^-). Les cercles rouges correspondent au nombre de photons absorbés pour chaque orbitale de nombre quantique j . Ils sont représentés sur l'échelle de droite. Ces valeurs sont obtenues de la même manière que celles de la figure 3.7, la différence étant l'omission du terme de moment angulaire orbital dans l'expression (3.23). Le tableau correspond aux expressions du tableau 3.6.

Table 3.6: Variation de l'aimantation de spin en fonction du nombre quantique j de l'état initial et du type de polarisation. Ces expressions sont obtenues de la même manière que celles du tableau 3.5, la différence étant l'omission du terme de moment angulaire orbital dans l'expression 3.23.

ΔM_{Si}	σ^+	σ^-
$ 1\rangle$	$\frac{4j^2+2j-1}{j(j+1)}$	$-\frac{4j^2+2j-1}{j(j+1)}$
$ 2\rangle$	$-\frac{4j^2+6j+1}{(j+1)(j+2)}$	$-\frac{4j^2+6j-1}{(j+1)(j+2)}$
$ 1\rangle + 2\rangle$	$2\frac{2j^2+2j-1}{j(j+1)(j+2)}$	$-2\frac{2j^2+2j-1}{j(j+1)(j+2)}$

quelques valeurs issues du tableau 3.6 qui nous indiquent clairement que s'il y a une variation du moment angulaire de spin, celle-ci reste faible en regard de la variation d'aimantation totale. Cette contribution tend même à se réduire avec la taille du système.

3.2.5 TDDFT

De manière similaire que pour l'état fondamental (cf. paragraphe 1.2) et comme pour la théorie de la réponse linéaire en TDDFT (cf. Chapitre 2) on simplifie les $3N$ équations couplées de Schrödinger dépendantes du temps qui décrivent l'évolution temporelle des N électrons en utilisant l'équivalent du théorème de Hohenberg-Kohn en dynamique, à savoir le théorème de Runge-Gross [64].

Ce dernier permet le passage d'un problème multiélectronique à un ensemble de N fonctions d'onde mono-électroniques. Celles-ci sont solutions d'une équation de Schrödinger ayant pour potentiel une fonctionnelle de la densité électronique dépendant du temps $n(\mathbf{r}, t)$. Si le théorème de Hohenberg-Kohn se base sur la minimisation de l'énergie totale du système, en dynamique cette grandeur n'est plus conservée. Le théorème de Runge-Gross contourne le problème grâce au principe de moindre action qui consiste à évaluer les points stationnaires de l'action quantique du système $\mathcal{A}[\Psi] = 0$, avec

$$\mathcal{A}[\Psi] = \int_{t_i}^{t_f} dt \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Psi(t) \right\rangle \quad (3.29)$$

où Ψ est la fonction d'onde à N -corps¹⁰. Cette nouvelle approche implique une bien moins bonne manoeuvrabilité puisque l'on passe de la résolution d'un problème aux limites à celui d'un problème aux conditions initiales. On montre [4] qu'il existe une relation d'équivalence, à une fonction du temps près, entre la densité électronique et le potentiel effectif.

Malheureusement, l'équation (3.29) conduit à un paradoxe. En effet, considérons une fonction de réponse telle que $f_{xc}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \delta v_{xc}(\mathbf{r}, t) / \delta n(\mathbf{r}', t')$. Celle-ci doit être causale, c'est-à-dire nulle pour des temps t antérieurs à t' . Par ailleurs, le potentiel d'échange-corrélation doit être obtenu par la dérivée fonctionnelle, $v_{xc} =$

10. L'équation de Schrödinger dépendant du temps se dérive de l'expression de l'action $\mathcal{A}[\Psi]$ via le principe variationnel.

$\delta\mathcal{A}_{xc}/\delta n(\mathbf{r}, t)$ où \mathcal{A}_{xc} est la partie échange-corrélation de l'action \mathcal{A} telle qu'elle est définie par l'équation (3.29). On obtient finalement, $f_{xc}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \delta^2\mathcal{A}_{xc}/\delta n(\mathbf{r}', t')\delta n(\mathbf{r}, t) = f_{xc}(\mathbf{r}', t'; \mathbf{r}, t)$. La fonction de réponse f_{xc} doit donc être symétrique en raison de son argument spatio-temporel. Il y a clairement contradiction entre les conditions spatiales et temporelles. Ce problème a été formellement résolu par R. van Leuven en 1998 en utilisant le formalisme de Keldysh [65]. En réalité, il est communément accepté, bien qu'incorrect, que la fonctionnelle d'échange-corrélation qui est utilisée dans la dynamique soit la même que celle utilisée pour l'état fondamental. Ceci constitue l'approximation adiabatique. Les deux tentatives principales visant à aller au delà de l'approximation adiabatique (cf. annexe A.11) ont été comparées par Ullrich *et col.* dans la publication [190]. Les auteurs montrent que dans le cas d'un système bidimensionnel; (i) pour un régime linéaire, les corrections non adiabatiques sont négligeables pour les hautes et basses fréquences, mais lorsque la fréquence d'excitation est proche de la fréquence de résonance les effets non-adiabatiques engendrent une dissipation importante et que dans ce cas les corrections à l'approximation adiabatique peuvent être de l'ordre de grandeur du potentiel adiabatique, (ii) pour un régime non-linéaire, les effets non-adiabatiques peuvent être très importants même hors-résonance.

3.2.6 Equations de la TDDFT

L'équation générale de la TDDFT en fonction du temps s'écrit,

$$i\frac{d}{dt}\phi_i^\sigma(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_{KS}^\sigma\phi_i^\sigma(\mathbf{r}, t) \quad i = \{1\dots N\} \quad (3.30)$$

avec $\hat{H}_{KS} = \hat{T}_c + \hat{V}_{KS}^\sigma$ et $\hat{V}_{KS} = \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc}^\sigma$. $\phi_i^\sigma(\mathbf{r}, t)$ est la fonction d'onde KS de l'électron i de spin σ . Dans l'approximation adiabatique, nous utilisons le potentiel d'échange-corrélation de Perdew et Wang [52].

La linéarisation de l'équation (3.30) est une approximation qui est justifiée pour les faibles excitations. Cette approche a été décrite dans le chapitre 2. Dans la suite, on se placera délibérément dans le cadre de fortes excitations, c'est-à-dire dans un régime non-linéaire. Notons, qu'il est en général beaucoup plus difficile de traiter les aspects non-linéaires.

Comme les systèmes étudiés possèdent une symétrie sphérique nous utiliserons une grille sphérique pour la résolution. On réécrit donc l'équation (3.30) comme,

$$i\frac{d}{dt}\chi_i^\sigma(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hat{L}^2}{2r^2} + \hat{V}_{KS}^\sigma(t) \right] \chi_i^\sigma(\mathbf{r}, t) \quad (3.31)$$

avec $\chi_i^\sigma(\mathbf{r}, t) = r\phi_i^\sigma(\mathbf{r}, t)$, $\hat{L}^2|l m_l\rangle = l(l+1)|l m_l\rangle$ et $L_z|l m_l\rangle = m_l|l m_l\rangle$.

Sous forme intégrale, nous avons,

$$\chi_i^\sigma(\mathbf{r}, t_f) = \hat{U}(t_f, t_i)\chi_i^\sigma(\mathbf{r}, t_i) \quad (3.32)$$

où l'opérateur de propagation \hat{U} est défini par,

$$\hat{U}(t_f, t_i) = \hat{T} e^{-i \int_{t_i}^{t_f} d\tau \hat{\mathcal{H}}_{KS}^\sigma(\tau)} \quad (3.33)$$

avec \hat{T} l'opérateur produit chronologique, et

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS}^\sigma(t) \equiv -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hat{L}^2}{2r^2} + \hat{V}_{KS}^\sigma(t), \quad (3.34)$$

$$= \hat{T}_c + \hat{V}_{KS}^\sigma(t) \quad (3.35)$$

$$= \hat{H}_0 + \hat{V}^\sigma(t) \quad (3.36)$$

où \hat{T}_c est l'opérateur d'énergie cinétique appliqué à $\chi_i^\sigma(\mathbf{r}, t)$. \hat{H}_0 regroupe l'énergie cinétique et les termes d'énergie potentielle invariant dans le temps et à symétrie sphérique. \hat{H}_0 est donc diagonal dans la base des harmoniques sphériques :

$$\langle l m_l | \hat{H}_0 | l' m_l' \rangle \sim \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (3.37)$$

Du point de vue de la programmation, une fois codé en début de simulation, le terme \hat{H}_0 peut être appliqué à la fonction $\chi_i^\sigma(\mathbf{r}, t)$ automatiquement. Ainsi, seule la partie diagonale dans l'espace réel (r, θ, ϕ) , à savoir $\hat{V}^\sigma(t)$, doit être recalculée à chaque pas de temps. La partition du Hamiltonien entre une partie dépendante et une partie indépendante du temps permet par ailleurs une optimisation des erreurs issues de la technique de propagation par opérateurs fractionnés. L'application de l'opérateur d'évolution associé à \hat{H}_0 sur la fonction d'onde est réalisée dans le cadre d'une équation de Schrödinger purement radiale (cf. Annexe A.8). Quant à la partie \hat{V}^σ , l'opérateur d'évolution associé s'applique sans difficulté - d'autant plus que le potentiel est local - (voir section suivante).

3.2.7 Opérateurs fractionnés

Due à sa grande complexité, l'opérateur (3.33) ne peut pas être employé tel quel. La première technique utilisée pour simplifier les calculs et limiter les erreurs de propagation depuis le temps t_i jusqu'au temps t_f , est de diviser le temps en k intervalles plus petits. On opère depuis t_i jusqu'à $t_i + \Delta t$, puis de $t_i + \Delta t$ jusqu'à $t_i + 2\Delta t$ et ainsi de suite. En gardant ceci à l'esprit, la manière la plus simple d'exprimer la relation (3.33) est d'effectuer le développement en série à l'ordre k de l'exponentielle en puissances de Δt , à savoir

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) \approx \sum_{j=0}^k \frac{[-i \hat{\mathcal{H}}_{KS}^\sigma(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t]^j}{j!}. \quad (3.38)$$

Malheureusement, cette expression présente un mauvais comportement lors de la propagation. En effet, cet opérateur n'est plus unitaire et ne conserve donc pas la norme de la fonction à laquelle il s'applique. Pour résoudre ce problème, nous allons négliger l'opérateur d'ordre chronologique dans l'équation (3.33) et évaluer l'intégrale par la méthode des trapèzes [49]. On obtient donc,

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) \approx e^{-i \hat{\mathcal{H}}_{KS}^\sigma(t) \Delta t} = e^{-i(\hat{H}_0 + \hat{V}^\sigma(t)) \Delta t}. \quad (3.39)$$

Les deux décompositions habituellement retenues sont les suivantes :

$$e^{-i(\hat{H}_0 + \hat{V}^\sigma)\Delta t} \approx e^{-i\hat{H}_0\Delta t} e^{-i\hat{V}^\sigma\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (3.40)$$

$$\approx e^{-i\hat{V}^\sigma\frac{\Delta t}{2}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} e^{-i\hat{V}^\sigma\frac{\Delta t}{2}} + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (3.41)$$

En accord avec la méthode développée par Gervais *et col.* [48] nous utiliserons la seconde décomposition en $\mathcal{O}(\Delta t^3)$. En introduisant la nouvelle fonction d'onde $|\xi_i^\sigma(t)\rangle$, telle que

$$|\xi_i^\sigma(t)\rangle = e^{iV^\sigma\frac{\Delta t}{2}} |\chi_i^\sigma(t)\rangle, \quad (3.42)$$

on obtient le schéma de propagation suivant qui ne comporte plus que deux opérateurs,

$$|\xi_i^\sigma(t + \Delta t)\rangle = e^{-i\hat{H}_0\Delta t} e^{-i\hat{V}^\sigma\Delta t} |\xi_i^\sigma(t)\rangle. \quad (3.43)$$

3.2.8 Terme de couplage spin-orbite

Dans cette section, pour des raisons de clarté, les différentes expressions seront données dans le système international d'unités (SI). On peut trouver l'implémentation du couplage spin-orbite en DFT dans plusieurs travaux comme par exemple dans le domaine des aimants moléculaires [170, 171].

Considérons un électron de moment linéaire \mathbf{p} soumis à un champ électrique \mathbf{E} . L'expression générale du terme de couplage spin-orbite est,

$$\hat{V}_{so} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \frac{\hat{\mathbf{p}} \wedge \hat{\mathbf{E}}}{2m_e c^2} \quad (3.44)$$

où les $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ représentent les matrices de Pauli et m_e la masse de l'électron¹¹. Le couplage spin-orbite n'est autre qu'un couplage de type Zeeman entre le moment magnétique de spin de l'électron et le champ d'induction "vu par l'électron dans son propre référentiel".

La DFT relativiste (RDFT) a aussi été développée à partir du formalisme de Kohn-Sham-Dirac [21]. Cette approche, plutôt compliquée dans sa version originelle (spinéur a quatre composantes, deux grandes et deux petites qui correspondent respectivement à la matière - électron - et à l'antimatière - positron -) peut se simplifier grâce :

- (i) à la transformation de *Douglas - Kroll - Hess* [172, 173],
- (ii) à l'approximation régulière à l'ordre zéro [174],
- (iii) au schéma relativiste qui élimine les petites composantes (RESC) [175],
- (iv) à la transformation de *Foldy - Wouthuysen* [21].

Dans la suite, nous allons utiliser l'approche la plus simple qui consiste à se placer dans l'approximation sphérique et permet de simplifier l'expression (3.44) comme,

11. Dans le cas des semi-conducteurs, m_e est remplacé par la masse effective des porteurs de charges qui peut être beaucoup plus petite. $m^* = 0.067m_e$ pour l'GaAs, ce qui donne un terme de couplage spin-orbite 200 fois plus important que pour un électron libre dans un métal.

$$\hat{V}_{so}(r) = \frac{e\hbar}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\hat{V}_{KS}}{dr} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \equiv \hat{\xi}(r) \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}. \quad (3.45)$$

En effet en symétrie sphérique, le gradient peut se mettre sous la forme,

$$\hat{\mathbf{E}} = -\nabla\hat{\Phi} \underset{\text{sym. sph.}}{\approx} -\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \frac{d\hat{\Phi}}{dr}, \quad (3.46)$$

où $\hat{\Phi}$ est le potentiel scalaire, tel que $\hat{V}_{KS} = -e\hat{\Phi}$.

Considerons la fonction d'onde d'un électron $|\phi\rangle = |r, l, m_l, s, m_s\rangle$, où r est le rayon, l le nombre quantique orbital, m_l sa projection sur l'axe \mathbf{z} , s le spin, et m_s sa projection sur l'axe \mathbf{z} . Les éléments de matrice du couplage spin-orbite pour une particule entre deux états $|\phi\rangle$, et $|\phi'\rangle$ peuvent s'écrire,

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{so} &= \langle \phi' | \hat{\xi}(r) \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} | \phi \rangle \\ &= K_{lm_l m'_l} \times G_{lm_l m'_l}^{m_s m'_s} \end{aligned} \quad (3.47)$$

avec

$$K_{lm_l m'_l} = \langle r' | \hat{\xi}(r) | r \rangle \quad (3.48)$$

où intervient $R_{lm_l}(r)$ qui est défini par (3.57), et

$$\begin{aligned} G_{lm_l m'_l}^{m_s m'_s} &= \frac{1}{2} \sum_{j, m_j} \left\{ \frac{1}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \right. \\ &\quad \times \langle l', m'_l, s, m'_s | j, l, s, m_j \rangle \langle j, l, s, m_j | l, m_l, s, m_s \rangle \left. \right\} \\ &= m_l m_s \delta_{m_l m'_l} \delta_{m_s m'_s} + \frac{1}{2} \left[\sqrt{(l+m_l)(l-m_l+1)} \delta_{m'_l m_l-1} \delta_{m'_s m_s+1} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(l-m_l)(l+m_l+1)} \delta_{m'_l m_l+1} \delta_{m'_s m_s-1} \right] \delta_{m_s m'_s}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Nous devons à ce stade faire quelques remarques importantes.

(i) Les électrons n'interagissent pas directement entre eux, mais via un champ moyen. Cela signifie que le couplage spin-orbite s'applique indépendamment à chaque électron et non au système dans son ensemble.

(ii) Seules quelques composantes bien définies du moment angulaire orbital peuvent se coupler au moment angulaire de spin (cf. tableau 3.7). Ceci limite l'efficacité de ce couplage .

(iii) L'effet des collisions e-e est négligé dans notre approche.

(iv) Les fonctions spineurs sont des auxiliaires de calcul mathématiques dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham. Malgré le fait que ces fonctions ne sont pas de vraies fonctions d'onde, nous appliquons l'opérateur de couplage spin-orbite sur celles-ci.

(v) Le potentiel de couplage spin-orbite n'est pas calculé à partir de l'expression usuelle,

$$V[n] = \frac{\delta}{\delta n} E[n] \quad (3.50)$$

comme le devrait être un potentiel dans le cadre de la DFT, où l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique.

	m'_l	-2		-1		0		1		2	
m_l	m_s/m'_s	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2
-2	-1/2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	+1/2	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
-1	-1/2	0	1	1/2	0	0	0	0	0	0	0
	+1/2	0	0	0	-1/2	$\sqrt{6}/2$	0	0	0	0	0
0	-1/2	0	0	0	$\sqrt{6}/2$	0	0	0	0	0	0
	+1/2	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{6}/2$	0	0	0
1	-1/2	0	0	0	0	0	$\sqrt{6}/2$	-1/2	0	0	0
	+1/2	0	0	0	0	0	0	0	1/2	1	0
2	-1/2	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0
	+1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Table 3.7: Partie angulaire $G_{lm_l m'_l}^{m_s m'_s}$, (voir équation 3.49) du couplage spin-orbite pour les composantes de moment orbital $l = 2$. On remarque qu'en terme de nombres quantiques les seules variations possibles, sont $\{\Delta m_l = +1, \Delta m_s = -1\}$ et $\{\Delta m_l = -1, \Delta m_s = +1\}$.

3.2.9 Le couplage spin-orbite dans la TDDFT

Le fait d'inclure le potentiel spin-orbite dans le Hamiltonien amène à un couplage entre les équations décrivant les deux populations de spin $\sigma = \pm 1$ (cf. équation 3.30). En effet, les nombres quantiques associés aux opérateurs \hat{s} et \hat{l} ne sont plus de bons nombres quantiques pour les fonctions d'onde. Les électrons sont maintenant décrits correctement en termes de spineurs de Pauli qui sont fonctions propres de l'opérateur moment angulaire totale $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$. Dans cette nouvelle représentation, les équations (3.30) deviennent,

$$i \frac{d}{dt} \Psi_i(\mathbf{r}, t) = \left[\left(-\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 \right) \mathbb{I} + \hat{V}_{KS} [n^+(\mathbf{r}, t), n^-(\mathbf{r}, t)] + \hat{V}_{so}(\mathbf{r}, t) \right] \Psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (3.51)$$

avec,

$$\Psi_i(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \phi_i^+(\mathbf{r}, t) \\ \phi_i^-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}, \quad \hat{V}_{KS} = \begin{pmatrix} \hat{V}_{KS}^+ & 0 \\ 0 & \hat{V}_{KS}^- \end{pmatrix}, \quad (3.52)$$

$$\hat{V}_{so} = \begin{pmatrix} \hat{V}_{so}^{++} & \hat{V}_{so}^{+-} \\ \hat{V}_{so}^{-+} & \hat{V}_{so}^{--} \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

et

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\sigma} n^{\sigma}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\sigma} \sum_i |\phi_i^{\sigma}(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (3.54)$$

où $\sigma = \{+, -\}$ et i est l'indice de l'électron considéré.

A partir de l'expression (3.43) nous avons utilisé le schéma de propagation suivant où nous avons scindé \hat{H}_0 en deux et ξ représente une composante du spineur :

$$|\xi_i^{\sigma}(t + \delta t)\rangle = \underbrace{e^{-i\hat{V}^{\sigma}\delta t}}_{(r, \theta, \phi)} \underbrace{e^{-i\frac{\hat{H}_0}{2}\delta t}}_{(l, m_l)} \underbrace{e^{i\hat{V}_{so}\delta t}}_{(j, m_j)} \underbrace{e^{i\frac{\hat{H}_0}{2}\delta t}}_{(l, m_l)} |\xi_i^{\sigma}(t)\rangle \quad (3.55)$$

Les espaces utilisés pour chaque terme de propagation sont indiquées sous les accolades. Nous avons donc besoin de quatre routines qui permettent de passer d'une représentation à l'autre : $(r, \theta, \phi) \rightarrow (l, m_l)$, $(l, m_l) \rightarrow (j, m_j)$, $(j, m_j) \rightarrow (l, m_l)$ et $(l, m_l) \rightarrow (r, \theta, \phi)$.

3.2.10 Mise en oeuvre - 1 - la grille

Comme pour toute simulation, nous devons opérer une discrétisation de l'espace. La grille spatiale avec laquelle notre système est décrit est à symétrie sphérique. C'est une bonne représentation pour les systèmes que nous allons étudier (agrégats, puits quantique, atome). Les points sont distribués sur des sphères concentriques. Pour identifier un point sur cette grille il faut connaître le rayon r , l'angle polaire θ et l'angle azimutale ϕ . Les angles azimutaux ϕ_γ , avec $\gamma = \{1, \dots, N_\phi\}$ sont distribués uniformément dans l'intervalle $[0, 2\pi]$. Ainsi, $\Delta\phi = \phi_{\gamma+1} - \phi_\gamma = \frac{2\pi}{N_\phi}$. Les angles polaires θ_β , avec $\beta = \{1, \dots, N_\theta\}$ sont distribués non uniformément de telle manière que $P_{N_\theta}(\cos(\theta_\beta)) = 0$, où P_{N_θ} est un polynôme de Legendre de degré N_θ . Les points de la grille radiale r_α , avec $\alpha = \{1, \dots, N_r\}$ sont distribués suivant la méthode développée dans [48, 66]. r est une fonction de x telle que $r \in [0, r_{max}]$ pour $x \in [-1, 1]$ où r_{max} est le rayon de la grille spatiale. Cela nous permet d'obtenir un code fonctionnant sur une grille de $2N_r(L_{max} + 1)^2$ points [48], où N_r est le nombre de sphères de la grille et L_{max} est la valeur maximum du moment angulaire orbital utilisée dans le calcul. Nous utiliserons en général $N_r = 70$ et $L_{max} = 7$ ce qui donne un nombre plus que raisonnable de points, inférieur à 9000.

L'une des caractéristiques intéressantes du programme de calcul est la possibilité d'ajuster la grille radiale au système étudié. En effet, en utilisant la méthode de Legendre-Gauss-Lobatto [55], nous pouvons augmenter la densité de points dans les zones où se joue la physique (typiquement à la surface d'un agrégat) et ainsi diminuer le nombre global de points nécessaires à la description du système.

3.2.11 Mise en oeuvre - 2 - la représentation

Comme la résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue sur une grille sphérique, il est naturel de développer les fonctions d'onde sur la base des harmoniques sphériques $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$. On définit les projections $R_{lm_l}^{i\sigma}(r, t)$ telles que,

$$\phi_i^\sigma(\mathbf{r}, t) = \sum_{lm_l} R_{lm_l}^{i\sigma}(r, t) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (3.56)$$

avec,

$$R_{lm_l}^{i\sigma}(r, t) = \int \int Y_{lm_l}^*(\theta, \phi) \phi_i^\sigma(\mathbf{r}, t) \sin(\theta) d\theta d\phi. \quad (3.57)$$

Dans la suite on se placera dans un espace discrétisé dans lequel chaque point est identifié par ses coordonnées $(r_\alpha, \theta_\beta, \phi_\gamma)$. Le calcul des projections se fait en deux

temps. Tout d'abord, on effectue une transformée de Fourier rapide (FFT : Fast Fourier Transform) à partir des fonctions ϕ_i^σ ,

$$\tilde{\phi}_{m_l}^{i\sigma}(r_\alpha, \theta_\beta) = \sum_{\gamma=1}^{N_\phi} \phi_i^\sigma(r_\alpha, \theta_\beta, \phi_\gamma) e^{-im_l \phi_\gamma}. \quad (3.58)$$

Ensuite, en intégrant sur θ , grâce à une quadrature Gauss-Legendre on obtient,

$$R_{lm_l}^{i\sigma}(r_\alpha, t) = C_{lm_l} \sum_{\beta=1}^{N_\theta} \omega_\beta \tilde{\phi}_{m_l}^{i\sigma}(r_\alpha, \theta_\beta) P_l^{|m_l|}(\cos \theta_\beta) \quad (3.59)$$

où les coefficients C_{lm_l} sont les constantes de normalisation des harmoniques sphériques [23], P_l^m sont les polynômes de Legendre associés et ω_β sont les poids de la quadrature de Gauss-Legendre [24].

Le Hamiltonien qui permet la propagation des fonctions $R_{lm_l}^{i\sigma}(\mathbf{r}, t)$ est calculé selon la méthode pseudo-spectrale de Gauss-Lobatto détaillée dans l'annexe A.8.

3.2.12 Observables

Pour décrire la désaimantation nous utilisons les trois nombres quantiques m_S, m_L et m_J ¹², à savoir,

$$m_L = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \hat{l}_z | \Psi_i \rangle \quad (3.60)$$

$$= \sum_i \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{l=0}^{L_{max}} \sum_{m_l=-l}^{+l} m_l \int_0^\infty dr r^2 |R_{lm_l}^{i\sigma}(r)|^2 \right\} \quad (3.61)$$

$$m_S = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \hat{s}_z | \Psi_i \rangle \quad (3.62)$$

$$= \sum_i \sum_{\sigma} \sigma \left\{ \sum_{l=0}^{L_{max}} \sum_{m_l=-l}^{+l} \int_0^\infty dr r^2 |R_{lm_l}^{i\sigma}(r)|^2 \right\} \quad (3.63)$$

et $m_J = m_S + m_L$.

La valeur de L_{max} est choisie après avoir vérifié que les orbitales de moment angulaire supérieur à L_{max} sont peuplées à moins de 10^{-5} près.

Les autres observables étudiées sont : (i) l'énergie totale $E_{tot}(t)$,

$$E_{tot}(t) = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \hat{H}_{KS} | \Psi_i \rangle, \quad (3.64)$$

(ii) le dipôle du système $\mathcal{D}(t)$, c'est à dire le premier moment de la densité électronique du système,

$$\mathcal{D}(t) = \int d^3r r r n(\mathbf{r}, t) dt \equiv (\mathcal{D}_x, \mathcal{D}_y, \mathcal{D}_z). \quad (3.65)$$

12. Les lettres capitales -S,L,J- indiquent que ces grandeurs se rapportent à l'ensemble du système électronique, ppar opposition à s, l et j qui se rapportent à 1 électron.

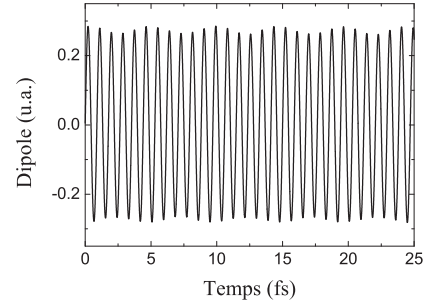


Figure 3.9: Dipôle suivant l'axe x d'un agrégat doublement chargé de 7 atomes ayant la densité de l'argent sans couplage spin-orbite. Ce dipôle nous permet d'obtenir le spectre en puissance de la figure 3.14(b).

Pratiquement, pour obtenir un dipôle comme celui qui est montré sur les figures 3.9 et 3.10 nous opérons comme suit : 1- Nous considérons le système dans son état fondamental ($t = 0$). 2- Nous donnons une impulsion aux électrons. 3- Nous laissons le système évoluer. Les électrons oscillent alors autour de leur position d'équilibre. Le choix de l'impulsion est fait de manière à rester dans le régime linéaire. Typiquement, on dépose une énergie égale à 5×10^{-5} u.a. par degré de liberté et par électron.

(iii) la densité spectrale $\mathcal{P}(\omega)$ qui est reliée à la section efficace d'absorption du système dans l'approximation dipolaire, s'obtient à partir de la transformée de Fourier du dipôle,

$$\mathcal{P}_i(\omega) \sim \left| \int \mathcal{D}_i(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad i = [x, y, z] \quad (3.66)$$

avec $\mathcal{D}_i(t)$ la projection de $\mathcal{D}(t)$ sur l'axe i .

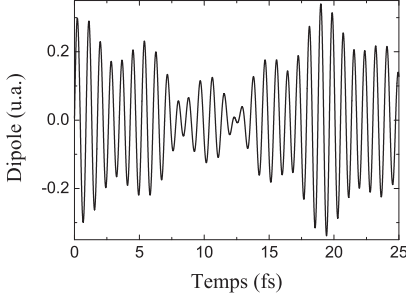


Figure 3.10: Dipôle suivant l'axe x d'un agrégat doublement chargé de 7 atomes ayant la densité de l'argent avec couplage spin-orbite. Ce dipôle nous permet d'obtenir le spectre en puissance de la figure 3.14(a).

(iv) L'énergie absorbée par un système en interaction avec une impulsion laser est donnée par la relation,

$$E_{abs} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \underbrace{\int -d^3r \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla V(\mathbf{r}, t)}_{\text{Puissance absorbée}} \quad (3.67)$$

où \mathbf{j} représente le courant lié aux déplacements des électrons. En utilisant la relation $\nabla(f\mathbf{a}) = f\nabla\mathbf{a} + \mathbf{a} \cdot \nabla f$ avec f une fonction scalaire et \mathbf{a} une fonction vectorielle, et en considérant l'équation de conservation de la charge, $\frac{dn}{dt} - \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$, on trouve,

$$E_{abs} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left[\underbrace{\oint d\mathbf{S} V(\mathbf{r}, t) \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}_{=0} - \int d^3r n(\mathbf{r}, t) \frac{dV(\mathbf{r}, t)}{dt} \right]. \quad (3.68)$$

Le premier terme entre les crochets est une intégrale nulle car on considère que le courant \mathbf{j} nul à l'infini¹³. Dans l'approximation dipolaire $V(\mathbf{r}, t) \cong -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t)$ et on obtient,

$$E_{abs} = - \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathcal{D}(t) \cdot \frac{d\mathbf{E}(t)}{dt} \quad (3.69)$$

3.2.13 Pseudo-potentiel

Nous avons étudié trois systèmes : un petit agrégat d'argent, un puits quantique ayant un confinement harmonique et un atome de rhénium qui présente des effets relativistes importants dont le spin-orbite. Afin d'étudier ce dernier système, nous avons utilisé un modèle de pseudo-potentiel [60–63]. Il s'agit d'un potentiel, préalablement calculé, qui permet d'obtenir les fonctions d'onde des électrons de valence. Celui-ci est obtenu en modélisant l'effet de la charge du noyau ionique écrantée par les électrons de coeur. Cette méthode est justifiée si l'on considère que les électrons de coeur n'interviennent pas dans les processus étudiés.

13. Dans le cadre d'une simulation on doit donc utiliser une boîte suffisamment grande pour respecter cette propriété.

Cette méthode permet de passer d'un système multi-électronique (électrons de coeur + électrons de valence) à un ensemble de fonctions d'onde monoélectroniques associées aux électrons de valence. Le pseudo-potentiel que nous utilisons appartient à la classe dite des pseudo-potentiels à norme conservée [62]. La construction d'un tel pseudo-potentiel est réalisée à partir d'un calcul multi-électronique *ab initio* dans lequel on remplace la fonction d'onde réelle par une pseudo-fonction d'onde qui est associée au pseudo-potentiel.

Ces pseudo-potentiels sont dits *semi-locaux*, car ils dépendent du moment angulaire orbital l . Chaque composante du moment angulaire orbital de la pseudo-fonction d'onde ressent un potentiel différent. Cela nécessite la mise en oeuvre d'opérateurs de projection. La méthode que nous avons choisie a été élaborée pour des calculs DFT [61]. L'introduction d'effets relativistes a été effectuée en suivant la méthode développée dans la référence [63]. Comme l'indiquent les relations suivantes, et du fait que le moment angulaire total j est un bon nombre quantique, on remarque que les deux potentiels associés respectivement à $l \pm \frac{1}{2}$ contribuent au potentiel du couplage spin-orbite associé à l .

Le pseudo-potentiel que nous avons utilisé s'écrit,

$$\hat{\mathcal{V}}_{ps}(r) = \sum_l |l\rangle \left[\hat{\mathcal{V}}_l(r) + \hat{\mathcal{V}}_l^{so}(r) \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \right] \langle l| \quad (3.70)$$

avec,

$$\hat{\mathcal{V}}_l^{so}(r) = \frac{2}{2l+1} \left[\hat{\mathcal{V}}_{l+\frac{1}{2}}(r) - \hat{\mathcal{V}}_{l-\frac{1}{2}}(r) \right]. \quad (3.71)$$

Enfin, $\hat{\mathcal{V}}_l(r)$ peut se décomposer en deux parties : l'une indépendante de l , $\hat{\mathcal{V}}_{core}(r)$, et l'autre qui dépend du moment orbital. On a ainsi,

$$\hat{\mathcal{V}}_l(r) = \hat{\mathcal{V}}_{core}(r) + \Delta \hat{\mathcal{V}}_l(r). \quad (3.72)$$

Les détails du calcul de ces différentes composantes sont présentés dans l'annexe A.9.

3.3 Résultats

Remarque préliminaire Nous devons parler ici des conditions aux bords utilisées dans nos simulations. De manière à pouvoir étudier quantitativement la variation de l'aimantation de nos systèmes (et identifier l'origine de celle-ci), nous avons imposé la conservation de la masse au cours du temps. Ceci a été réalisé en prenant un potentiel sphérique à bords infinis en lieu et place d'un continuum. Nous avons préalablement vérifié que les pertes de masses par ionisation¹⁴ étaient négligeables (typiquement inférieur à 1%). En effet, comme nous allons le voir, les variations d'aimantation de spin peuvent s'avérer être très faibles. Il était alors fondamental de les attribuer à l'effet du couplage spin-orbite et non à une perte de masse par ionisation. Par ailleurs, cette manière de calculer nous a permis aussi de valider le pas de temps

14. en prenant des conditions aux bords absorbantes.

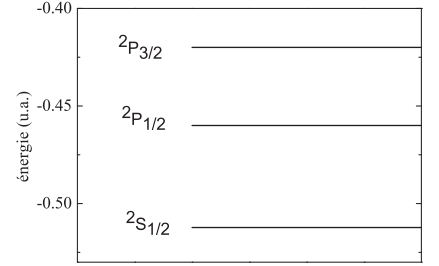


Figure 3.11: Niveaux d'énergie de l'agrégat Ag_{10}^{2+} . On remarque que le couplage spin-orbite lève la dégénérescence entre les niveaux $j = \frac{3}{2}$ et $j = \frac{1}{2}$, mais n'opère pas dans ces sous-espaces (Le terme Zeeman n'est pas pris en compte). Dans le cas d'un agrégat à couches ouvertes, le couplage spin-orbite associé au champ d'échange lève la dégénérescence.

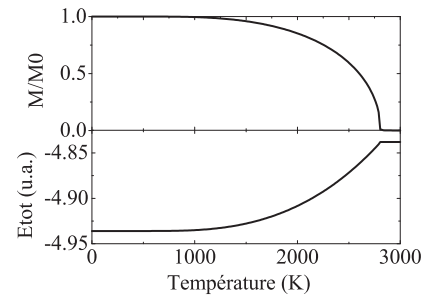
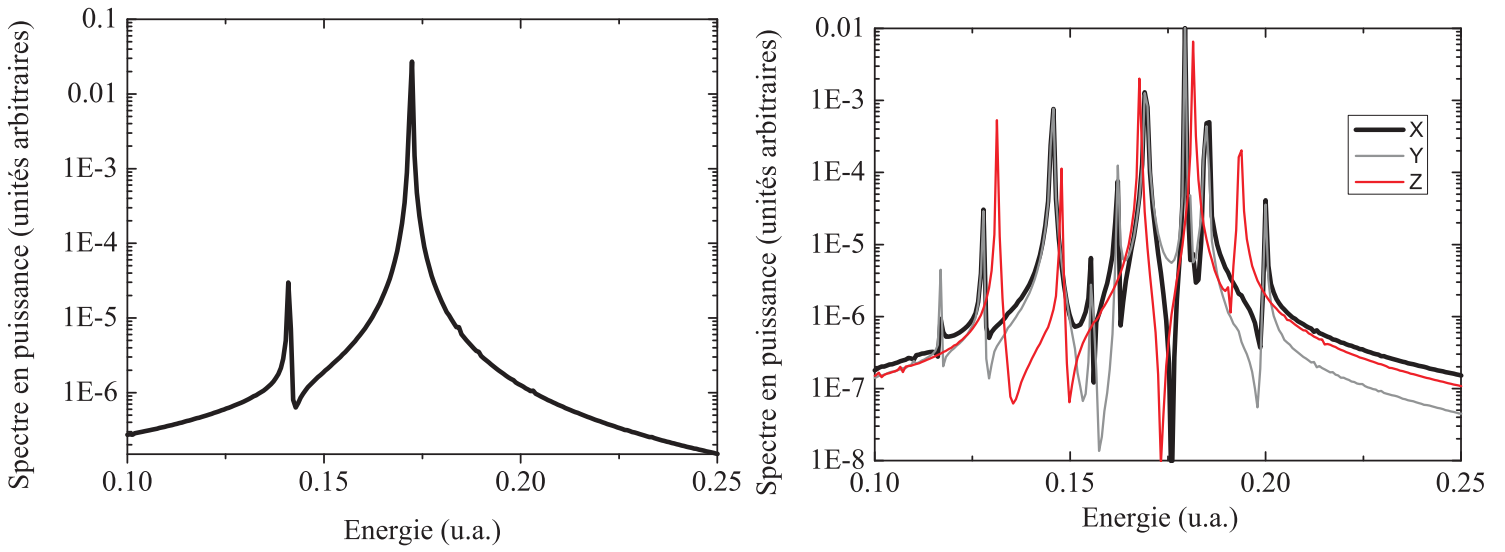


Figure 3.12: Etude en température de Ag_7^{2+} . On trouve une température critique de l'ordre de 2800 K associée à une augmentation d'énergie de 2.6 eV.



(a) Spectre en puissance de Ag_7^{2+} sans couplage spin-orbite. Le système possède une symétrie de rotation qui se traduit ici par les mêmes spectres de puissance quel que soit les projections du dipôle avec lequel il est calculé. (b) Spectre en puissance de Ag_7^{2+} avec un couplage spin-orbite $\times 1000 e^2 (2m_e^2 c^2)$. On remarque la fragmentation de la raie principale de surface que l'on associe à l'augmentation de l'amortissement Landau due à une augmentation du nombre de transitions particules-trou.

Figure 3.14: Spectres en puissance de Ag_7^{2+} . Courbes obtenues via la relation (3.66) et les dipôles présentés sur les figures 3.9 et 3.10.

temporel. En effet, une perte de masse sans bords absorbants ne peut être que la conséquence d'un opérateur d'évolution non unitaire, et donc d'un pas de temps trop grand. Cette perte de masse par *effet numérique* n'a pas excédée les 1%. De plus, pour restreindre l'ionisation des agrégats nous avons opté pour des nano-particules doublement chargées. L'effet attendu étant un confinement plus profond des électrons et donc une plus grande énergie absorbée nécessaire pour ioniser.

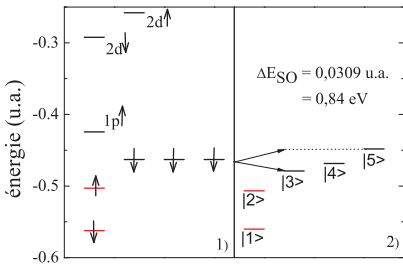


Figure 3.13: Orbitales de Ag_7^{2+} 1) sans couplage spin-orbite, les orbitales $1p^{\uparrow}$, $2d^{\downarrow}$ et $2d^{\uparrow}$ sont inoccupées, 2) avec une constante de couplage spin-orbite $\times 1000$. On remarque les trois états $\{|3\rangle, |4\rangle, |5\rangle\}$ pour lesquels le couplage spin-orbite lève la dégénérescence et rompt aussi la symétrie de rotation. L'état fondamental est décrit dans le tableau 3.9

3.3.1 Agrégats d'argent

Nous allons étudier dans un premier temps les agrégats d'argent Ag_7^{2+} et Ag_{15}^{2+} . Leur nombre restreint d'électrons (respectivement 5 et 13) nous a permis de réaliser des simulations dynamiques dans des temps raisonnables, de l'ordre de quelques jours sur un ordinateur de type station de travail. Leur configurations électroniques sont respectivement, $1s^2 1p^3$ et $1s^2 1p^6 1d^5$: Les deux systèmes possèdent une couche électronique à moitié remplie. Nous réalisons tout d'abord l'étude en température de Ag_7^{2+} qui est présenté sur la figure 3.12. La température élevée nécessaire pour désaimenter le système est à mettre en relation avec la double charge positive de la nanoparticule. Le potentiel de confinement des électrons étant plus profond, il faut davantage d'énergie thermique pour parvenir à peupler les niveaux directement supérieurs.

$^{2s+1}l_j$	m_j	$\langle \theta\phi\sigma i \rangle$	$ i\rangle$
$^2P_{\frac{3}{2}}$	$+\frac{3}{2}$	$(+)Y_1^1$	$ 8\rangle$
	$+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}[\sqrt{2}(+)Y_1^0 + (-)Y_1^1]$	$ 7\rangle$
	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}[\sqrt{2}(-)Y_1^0 + (+)Y_1^{-1}]$	$ 6\rangle$
	$-\frac{3}{2}$	$(-)Y_1^{-1}$	$ 5\rangle$
$^2P_{\frac{1}{2}}$	$+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}[(+)Y_1^0 - \sqrt{2}(-)Y_1^1]$	$ 3\rangle$
	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}[(-)Y_1^0 - \sqrt{2}(+)Y_1^{-1}]$	$ 4\rangle$
$^2S_{\frac{1}{2}}$	$+\frac{1}{2}$	$(+)Y_0^0$	$ 2\rangle$
	$-\frac{1}{2}$	$(-)Y_0^0$	$ 1\rangle$

Table 3.8: Composantes angulaires des fonctions d'onde pour les états $^2S_{\frac{1}{2}}$, $^2P_{\frac{1}{2}}$ et $^2P_{\frac{3}{2}}$ [25]. Les fonctions (+) et (-) ont les propriétés suivantes, $(+).(+) = (-).(-) = 1$ et $(+).(-) = (-).(+) = 0$. Les $|i\rangle$ correspondent à ceux de la figure 3.13 et du tableau 3.9. Dans l'état fondamental, seuls les états $|1\rangle$, à $|5\rangle$, sont occupés.

3.3.1.1 Etat fondamental

Nous montrons dans le tableau 3.9 l'état quantique dans lequel se trouve chaque fonction d'onde monoélectronique représentée sur la figure 3.13. Sans couplage spin-orbite, on remarque la dégénérescence des états p . On en déduit une symétrie de rotation du système. Cette symétrie est rompue avec le couplage spin-orbite qui lève la dégénérescence des états¹⁵. On observe en effet, sur les figures 3.14, les spectres en puissance du système qui montrent un comportement différent en fonction de l'axe sur lequel est projeté le dipôle. Il s'agit bien de la signature d'une perte de symétrie rotationnelle. D'après le tableau 3.9, le système étudié a pour nombres quantiques,

$$m_L \approx -0.18$$

$$m_S \approx -1.31$$

$$m_J \approx -1.5.$$

Le fort couplage spin-orbite agit ici en redistribuant du moment angulaire de spin sur les moments angulaires orbitaux. Sans couplage spin-orbite, nous aurions $m_L = 0$, et $m_J = m_S = -\frac{3}{2}$.

3.3.1.2 Dynamique

Dans un premier temps, nous soumettons le système à une impulsion laser de fréquence $\omega = 0.169$ u.a. (~ 270 nm) qui correspond à la fréquence de résonance $\omega_x = \omega_y$ du plasmon de surface pour un fort couplage spin-orbite (cf. figure 3.14(b)).

15. En présence d'un champ magnétique extérieur, les états qui ont leur projection de moment angulaire totale $m_j < 0$ sont plus profond en énergie que ceux pour lesquels $m_j > 0$. Ceci est l'effet du terme bien connu de Zeeman $\hat{H}_{Zee} = -\frac{B}{2}(\hat{l}_z + 2\hat{s}_z)$. Nous n'incluons pas dans notre modèle de terme Zeeman, ceci explique la hiérarchie des états $|3\rangle$ et $|4\rangle$ observée sur le tableau 3.9. La levée de dégénérescence entre les orbitales de m_j différent provient de l'effet combiné du couplage spin-orbite et d'une couche électronique ouverte avec le champ magnétique d'échange induit. La hiérarchie des états ne suit donc pas *a priori* celle qui est due au terme Zeeman. Par ailleurs, on remarque que si l'on enlève l'un de ces deux ingrédients on retrouve une dégénérescence des orbitales. C'est ce que l'on observe par exemple sans couplage spin-orbite sur la partie gauche de la figure 3.13 ou encore pour un système à couche fermée comme le montre la figure 3.11.

Table 3.9: Niveaux électroniques de l'état fondamental de Ag_7^{2+} pour une constante de couplage spin-orbite $\times 1000$, correspondant aux énergies présentées sur la figure 3.13.

	n	l	$ j \ m_j\rangle$	$ m_l \ m_s\rangle$		Spectroscopie
$ 5\rangle$	1	1	$ \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$ -1 - \frac{1}{2}\rangle$		${}^2P_{\frac{3}{2}}$
$ 4\rangle$	1	1	$ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	0.348	$ -1 + \frac{1}{2}\rangle + 0.937 0 - \frac{1}{2}\rangle$	${}^2P_{\frac{1}{2}}$
$ 3\rangle$	1	1	$ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle$	0.25	$ 0 + \frac{1}{2}\rangle + 0.968 1 - \frac{1}{2}\rangle$	${}^2P_{\frac{1}{2}}$
$ 2\rangle$	1	0	$ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle$	$ 0 + \frac{1}{2}\rangle$		${}^2S_{\frac{1}{2}}$
$ 1\rangle$	1	0	$ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$ 0 - \frac{1}{2}\rangle$		${}^2S_{\frac{1}{2}}$

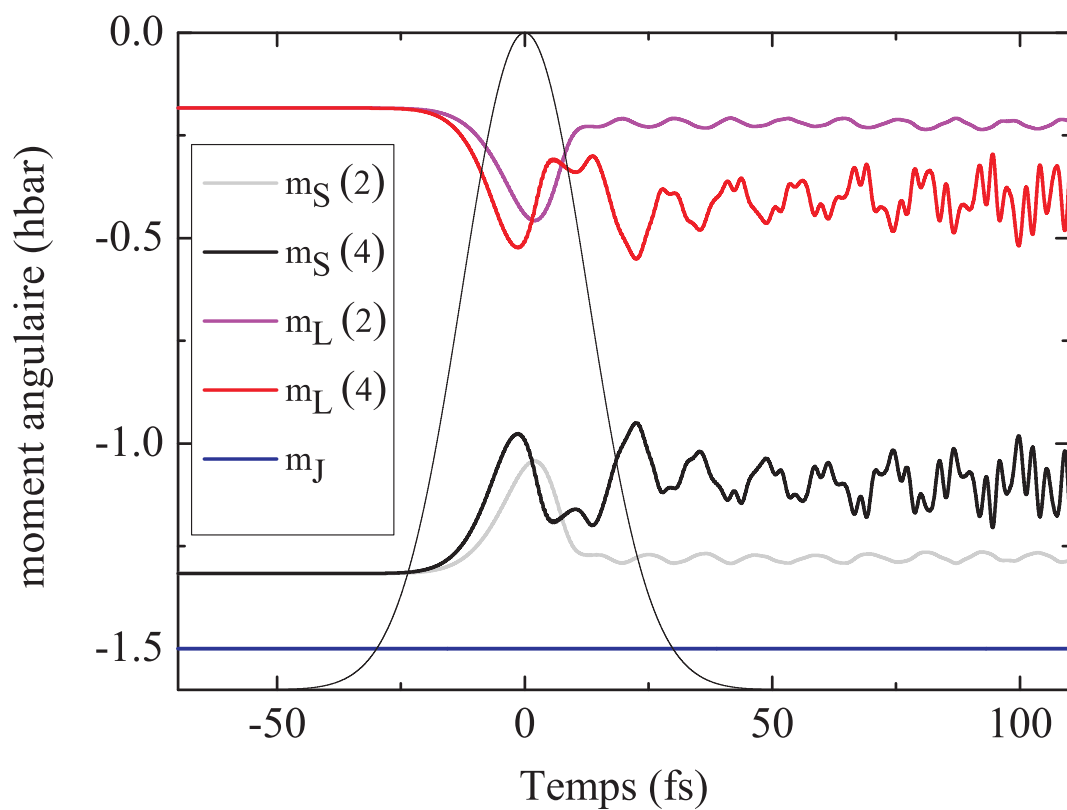


Figure 3.15: Evolution des moments angulaires pour Ag_7^{2+} avec une impulsion laser de fréquence $\omega = 0.169$ a.u. de largeur $\Delta \sim 18$ fs, de fluence (entre parenthèses) $\mathcal{F} = 2$ ou 4 $mJ.c^{-2}$ et polarisé linéaire sur un agrégat Ag_7^{2+} .

Le laser a une fluence $\mathcal{F} = 4\text{mJ.cm}^{-2}$, qui est de l'ordre de grandeur des valeurs utilisées dans les expériences (cf. tableau 3.1).

La largeur de l'impulsion est égale à 743 u.a. (~ 18 fs) ce qui correspond à une vingtaine de cycles optiques.

★ En polarisation linéaire, les règles de selection optique imposent que $\Delta m_J = 0$. Une variation de m_L ne peut donc être que l'effet du peuplement d'un état excité via le couplage spin-orbite. On a donc $\Delta m_L = -\Delta m_S$, le moment angulaire orbital et le moment angulaire de spin oscillent en opposition de phase. C'est ce que nous observons sur la figure 3.15.

Durant l'impulsion on observe une diminution de la valeur absolue du spin du système (25%) soit une diminution de l'aimantation de l'ordre de 12%. Cette variation est associée à une augmentation de l'énergie totale de 2.6 eV. Ceci est la signature d'un système non sphérique (cf. paragraphe 3.2.4) qui est lui-même la manifestation du couplage spin-orbite. On remarque que la désaimantation persiste après l'impulsion laser.

★ En polarisation circulaire gauche (cf. figure 3.20), on vérifie tout d'abord que le moment angulaire totale est conservé avant et après l'impulsion laser. On observe ensuite une forte augmentation de la projection du moment angulaire orbital ($1.6\hbar$), conformément au fait que $\Delta m_L > 0$, tandis que le moment angulaire de spin du système diminue fortement. Ainsi, pour un laser polarisé circulairement gauche on observe une quasi disparition de l'aimantation (cf. figure 3.16) pour une énergie absorbée égale à 7.5 eV. Cette valeur est à comparer au potentiel d'ionisation de Ag_7^{2+} qui est égal à 12.2 eV. L'excitation reste donc ici, non ionisante.

★ En polarisation droite la variation des moments angulaires est faible durant l'impulsion laser et ne persiste pas (cf. figure 3.17). L'énergie absorbée est très faible.

Pour tenter d'expliquer cette différence de comportement entre les deux polarisations circulaires il est nécessaire d'étudier les états électroniques impliqués dans l'interaction photon-matière.

Dernière remarque

Comme on l'a vu, m_L et m_S ne sont pas de bons nombres quantiques. Ils sont donc libres d'osciller temporellement en opposition de phase (cf. figure 3.20(a)). La période d'oscillation mesurée est de 11 fs, ce qui correspond à une énergie de 0.37 eV. On peut mettre en relation cette valeur avec la différence d'énergie entre les niveaux $|5\rangle$, $|4\rangle$ et $|3\rangle$ qui est de 0.3 eV entre les deux premiers et de 0.5 eV entre les deux derniers. On suppose donc qu'il s'agit d'oscillations de Rabi entre ces états.

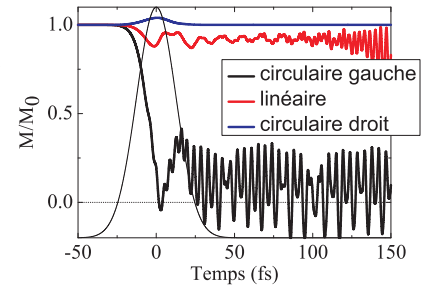


Figure 3.16: Evolution de l'aimantation du système en fonction de la polarisation de l'impulsion laser, d'après la relation 1.46. - fluence du laser $\mathcal{F} = 4 \text{ mJ.cm}^{-2}$, $\Delta \sim 18 \text{ fs}$

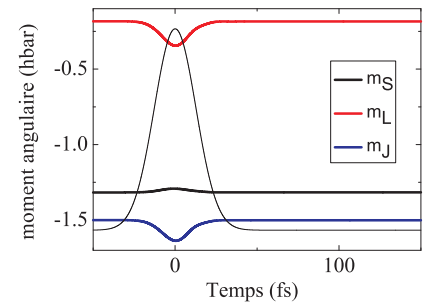


Figure 3.17: Evolution des moments angulaires - Ag_7^{2+} - fluence du laser $\mathcal{F} = 4 \text{ mJ.cm}^{-2}$, $\Delta \sim 18 \text{ fs}$, polarisation circulaire droite

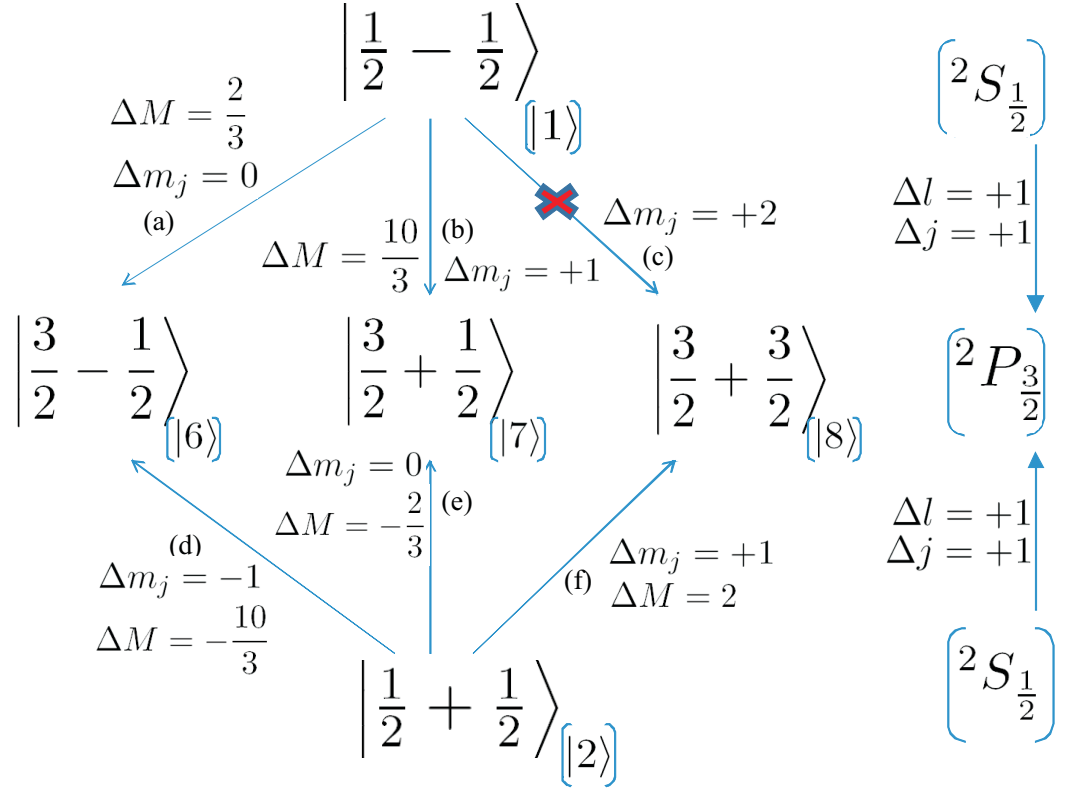


Figure 3.18: Transitions optiques envisageables pour Ag_7^{2+} - Les $|i\rangle$ correspondent à ceux de la figure 3.13 et du tableau 3.9. Les variations d'aimantation exprimées en μ_B , sont calculées à partir des résultats du tableau 3.4 et correspondent à l'absorption d'un photon à chaque transition.

Table 3.10: Poids pour les transitions dipolaires de la figure 3.18. Les transitions sont $\hat{\sigma}^+ \equiv Y_1^1$, $\hat{\pi} \equiv Y_1^0$ et $\hat{\sigma}^- \equiv Y_1^{-1}$. $|i\rangle$ est l'état initial et $|f\rangle$ l'état final. Les lettres (a) ... (f) font références aux transitions indiquées sur la figure 3.18.

transition	$ \langle f laser i \rangle $
(a)	$ \langle 6 \hat{\pi} 1 \rangle = \frac{\sqrt{2}}{3} \sim 0.471$
(b)	$ \langle 7 \hat{\sigma}^+ 1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{18}} \sim 0.236$
(c)	$ \langle 8 transition\ quadripolaire 1 \rangle = 0$
(d)	$ \langle 6 \hat{\sigma}^- 2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{18}} \sim 0.236$
(e)	$ \langle 7 \hat{\pi} 2 \rangle = \frac{\sqrt{2}}{3} \sim 0.471$
(f)	$ \langle 8 \hat{\sigma}^+ 2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sim 0.408$

3.3.1.3 Rôle des règles de sélection

Nous devons tout d'abord souligner que l'écart énergétique entre les niveaux de moment angulaire orbital $l = 1$ et $l = 2$ est beaucoup plus important (~ 8 eV) que celui entre les niveaux $l = 0$ et $l = 1$ (~ 1.5 eV) comme le montre la figure 3.13. Ainsi, la règle de sélection optique dipolaire $\Delta l = \pm 1$, implique que la solution énergétique la plus favorable est de peupler les niveaux $l = 1$ libres à partir des niveaux $l = 0$ occupés. Or, en comparant le tableau 3.9 qui recense les états occupés avec le tableau 3.8 où l'on peut voir l'ensemble des orbitales, on en déduit que les trois états $|6\rangle$, $|7\rangle$ et $|8\rangle$ sont disponibles. Ceux-ci sont représentés sur la figure 3.18 en compagnie des deux électrons de moment $l = 0$ qui viennent les peupler. C'est ce que l'on observe effectivement sur la figure 3.19 où la projection des moments angulaires des électrons 1 et 2 est présentée. On remarque que la composante $m_l = 0$ décroît durant l'impulsion laser en faveur de la composante $m_l = 1$ en accord avec les transitions décrites sur la figure 3.18 dans le cas d'une polarisation σ^+ . Une

estimation du poids respectif de chaque transition, grâce aux projections angulaires des fonctions d'onde (cf. tableau 3.8) est donnée dans le tableau 3.10. On sait que la probabilité de transition, d'après la règle d'or de Fermi, est proportionnelle au module au carré de l'élément de matrice dipolaire, c'est à dire $\mathcal{P} \sim |\langle f | \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{r}} | i \rangle|^2$. On obtient donc les poids suivants¹⁶

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\sigma^+} &\sim 0.222 \\ \mathcal{P}_{\pi} &\sim 0.445 \\ \mathcal{P}_{\sigma^-} &\sim 0.056. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Pour estimer la désaimantation, nous prenons les résultats théoriques du tableau 3.4. On peut ainsi associer une variation d'aimantation pour chaque transition. Celle-ci est noté ΔM sur la figure 3.18. On en déduit une espérance de variation d'aimantation \mathcal{P}_M pour chaque transition. On trouve,

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_M(\sigma^+) &= +0.52\mu_B \\ \mathcal{P}_M(\pi) &= 0\mu_B \\ \mathcal{P}_M(\sigma^-) &= -0.18\mu_B. \end{aligned} \quad (3.74)$$

L'aimantation varie donc en fonction de la polarisation du laser. C'est ce que l'on retrouve sur les figures 3.15, 3.17 et 3.20(a).

Les limitations de notre estimation sont nombreuses. La première est la symétrie de rotation, comme on le voit, l'impulsion laser polarisée linéairement induit une augmentation de la valeur algébrique de l'aimantation à cause de la brisure de symétrie sphérique due au couplage spin-orbite associé à une couche ouverte. La seconde est que la variation de l'aimantation est calculée pour l'absorption d'un photon, or dans nos simulations le champ du laser n'est pas quantifié. Nous n'avons pas non plus pris en compte l'intégration radiale dans le calcul des éléments de matrice dipolaire. Enfin, les valeurs de la constante du couplage spin-orbite et du champ laser n'interviennent pas. Malgré ces limitations, nous obtenons un comportement cohérent avec nos simulations. A savoir, une augmentation de la valeur algébrique de l'aimantation pour une impulsion laser polarisée circulairement gauche et une diminution de la valeur algébrique de l'aimantation dans le cas d'une impulsion laser polarisée circulaire droite. Ce résultat a été observé récemment expérimentalement [138].

Rôle de l'absorption

Il y a deux façons d'étudier le rôle de l'absorption : pour une fréquence du laser donnée, on fait varier l'intensité du champ et inversement. Attachons nous tout d'abord à faire varier l'intensité du champ laser. La figure 3.15 nous montre l'évolution des moments angulaires de Ag_7^{2+} pour deux impulsions laser π de 2 et 4 mJ.cm^{-2} . On remarque que l'impulsion laser de plus forte intensité engendre les effets les plus importants.

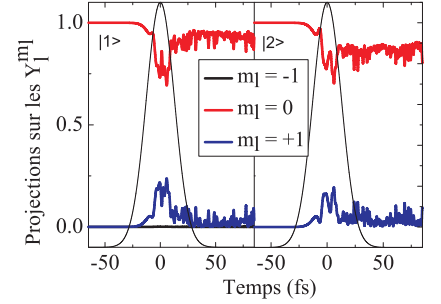
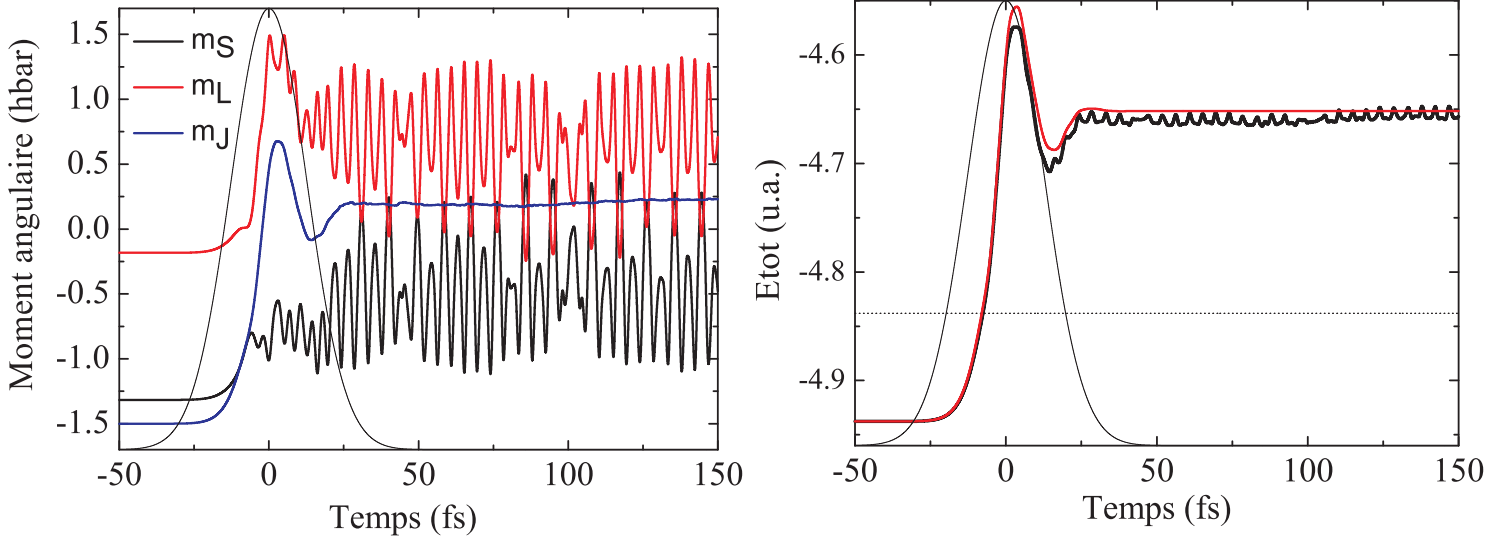


Figure 3.19: Evolution des projections angulaires des l'électrons $|1\rangle$ et $|2\rangle$ de Ag_7^{2+} - $\mathcal{F} = 4 \text{ mJ.cm}^{-2}$ - $\Delta \sim 18 \text{ fs}$ - Polarisation circulaire gauche (σ^+). On remarque la composante $m_l = 0$ diminuer au profit de la composante $m_l = +1$ pour les deux électrons que l'on peut associer aux transitions (b) et (f) de la figure 3.18.

16. On peut retrouver ces résultats avec les relations fournies en A.10.

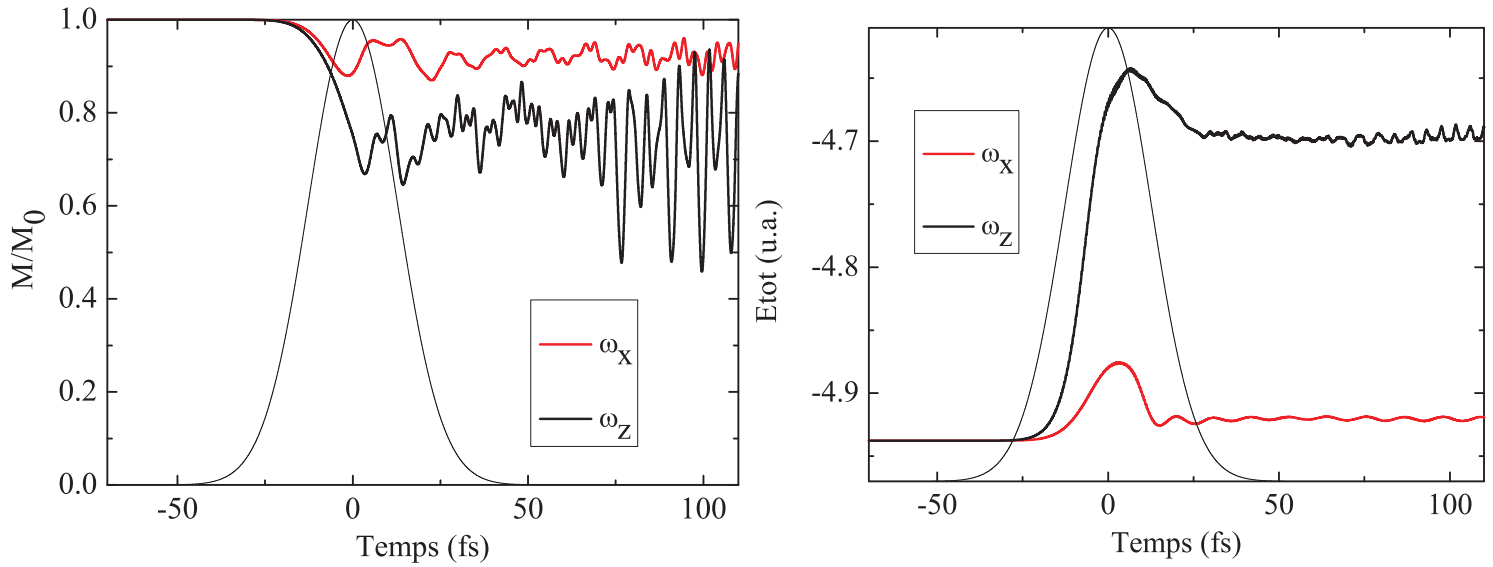


(a) Evolution des moments angulaires. En rouge m_L , en noir m_S et en bleu m_J . (b) Variation de l'énergie totale. L'énergie absorbée est égale à 0.27 u.a. soit 7.5 eV. En pointillé l'énergie thermique nécessaire pour désaimanter issue des calcul LSDA à température finie (cf. figure 3.12. En rouge, $E_{TOT}(t = -\infty) + E_{abs}$ où E_{abs} est l'énergie calculée à partir du dipole et de la dérivée du champ électrique (cf. 3.69).)

Figure 3.20: Effet d'une impulsion laser polarisée circulaire gauche sur un agrégat Ag_7^{2+} - $\omega_x = 0.169$ - $\mathcal{F} = 4 \text{ mJ}\cdot\text{c}^{-2}$ - $\Delta \sim 18 \text{ fs}$.

Par ailleurs on peut aussi modifier l'énergie absorbée d'un système en faisant varier la fréquence du laser qui l'excite. Ainsi, en réalisant les mêmes simulations que précédemment mais avec une fréquence du laser différente ($\lambda = 400 \text{ nm}$ - $\omega \sim 0.11 \text{ u.a.}$) au lieu de la fréquence de résonance plasmon, on observe une interaction totalement négligeable entre le laser et le système et ceci quelque soit l'intensité du champ ou sa polarisation. Dans ce cas, l'énergie absorbée est nulle et l'aimantation reste celle de l'état fondamental.

On a vu que notre système ne possède pas de symétrie de rotation. Cela se traduit par des spectres en puissance différents en fonction de la projection du dipole qui a servi à le calculer. Ainsi, $\omega_x \sim \omega_y = 0.16908 \text{ u.a.}$ où ω_i sont les fréquences de résonance ($i = \{x, y, z\}$). La perte de symétrie se manifeste ici par le fait que $\omega_x - \omega_z \sim 0.037 \text{ eV}$. Cette différence peut sembler infime, néanmoins, étant donné la grande fragmentation du spectre elle joue un rôle important. En effet, considérons une impulsion laser polarisée linéairement orientée selon l'axe z . Dans ce cas, le laser excite la projection du moment dipolaire sur l'axe z du système. En accordant la fréquence du laser sur ω_z on observe, comme on pouvait s'y attendre, une augmentation de l'énergie absorbée (cf. figure 3.21(b)). Celle-ci passant de 0.45 eV pour une fréquence égale à ω_x , à 6.5 eV pour la fréquence de résonance ω_z . Cette valeur, 6.5 eV, est à comparer avec l'énergie absorbée dans le cas d'une polarisation circulaire gauche (7.5 eV, figure 3.20(b)). Toutes deux sont de beaucoup supérieures à l'énergie thermique nécessaire pour désaimanter le système (2.6 eV). Or, si l'on observe effectivement une augmentation de la désaimantation comme le montre la figure



(a) Variation de l'aimantation normalisée à sa valeur initiale en fonction de la fréquence du laser (b) Variation de l'énergie totale en fonction de la fréquence du laser

Figure 3.21: Influence de la fréquence du laser sur la désaimantation - Ag_7^{2+} - polarisation linéaire - fluence $\mathcal{F} = 4 \text{ mJ.cm}^{-2}$ - $\Delta \sim 18 \text{ fs}$ - en rouge ω_x , en noir ω_z . On observe une désaimantation plus importante pour une plus grande absorption d'énergie.

3.21(a) - en passant d'une diminution de 12 % à 33 % - celle-ci est sans commune mesure avec la quasi totale désaimantation observée dans le cas d'une polarisation circulaire gauche (cf. figure 3.16) : une impulsion polarisée linéairement a toujours un effet réduit sur la variation d'aimantation par rapport à une impulsion polarisée circulairement et ce, pour une énergie absorbée semblable.

A ce stade, nous pouvons tirer deux conclusions préliminaires. Tout d'abord, nous avons relevé un lien direct entre énergie absorbée et désaimantation. On retrouve ici l'esprit de l'étude en température réalisée dans le Chapitre 1 où plus l'énergie absorbée est importante et plus le système désaimante. Néanmoins, la description du processus est plus complexe et met en jeu un savant dosage entre énergie absorbée et transition optique permises.

3.3.1.4 Effet de la durée de l'impulsion

Considérons une impulsion laser ayant une durée double de celle que nous avons jusqu'ici utilisée, à savoir $\Delta \sim 36 \text{ fs}$. On conserve une fluence de 4 mJ.cm^{-2} en prenant un champ électrique égal à $1.26 \times 10^{-3} \text{ u.a.}$ On observe (cf. figure 3.23) les mêmes effets que ceux observés pour une impulsion plus courte, mais avec une intensité accrue.

Ainsi, pour une impulsion laser σ^+ , l'énergie absorbée est de l'ordre de 13 eV, à savoir deux fois plus que pour une impulsion deux fois plus courte, comme on peut le constater sur la figure 3.23. L'aimantation est quant à elle, quasiment totalement renversée (cf. figure 3.22). Rappelons que le potentiel d'ionisation pour Ag_7^{2+} est égale

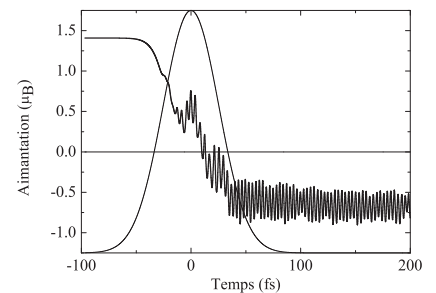
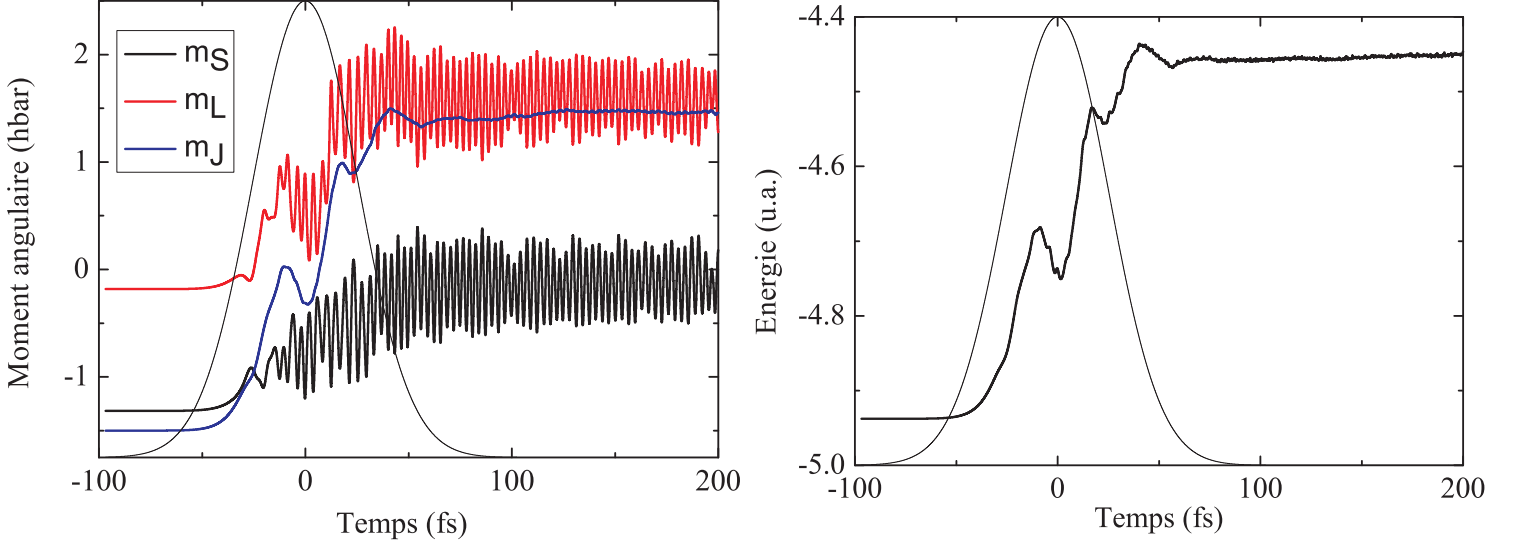


Figure 3.22: Evolution de l'aimantation (en unités de μ_B) de Ag_7^{2+} , d'après la relation 1.46. - fluence du laser $\mathcal{F} = 4 \text{ mJ.cm}^{-2}$, $\Delta \sim 36 \text{ fs}$ polarisation σ^+ .



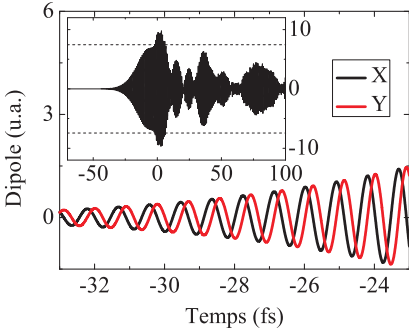
(a) Evolution des moments angulaires du système.

(b) Variation de l'énergie totale du système. L'énergie absorbée est égale à 0.48 u.a. soit 13 eV.

Figure 3.23: Effet d'une impulsion laser de durée $\Delta \sim 36$ fs. - $\omega = 0.169$ a.u. - $\mathcal{F} = 4$ mJ.cm⁻² - polarisation circulaire gauche σ^+ - Ag_7^{2+} .

à 12.2 eV. Néanmoins, dans notre modèle, le champ du laser n'est pas quantifié et s'applique à tous les électrons. Ainsi, il faut rapporter la valeur de 13 eV à l'ensemble du nuage électronique qui est composé de 5 électrons.

On peut donc conclure que pour une même fluence, le système absorbe d'autant plus - tant qu'il n'est pas ionisé - que la durée d'exposition au champ du laser est plus grande.

**Figure 3.24:** Projections du dipole de Ag_{15}^{2+} suivant les axes x et y . - $\mathcal{F} = 4$ mJ.cm⁻² - $\Delta \sim 18$ fs - $\omega_x = \omega_y = 0.1706$ u.a.

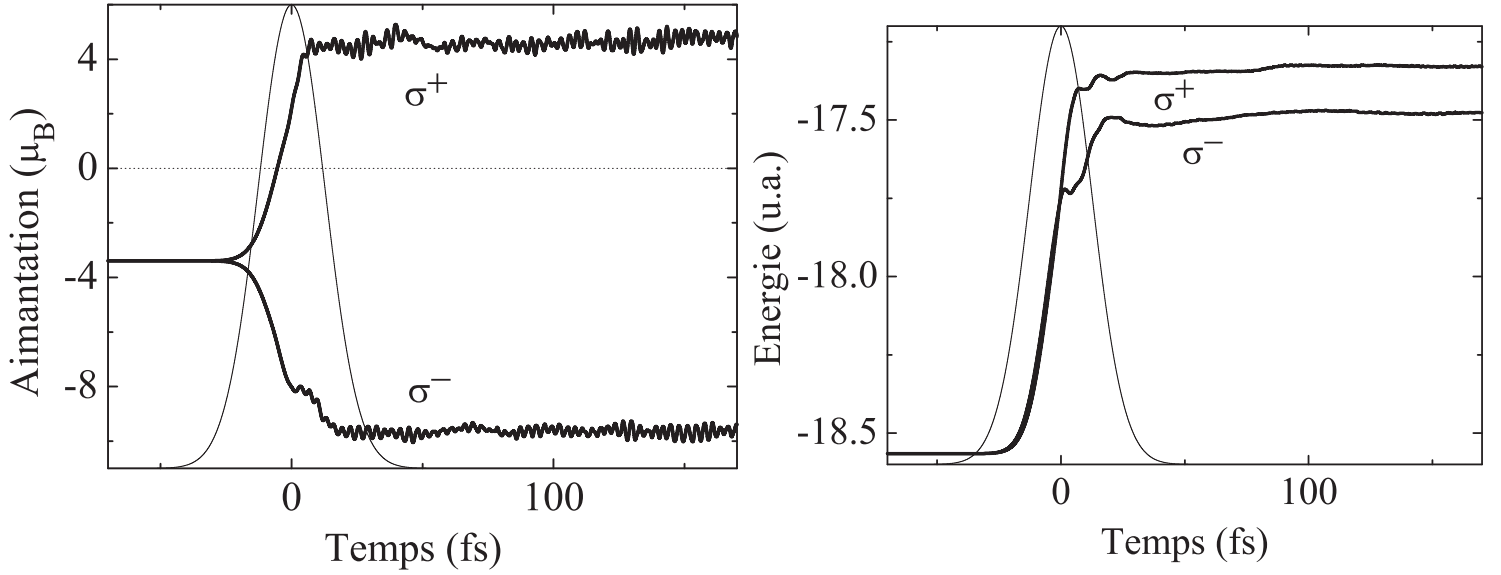
3.3.1.5 Effet de la taille du système

Nous considérons maintenant un agrégat de 15 atomes doublement chargé, et ayant la densité de l'argent que l'on notera Ag_{15}^{2+} . Nous utilisons une impulsion laser de fluence $\mathcal{F} = 4$ mJ.cm⁻², de durée ~ 18 fs et de fréquence correspondant à celle du plasmon de surface, $\omega_x = \omega_y = 0.1706$, soit une longueur d'onde d'environ 270 nm. En changeant la taille du système, nous changeons aussi la configuration électronique et donc la réponse du système à l'impulsion laser. Cependant, on dégage des comportements analogues, à savoir : (i) plus l'énergie absorbée est importante, plus l'aimantation varie (voir les figures 3.25) :

$$\begin{aligned} \Delta E \sim 33eV &\Rightarrow \Delta M \sim +8.1\mu_B(\sigma^+) \\ \Delta E \sim 29eV &\Rightarrow \Delta M \sim -6.1\mu_B(\sigma^-). \end{aligned} \quad (3.75)$$

(ii) La polarisation de l'impulsion laser joue un rôle crucial pour le sens de l'aimantation, à savoir dans le cas présent

$$\begin{aligned} \sigma^+ &\Rightarrow \Delta M > 0 \\ \sigma^- &\Rightarrow \Delta M < 0. \end{aligned} \quad (3.76)$$



(a) Variation de l'aimantation en fonction de la polarisation du champ laser. (b) Variation de l'énergie totale en fonction de la polarisation du champ laser.

Figure 3.25: Effet de la polarisation - σ^+ ou σ^- pour Ag_{15}^{2+} - $\mathcal{F} = 4 \text{ mJ.cm}^{-2}$ - $\Delta \sim 18 \text{ fs}$ - $\omega_x = \omega_y = 0.1706 \text{ u.a.}$.

Les énergies absorbées (de l'ordre de 30 eV) sont très importantes et sont la manifestation d'une dynamique fortement non linéaire. On peut observer dans l'encart de la figure 3.24 la projection du dipôle sur l'axe x de Ag_{15}^{2+} encadrée par la valeur du rayon de l'agrégat représenté avec des tirets. On constate que le système est intensément perturbé. Il est intéressant de noter le déphasage de $\pi/2$ qui existe entre les évolutions temporelles de \mathcal{D}_x et \mathcal{D}_y quand le système est soumis à une lumière polarisée circulairement gauche (cf. figure 3.24).

3.3.1.6 Effet de la constante de couplage spin-orbite

Reprenons les résultats obtenus pour le système Ag_7^{2+} de la figure 3.20. L'impulsion laser est polarisée circulaire gauche, la fréquence est $\omega = 0.16908$, la fluence est $\mathcal{F} = 4 \text{ mJ.c}^{-2}$ est la durée de l'impulsion, $\Delta \sim 18 \text{ fs}$. Jusqu'à présent, nous avons considéré une constante de couplage spin-orbite de mille fois sa valeur physique. Ceci a été motivé par le fait que notre système possède un potentiel moyen avec un faible gradient - par opposition aux potentiels coulombiens, comme on le verra dans le cas de l'atome de rhénium. Or le couplage spin-orbite est proportionnel au gradient du système comme le montre l'équation (3.45). Il nous a donc fallu augmenter artificiellement l'intensité de ce couplage pour en déduire des comportements quantitatifs. La valeur de 1000 a été prise pour ajuster *ipso facto* l'énergie spin-orbite totale du système à environ 3 centièmes de l'énergie d'échange-corrélation¹⁷. Sur les figures 3.26

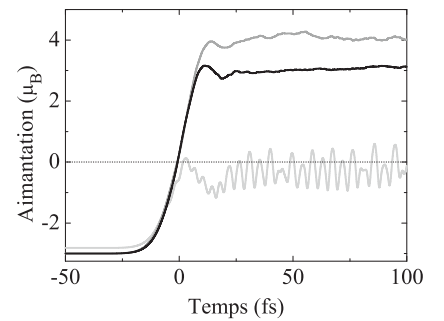
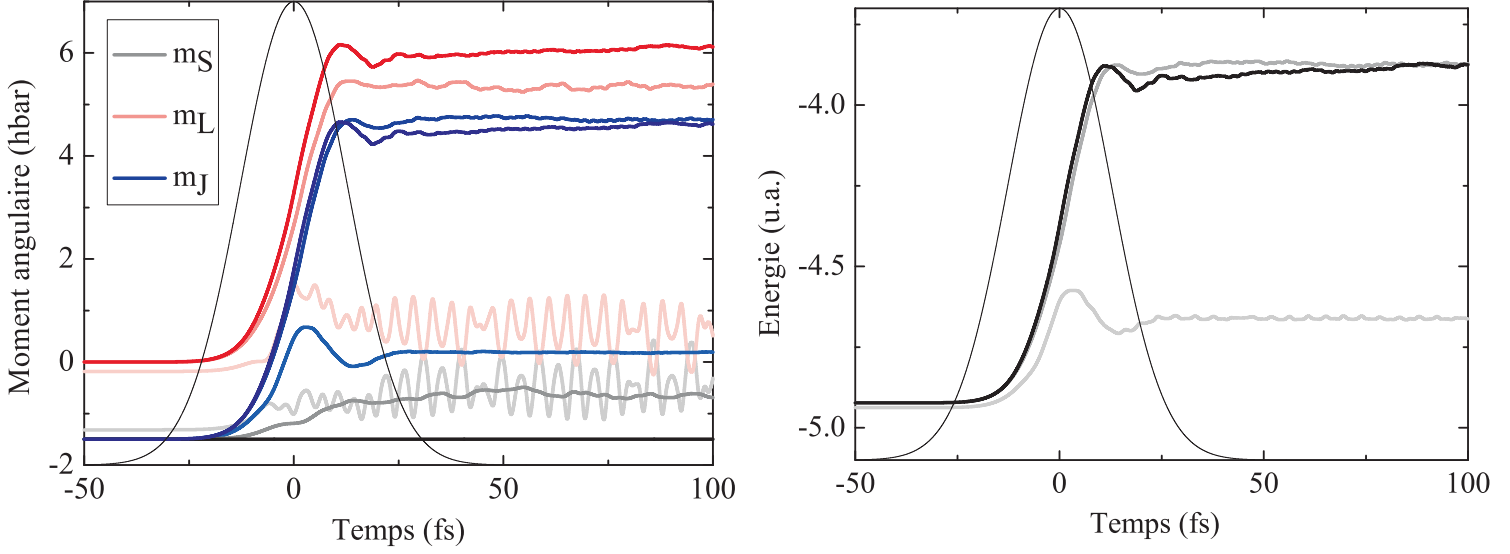


Figure 3.26: Variation de l'aimantation en fonction de la constante de couplage spin-orbite. Le facteur de multiplication est en gris clair $\times 1000$, en gris foncé $\times 100$, en noir $\times 0$.

17. Considérons d'une part l'énergie d'échange pour un gaz d'électrons libres dans l'approximation d'Hartree-Fock : $E = N \left(\frac{3}{5} \epsilon_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} \right)$ où N est le nombre d'électrons, ϵ_F et k_F respectivement l'énergie et le vecteur d'onde de Fermi [11]. Considérons d'autre part le terme de couplage spin-orbite du Hamiltonien de la structure fine de l'atome qui donne le rapport, $\frac{\epsilon_{so}}{\epsilon_0} \simeq \frac{\hbar^2}{m^2 c^2 R^2}$, où ϵ_0 est l'énergie



(a) Variation des projections sur l'axe de quantification z des moments angulaires. Noir : moment angulaire de spin, rouge : moment angulaire orbital, bleu : moment angulaire totale.

(b) Variation de l'énergie totale.

Figure 3.27: Effet de la variation de la constante de couplage spin-orbite. Le facteur de multiplication est en clair $\times 1000$, en moins clair $\times 100$ et en plus foncé $\times 0$. Le système est Ag_7^{2+} , l'impulsion laser a une polarisation circulaire gauche (σ^+), la fluence est $\mathcal{F} = 4 \text{ mJ.cm}^{-2}$, la durée d'impulsion est $\Delta \sim 18 \text{ fs}$ et la fréquence du champ laser vaut $\omega_x = \omega_y = 0.1706 \text{ u.a.}$.

et 3.27 nous comparons les résultats obtenus précédemment avec ceux calculés pour une constante de couplage spin-orbite $\times 100$ plus grande et $\times 0$. Nous pouvons observer que la désaimantation n'est pas contingente à la valeur de la constante. Ceci est un résultat important : la possibilité de peupler des orbitales de moment angulaire supérieur est suffisant pour permettre une désaimantation. Néanmoins, nous devons garder à l'esprit que si l'on ajoutait un canal de désexcitation permettant de coupler le système avec son environnement (photon, phonon, etc.) le système retournerait dans son état initial aimanté. Le couplage spin-orbite reste donc nécessaire pour transférer le moment angulaire orbital vers le moment angulaire de spin. Nous avons donc montré que la désaimantation ne se réalise pas obligatoirement *durant* l'impulsion laser. Ceci est en accord avec le fait que dans le cas de la matière infinie, pour les métaux de transitions, on observe une saturation du moment angulaire orbital (cf. annexe A.5). Cette saturation ne nous permettrait donc pas, *a priori*, d'observer la désaimantation calculée ici qui est calculée ici en ne considérant que le mécanisme du spin-orbite. Nous reviendrons sur le rôle du couplage spin-orbite après l'impulsion laser dans le chapitre prospectif sur les collisions.

de l'état fondamental sans couplage spin-orbite [26]. Nous obtenons alors le rapport, $\frac{\epsilon_{so}}{\epsilon_x} \sim 0.4 \frac{N^{-\frac{2}{3}}}{r_s}$ où ϵ_x est l'énergie d'échange et r_s le rayon de Wigner-Seitz. Pour Ag_7^{2+} on trouve $\frac{\epsilon_{so}}{\epsilon_x} \sim 0.03$.

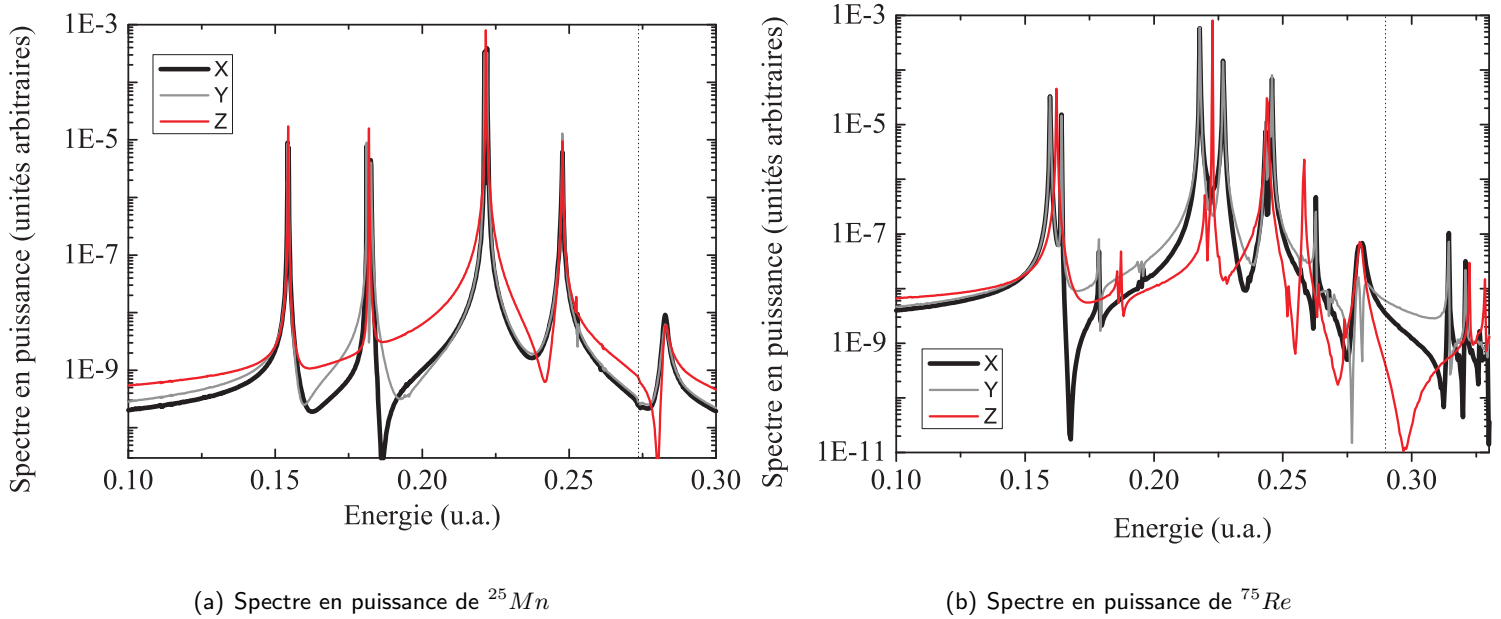


Figure 3.28: Spectres en puissance du manganèse et du rhénium. Ces deux éléments font partie du groupe *VIII B*, et ont pour configuration électronique respectivement $[\text{Ar}]3d^54s^2$ et $[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$. On remarque les faibles effets relativistes sur le manganèse qui en font un système peu intéressant pour notre étude. À l'inverse, le rhénium a un spectre en puissance tourmenté et celui qui est calculé à partir de la projection du dipole suivant l'axe z montre clairement un comportement différent de ceux calculés suivant les autres projections. Ce comportement est la signature d'une brisure de symétrie rotationnelle. La ligne verticale en pointillés représente l'énergie d'ionisation de l'atome qui est de ~ 0.28 u.a. pour le rhénium et de ~ 0.27 u.a. pour le manganèse.

3.3.2 Atome de rhénium

3.3.2.1 Etat fondamental

L'atome de rhénium¹⁸ est un système *idéal* pour notre a deux titres.

★ La première raison est qu'il s'agit d'un élément lourd, son nombre de masse étant $A = 186$. Un élément lourd présente généralement des effets relativistes importants. Ceci peut se vérifier sur l'effet engendré par le couplage spin-orbite sur le spectre en puissance tel qu'il est montré sur la figure 3.28(b) et qui est comparé à celui d'un élément plus léger du même groupe, le manganèse ($A = 56$), sur la figure 3.28(a).

★ La deuxième raison qui fait du rhénium un système intéressant est sa configuration électronique. Elle est présentée sur la figure 3.31. En effet, si l'on reste dans l'hypothèse d'une transition optique dipolaire, c'est-à-dire avec $\Delta l = \pm 1$, alors, la transition la plus favorable énergétiquement sera celle qui peuplera les niveaux de moment angulaire orbital $l = 1$ (qui correspondent à l'orbitale $5p$ que l'on voit dans la partie gauche de la figure 3.31) à partir de l'état $|7\rangle$ de moment angulaire orbital $l = 0$. Un autre point remarquable est que l'orbitale de moment angulaire $l = 1$ est une orbitale totalement vide, contrairement au cas Ag_7^{2+} décrit plus haut où l'on peuplait une orbitale $l = 1$ déjà à moitié remplie. Ainsi, il n'y a pas de polarisation favorisée : les polarisations circulaire gauche (σ^+) et droite (σ^-) doivent avoir des

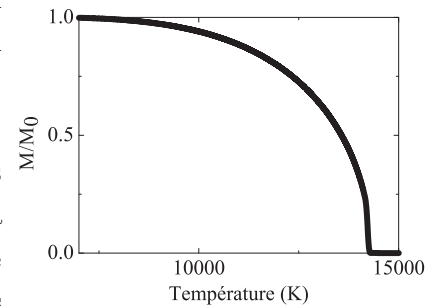
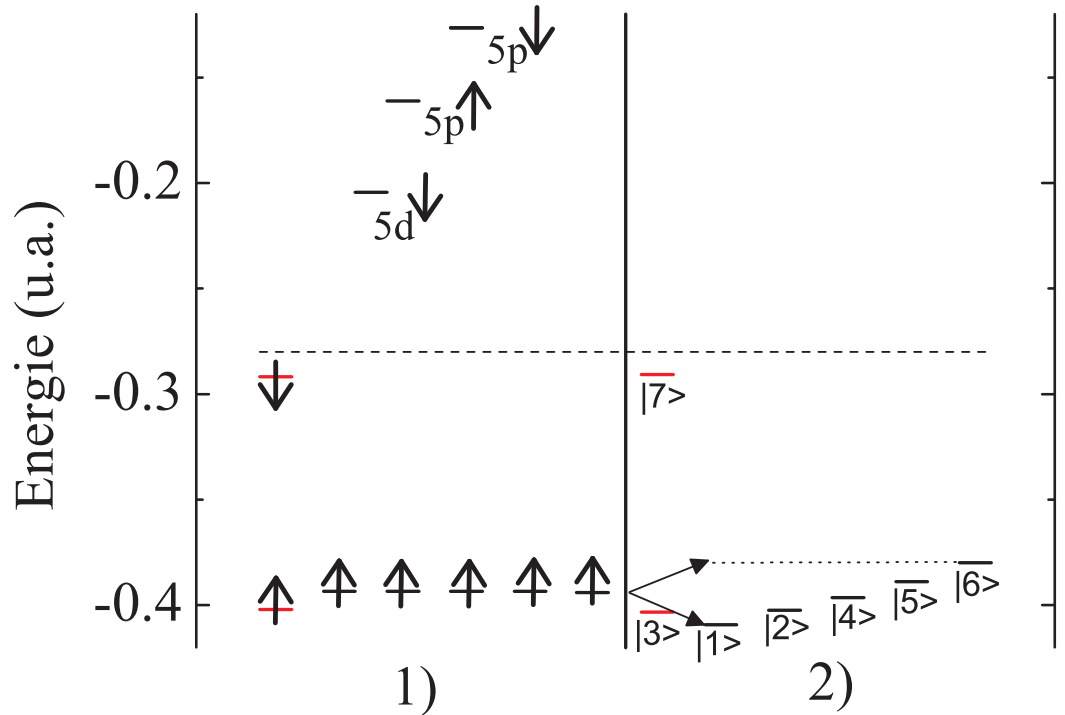


Figure 3.29: Étude en température du rhénium. La température de Curie est égale à 14250 K. Cette forte température est la conséquence du confinement coulombien des électrons.

18. Énergie d'ionisation du rhénium = $760 \text{ kJ.mol}^{-1} = 0,28 \text{ u.a.}$
rayon atomique du rhénium = $188 \text{ pm} = 3,55 \text{ u.a.}$

Figure 3.31: Orbitales de l'atome de rhénium. 1) sans couplage spin-orbite 2) avec couplage spin-orbite. On remarque la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite. Les orbitales $|i\rangle$, $i = \{1..7\}$ correspondent à celles données dans le tableau 3.11. Les niveaux rouges correspondent à des orbitales de moment angulaire orbital nul ($6s^\uparrow$ et $6s^\downarrow$ à gauche). La levée de dégénérescence liée à l'association du couplage spin-orbite avec une couche électronique ouverte sur les orbitales $5d$ induit une différence d'énergie entre les états $|1\rangle$ et $|6\rangle$ égale à $\Delta E_{so} = 0.0074$ u.a. = 0.2 eV. La ligne horizontale en tirets représente l'énergie d'ionisation. Le peuplement des orbitales à été effectué en respectant les règles de Hund [11].



effets semblables¹⁹. C'est en effet ce que l'on observe sur les figures 3.35. C'est ainsi que les électrons de moment angulaire orbital $l = 2$ peuvent être considérés comme spectateurs, comme le montre la figure 3.32

Enfin, le potentiel de confinement du rhénium étant coulombien, l'écart d'énergie entre les états est plus grand (en comparaison avec la situation des agrégats métalliques) et il est donc plus difficile de peupler les niveaux électroniques supérieurs. Il faut donc une température très importante pour réussir à désaimanter le système. C'est ce que nous observons sur la figure 3.29²⁰.

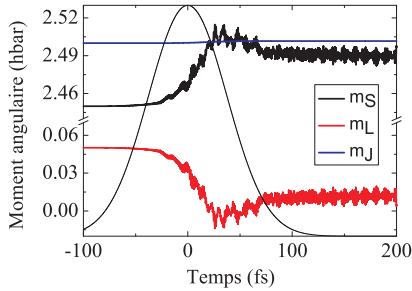


Figure 3.30: Evolution des moments angulaires (en unités \hbar) pour le rhénium - Laser polarisé π - $\mathcal{F} = 1068$ mJ.cm⁻² - $\lambda = 800$ nm - $\Delta = 53.3$ fs. On remarque une légère variation de l'aimantation de spin (m_S) signe d'une brisure de symétrie rotationnelle de l'atome de rhénium. Celle-ci est de $0.082\mu_B$ soit 1.62%. On remarque aussi que la projection du moment angulaire total (m_J) est conservé (en bleu).

3.3.2.2 Dynamique

Dans la suite, nous allons chercher à nous rapprocher le plus possible des conditions expérimentales pour affermir les prédictions précédentes qui pourraient ainsi confirmer leur caractère universel. Nous n'accordons pas le laser sur la fréquence

¹⁹. A l'écart d'énergie près due à la levée de dégénérescence, conséquence combinée du couplage spin-orbite et d'une couche électronique ouverte. Cette levée de dégénérescence, signature d'une brisure de symétrie rotationnelle, donnera de très faibles différences entre les deux polarisations circulaires.

²⁰. Il serait intéressant d'étudier l'ionisation d'un tel système et notamment les processus multiphotoniques, néanmoins nous nous sommes attachés à rester dans des régimes d'intensité laser pour lesquels l'ionisation est négligeable et ce afin d'être sûr que la variation de l'aimantation ne puisse pas être attribuée à une variation de la masse. Une manière d'éviter cette restriction serait d'intégrer la matière perdue par ionisation ainsi que son spin et de prendre en compte cette quantité dans la variation totale d'aimantation.

	$ n \ l \ j \ m_j\rangle$	$ m_l \ m_s\rangle$	
7>	$6 \ 0 \ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$0 - \frac{1}{2}\rangle$	
6>	$5 \ 2 \ \frac{5}{2} + \frac{5}{2}\rangle$	$2 + \frac{1}{2}\rangle$	
5>	$5 \ 2 \ \frac{3}{2} + \frac{3}{2}\rangle$	0.993 $1 + \frac{1}{2}\rangle$ + 0.116	$2 - \frac{1}{2}\rangle$
4>	$5 \ 2 \ \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\rangle$	0.992 $0 + \frac{1}{2}\rangle$ + 0.126	$1 - \frac{1}{2}\rangle$
3>	$6 \ 0 \ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle$	$0 + \frac{1}{2}\rangle$	
2>	$5 \ 2 \ \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	0.993 $-1 + \frac{1}{2}\rangle$ + 0.115	$0 - \frac{1}{2}\rangle$
1>	$5 \ 2 \ \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	0.996 $-2 + \frac{1}{2}\rangle$ + 0.0865	$-1 - \frac{1}{2}\rangle$

Table 3.11: Etat fondamental du rhénium. Les orbitales $|i\rangle$, $i = \{1..7\}$ ont les énergies qui sont données sur la figure 3.31.

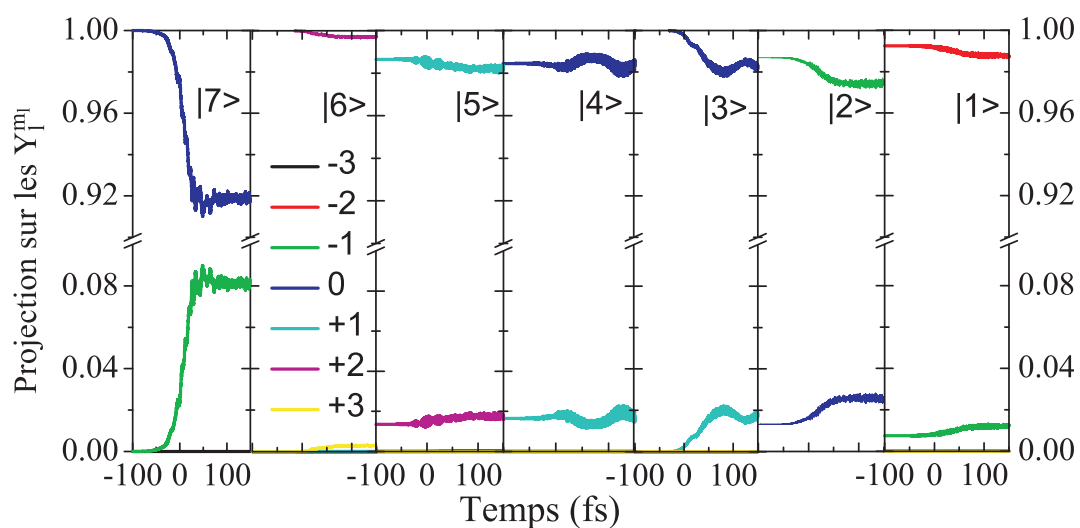


Figure 3.32: Evolution des projections sur les harmoniques sphériques des fonctions d'onde des électrons de valence du rhénium. On remarque que l'état dont les composantes qui varient le plus est l'état |7>. Laser polarisé π - $\mathcal{F} = 1068 \text{ mJ.cm}^{-2}$ - $\lambda = 800 \text{ nm}$ - $\Delta = 53.3 \text{ fs}$.

d'excitation de l'atome, mais utilisons une fréquence standard correspondant à une longueur d'onde de 800 nm ou de 400 nm. Pour les deux longueurs d'onde, nous veillerons à ce que l'impulsion laser ait le même nombre de cycles optiques ; une vingtaine. Pour l'impulsion laser de longueur d'onde 800 nm cela correspond à une durée $\Delta \sim 53$ fs et pour $\lambda = 400$ nm, à $\Delta \sim 26.7$ fs. Dans les deux cas, le champ électrique du laser reste le même ($E_{max} = 0.02389$ u.a.), ce qui correspond à une fluence $\mathcal{F} = 1068 \text{ mJ.cm}^{-2}$ pour $\lambda = 800$ nm et $\mathcal{F} = 533 \text{ mJ.cm}^{-2}$ pour $\lambda = 400$ nm.²¹

★ Polarisation linéaire. D'après la figure 3.30, on peut constater qu'une impulsion laser polarisée linéairement engendre une légère variation non négligeable de l'aimantation de spin, $\sim 1.67\%$ soit $0.082\mu_B$. Celle-ci s'effectue principalement pendant la durée de l'impulsion. Il faut souligner que notre simulation conserve la valeur de m_J avec une très grande précision (0.01%). Cette variation est à mettre en relation avec le résultat trouvé par l'équipe de Hübner *et al.* [157]. Ceux-ci ont modélisé l'interaction d'un laser polarisé linéairement, de longueur d'onde 620 nm, de fluence $\mathcal{F} = 1 \text{ mJ.cm}^{-2}$ et de durée 12 fs avec du nickel massif. Ils obtiennent une variation de l'aimantation de spin de 0.5% soit $0.00335\mu_B$ (cf. figure 3.33). De plus, en analysant les oscillations du moment angulaire de spin après l'impulsion laser, ils trouvent une énergie de couplage spin-orbite de 0.14 eV. En effectuant la même opération, nous trouvons 0.41 eV. Bien que les systèmes étudiés soient différents (matière condensée - atome), nous obtenons des résultats quantitativement semblables. Le couplage spin-orbite engendre une faible variation de l'aimantation de spin pour une impulsion laser polarisée linéairement. Ceci est conforme à ce que nous avons prédit dans le chapitre 3.2.4. On peut remarquer sur la figure 3.32 que l'électron |7⟩ est, comme on pouvait s'y attendre, celui qui réagit le plus au champ électrique de l'impulsion laser et joue un rôle prépondérant dans la dynamique du rhénium.

Considérons sur la figure 3.34, les transitions optiques que les deux électrons |3⟩ et |7⟩ de moment angulaire $l = 0$ sont susceptibles de présenter sous l'action d'un champ laser. Les coefficients C_i qui correspondent au poids de chaque transitions vers les états excités les plus proches en énergie, sont obtenus à partir des relations (3.21) dans le cas d'un système possédant une symétrie de rotation. On trouve,

$$\begin{aligned} C_1 &= -\beta\sqrt{\frac{1}{3}}, & C_2 &= +\beta\sqrt{\frac{2}{3}}, & C_3 &= +\beta\sqrt{\frac{2}{3}}, & C_4 &= +\beta\sqrt{\frac{1}{3}} \\ C_5 &= -\alpha\sqrt{\frac{2}{3}}, & C_6 &= +\alpha\sqrt{\frac{1}{3}}, & C_7 &= +\alpha\sqrt{\frac{1}{3}}, & C_8 &= +\alpha\sqrt{\frac{2}{3}}. \end{aligned} \quad (3.77)$$

L'aimantation de spin des électrons |3⟩ et |7⟩ dans l'état initial est nulle, puisque qu'ils sont appariés. En réalisant la somme des contributions des états finaux pondérés par leur spin, on trouve un moment angulaire de spin nul pour l'ensemble des deux

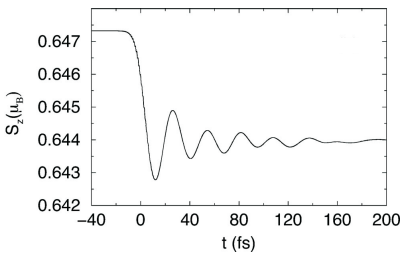


Figure 3.33: Variation de l'aimantation de spin pour le nickel par un laser polarisée linéairement d'après Hübner *et al.* [157]. - $\mathcal{F} = 1 \text{ mJ.cm}^{-2}$ - $\Delta = 12 \text{ fs}$ - $\lambda = 620 \text{ nm}$.

21. On rappelle que d'après les relations (3.17), pour une même fluence, on a des valeurs maximales différentes pour les champs laser en fonction de la polarisation. Ainsi, pour une polarisation linéaire (π), on a $\mathbf{E}(t) = E(t)\mathbf{z}$, tandis que pour des polarisations circulaires (σ^+ et σ^-) on a $\mathbf{E}(t) = E_x(t)\frac{\mathbf{x}}{\sqrt{2}} + E_y(t)\frac{\mathbf{y}}{\sqrt{2}}$.

$$\begin{aligned}
& \alpha |l = 1, j = 1/2, m_j = -1/2\rangle = C_5 |m_l = -1, m_s = +1/2\rangle \\
& \quad + C_6 |m_l = 0, m_s = -1/2\rangle \\
|7\rangle &= |l = 0, j = 1/2, m_j = -1/2\rangle \\
& \beta |l = 1, j = 3/2, m_j = -1/2\rangle = C_7 |m_l = -1, m_s = +1/2\rangle \\
& \quad + C_8 |m_l = 0, m_s = -1/2\rangle \\
\\
& \alpha |l = 1, j = 1/2, m_j = +1/2\rangle = C_1 |m_l = 0, m_s = +1/2\rangle \\
& \quad + C_2 |m_l = 1, m_s = -1/2\rangle \\
|3\rangle &= |l = 0, j = 1/2, m_j = +1/2\rangle \\
& \beta |l = 1, j = 3/2, m_j = +1/2\rangle = C_3 |m_l = 0, m_s = +1/2\rangle \\
& \quad + C_4 |m_l = 1, m_s = -1/2\rangle
\end{aligned}$$

Figure 3.34: rhénium - Transitions optiques à partir des états de moment angulaire orbital nul pour un laser polarisé linéairement. Les coefficients C_i , $i = 1..8$ peuvent être calculés à partir des relations 3.21 ou obtenus à partir des figures 3.32. Les coefficients α et β obéissent aux règles habituelles $-1 \leq \alpha, \beta \leq +1$ et $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Pour un système possédant une symétrie rotationnelle sans champ électromagnétique extérieur, on a $\alpha_{|3\rangle} = \alpha_{|7\rangle} = \alpha$. Idem pour β .

électrons²². De même, le moment angulaire total des deux électrons dans leurs états finaux est nulle. On retrouve donc bien la relation $m_j = m_l + m_s = 0$ pour une polarisation linéaire dans le cadre d'un système sphérique. Cependant, l'atome de rhénium ne possède pas de symétrie de rotation comme cela a été vu précédemment. Sur la figure 3.30 on constate une variation de m_s . Il s'agit là d'une brisure de symétrie sphérique que présente l'atome de rhénium. En effet, si l'on tire de cette figure les poids des composantes pour chaque état, nous trouvons,

$$\begin{aligned}
|3\rangle &\equiv \left| j = \frac{3}{2}, m_j = +\frac{1}{2} \right\rangle = 0.991 \left| m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2} \right\rangle + 0.131 \left| m_l = 1, m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle \\
|7\rangle &\equiv \left| j = \frac{3}{2}, m_j = -\frac{1}{2} \right\rangle = 0.285 \left| m_l = -1, m_s = +\frac{1}{2} \right\rangle + 0.958 \left| m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle.
\end{aligned} \tag{3.78}$$

En répétant la même procédure que précédemment, mais cette fois en utilisant les coefficients issus de la simulation, on trouve une variation de l'aimantation de spin égale à $+0.128\mu_B$. Les électrons $|3\rangle$ et $|7\rangle$ qui étaient initialement appariés sont donc responsables de l'augmentation de la valeur algébrique de l'aimantation de spin. En revanche, les électrons de la couche $l = 2$, qui sont tous orientés \uparrow dans l'état fondamental, ne peuvent que contribuer à une diminution de la valeur algébrique de m_s . Ainsi, l'augmentation finale obtenue par simulation n'est plus, elle, que de $0.082\mu_B$.

★ Polarisation circulaire. On peut voir sur les figures 3.35 ce que l'on avait déjà observé pour les agrégats d'argent, à savoir une augmentation de la valeur algébrique de l'aimantation de spin (m_s) pour un laser polarisé circulaire gauche (σ^+) et une

22. $\frac{|\alpha|^2}{3} \times \frac{\hbar}{2} + \frac{2|\alpha|^2}{3} \times \left(-\frac{\hbar}{2}\right) + \frac{2|\beta|^2}{3} \times \frac{\hbar}{2} + \frac{|\beta|^2}{3} \times \left(-\frac{\hbar}{2}\right) + \frac{2|\alpha|^2}{3} \times \frac{\hbar}{2} + \frac{|\alpha|^2}{3} \times \left(-\frac{\hbar}{2}\right) + \frac{|\beta|^2}{3} \times \frac{\hbar}{2} + \frac{2|\beta|^2}{3} \times \left(-\frac{\hbar}{2}\right) =$
0

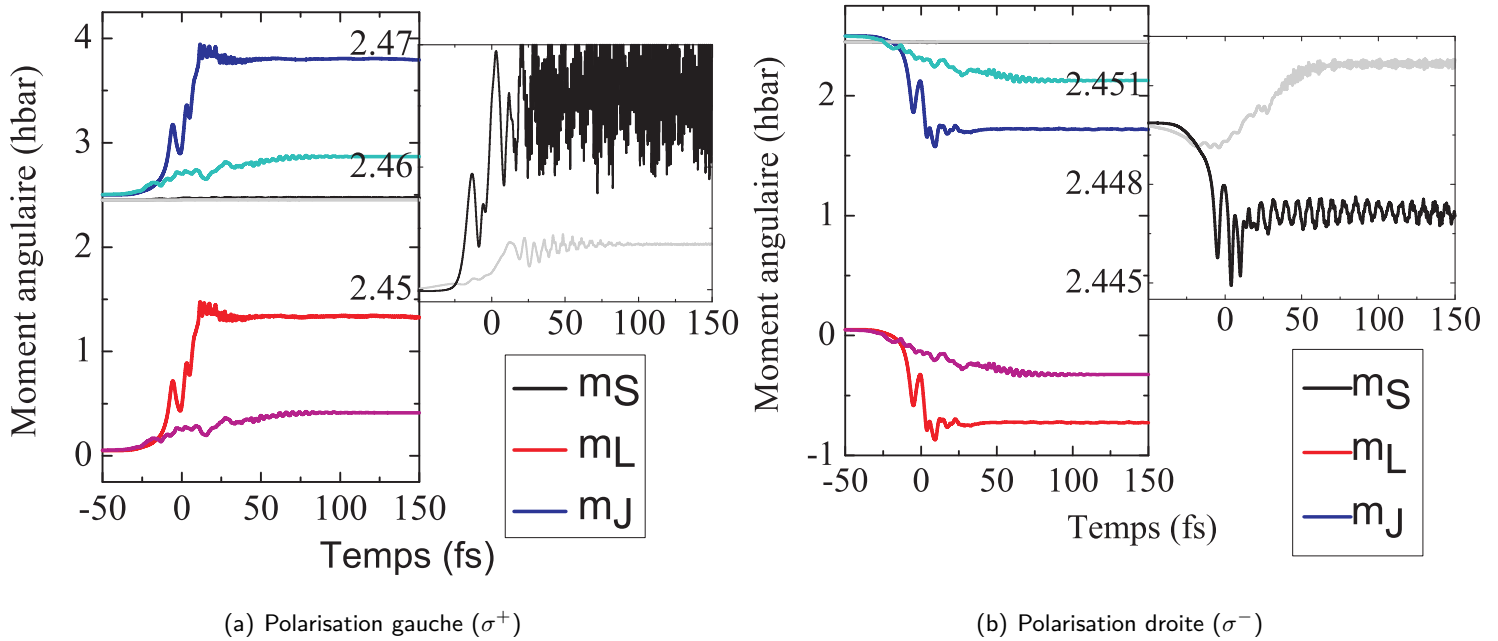
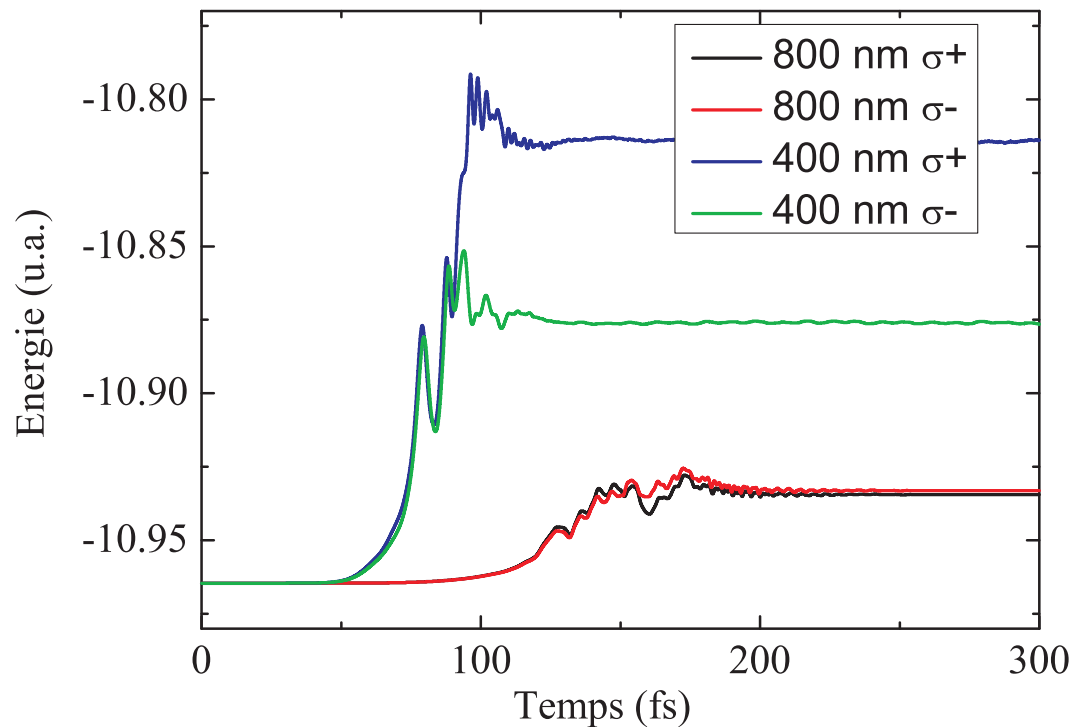


Figure 3.35: Evolution des moments angulaires (en unités \hbar) pour l'atome de rhénium. En bleu m_J , en noir m_S , en rouge m_L . En couleur intense - $\mathcal{F}=267 \text{ mJ.cm}^{-2}$ - $\lambda = 400 \text{ nm}$ - $\Delta = 26.7 \text{ fs}$. En couleur claire - $\mathcal{F}=534 \text{ mJ.cm}^{-2}$ - $\lambda = 800 \text{ nm}$ - $\Delta = 53.3 \text{ fs}$. Le champ laser maximal (E_{max}) a toujours la même valeur (0.01689 u.a.) ainsi que le nombre de cycles optiques (~ 20).

Figure 3.36: Rhénium - Variation de l'énergie absorbée en fonction de la nature de l'impulsion laser polarisée circulairement. On observe que pour une longueur d'onde de 800 nm, il n'y a pas de différence entre les deux états polarisatoires. En revanche à 400 nm, le rhénium pour une impulsion polarisée σ^+ absorbe 4.1 eV tandis qu'il n'absorbe que 2.4 eV dans le cas d'une polarisation σ^- . Ceci doit être relié avec le comportement que nous avons déjà observé, à savoir que le système tend spontanément à augmenter la valeur de la projection du moment angulaire de spin. Forcer à faire diminuer cette grandeur doit donc être plus coûteuse en énergie.



diminution pour un laser polarisé circulaire droit (σ^-).

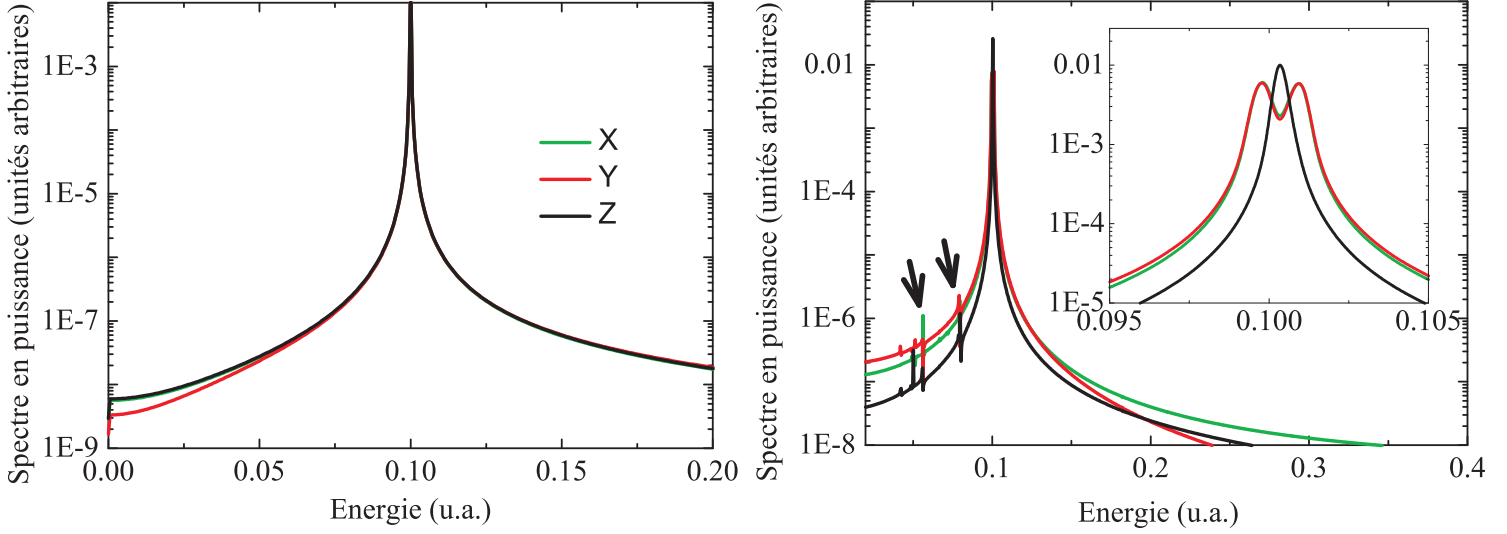
Dans la suite, nous avons voulu regarder l'influence de la fréquence centrale du laser. Pour ce faire, nous avons conservé la même valeur maximale pour le champ électrique ($E_{max} = 0.01689$ u.a.) et le même nombre de cycles optiques. Ainsi, dans un premier exemple, le laser a les caractéristiques suivantes, $\lambda_1 = 800$ nm, $\Delta_1 = 53.3$ fs, $\mathcal{F}_1 = 533$ mJ cm $^{-2}$ (couleur claire sur les figures 3.35) et dans le second, $\lambda_2 = 400$ nm, $\Delta_2 = 26.7$ fs, $\mathcal{F}_2 = 267$ mJ cm $^{-2}$ (couleur intense sur les figures 3.35). Nous observons que le système est plus sensible à la courte impulsion qu'à la plus longue. Ceci est la conséquence d'une excitation du système plus proche de la résonance dans le premier cas que dans le second. On observe en effet une énergie absorbée qui corrobore cette interprétation sur la figure 3.36.

Pourquoi l'atome de rhénium absorbe-t-il plus d'énergie pour une polarisation gauche que pour une polarisation droite? Pour être en mesure de répondre à cette question, nous devons revenir sur deux précédents résultats. Tout d'abord, nous avons vu que pour une impulsion laser polarisée linéairement la valeur algébrique de l'aimantation de spin tend à augmenter (cf. figure 3.30). Ensuite, la valeur algébrique de cette quantité augmente avec une impulsion laser polarisée gauche, tandis qu'elle diminue pour une polarisation droite (cf. 3.2.4). Ainsi, notre interprétation est que dans le cas d'une impulsion polarisée gauche, il y a *adéquation* entre deux tendances. A l'inverse pour une polarisation droite une diminution de la valeur algébrique de l'aimantation de spin va à l'encontre de la tendance spontanée de système à augmenter la valeur de la projection de moment angulaire de spin (m_S), comme on peut le voir sur la figure 3.35(b). on trouve effectivement, pour un laser de longueur d'onde de 400 nm, $\Delta S_z \sim 0.6\%$ et $\Delta S_z \sim 0.1\%$ respectivement pour σ^+ et σ^- .

Pour terminer avec l'étude de l'atome de rhénium, d'aucun pourrait arguer qu'une désexcitation de l'atome par émission de photon n'a pas été prise en compte et induirait en erreur nos conclusions. On peut estimer le temps d'émission pour un atome à deux états : l'état $|a\rangle$ qui est l'état fondamental et l'état $|b\rangle$ l'état excité. Dans notre cas, on prendra d'après la figure 3.31 $|a\rangle \equiv 1s^\downarrow$ et $|b\rangle \equiv 1p^\uparrow$. D'où l'énergie d'excitation $\hbar\omega_0 = E_b - E_a = 0.13$ u.a. ($= 5.68 \times 10^{-19}$ J). On peut évaluer le temps moyen pour passer de l'état $|b\rangle$ à l'état $|a\rangle$ par émission de photon grâce à l'expression du temps de vie suivante exprimée en unités S.I.[34],

$$\tau = \frac{2\pi\epsilon_0\hbar c^3}{\omega_0^3 d^2} \quad (3.79)$$

où d représente l'élément dipolaire de la transition et ϵ_0 la permittivité du vide égale à 8.85×10^{-12} S.I. et $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ J.s. Si l'on remplace d par $-eR$ où R , le rayon du rhénium, égal à 15.9 nm et e la charge de l'électron, on obtient $\tau = 2$ ns. Nous observons donc des phénomènes qui *a priori* interviennent avant une émission spontanée. De ce point de vue, notre approche peut être validée.



(a) Spectre en puissance pour un puits à confinement harmonique sans couplage spin-orbite. On observe la résonance à 0.1 u.a. ou 456 nm qui correspond aux paramètres caractéristiques du potentiel de confinement des électrons dans un métal. $m^*\omega^2 = 0.1$. Le système possède une symétrie de révolution.

(b) Spectre en puissance pour un puits à confinement harmonique avec couplage spin-orbite. La constante de couplage est égale à ~ 200 fois celle des électrons libres.

Figure 3.37: Puits à confinement harmonique - Théorème de Kohn.

3.3.3 Puits harmonique

Le dernier système que nous avons étudié est celui de 5 électrons confinés dans un puits sphérique harmonique. Nous avons choisi arbitrairement une valeur de la fréquence de résonance telle que $m^*\omega^2 = 0.1$. Nous avons considéré la masse effective du matériau semi-conducteur bien connu : l'Arsénium de Gallium (GaAs) à savoir $m_{GaAs}^* = 0.067m_e$. Cette masse effective nous permet de justifier, d'après la relation (3.44) une constante de couplage spin-orbite d'une valeur d'environ 200 fois celle des électrons libres. L'état fondamental suivant correspond aux énergies de la figure 3.38.

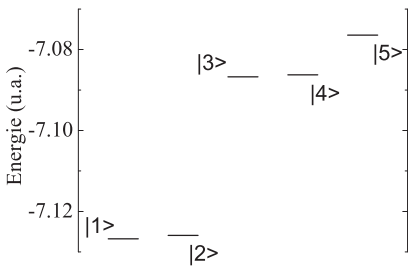


Figure 3.38: Niveaux d'énergie des électrons d'un puits à confinement harmonique correspondant aux états donnés en 3.80.

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &= \left| l = 0 \quad j = \frac{1}{2} \quad m_j = -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 |2\rangle &= \left| l = 0 \quad j = \frac{1}{2} \quad m_j = +\frac{1}{2} \right\rangle \\
 |3\rangle &= \left| l = 1 \quad j = \frac{1}{2} \quad m_j = +\frac{1}{2} \right\rangle \\
 &= 0.387 \left| m_l = 0 \quad m_s = +\frac{1}{2} \right\rangle + 0.613 \left| m_l = +1 \quad m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 |4\rangle &= \left| l = 1 \quad j = \frac{1}{2} \quad m_j = -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 &= 0.517 \left| m_l = -1 \quad m_s = +\frac{1}{2} \right\rangle + 0.483 \left| m_l = 0 \quad m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 |5\rangle &= \left| l = 1 \quad j = \frac{3}{2} \quad m_j = +\frac{3}{2} \right\rangle
 \end{aligned} \tag{3.80}$$

Les résultats obtenus confirment ceux des systèmes précédents. La plus grande différence est due au système lui-même : le confinement harmonique implique qu'une faible intensité laser engendre des effets importants. On montre par exemple sur la

figure 3.39 l'évolution des moments angulaires pour une impulsion laser de fluence $\mathcal{F} = 50 \mu\text{J cm}^{-2}$ à résonnance. On observe une augmentation du moment angulaire orbital comme attendu mais dont l'amplitude est remarquable et en accord avec l'énergie absorbée ($\sim 4.4 \text{ eV}$) comme le montre la figure 3.40.

Le potentiel à confinement harmonique a de remarquable de posséder un spectre d'excitation singulier : la force d'oscillateur est concentrée sur une seule transition dipolaire située à la fréquence du potentiel de confinement ($1/2m^*\omega^2r^2$). Cette propriété est la conséquence directe du théorème de Kohn. Cette propriété ne dépend ni du nombre d'électrons, ni de la fréquence de résonance du potentiel de confinement ni même de l'interaction qui lie les électrons entre eux dans la mesure où celle-ci ne dépend que de la distance relative entre les particules [67–69]. Ce théorème est aussi vérifié dans le cadre de la TDDFT dans l'approximation adiabatique. On peut montrer que si l'on introduit des termes d'anharmonicité dans le potentiel de confinement, on observe une fragmentation de la force d'oscillateur. En effet, on associe une force d'oscillateur unique à l'excitation du centre de masse des électrons dans le potentiel à confinement harmonique.

Si le potentiel n'est plus parfaitement harmonique, on introduit un couplage entre la coordonnée du centre de masse et les coordonnées relatives qui induit un morcellement de la réponse des électrons à une excitation lumineuse et donc dans le spectre de photoabsorption. C'est ce que nous observons sur la figure 3.37. Sur la partie de droite 3.37(b) on constate que des excitations (indiquées par des flèches) apparaissent dans le spectre de puissance lorsqu'on prend en compte le couplage spin-orbite. Ce dernier semble jouer un rôle similaire (mais différent) à celui joué par les termes d'anharmonicités que nous avons évoqués précédemment. On voit aussi clairement dans l'encart de la figure 3.37(b) la levée de la dégénérescence en x, y, z de la résonance qui est due à la brisure de symétrie du système en présence du couplage spin-orbite avec une couche électronique ouverte.

3.4 Collisions

Pourquoi introduire ici le concept des collision electron-electron (e-e) ? L'idée nous est apparue lors de l'analyse des résultats présentés dans ce chapitre. En effet, si nous observons attentivement la figure 3.32, nous observons que seul l'électron $|7\rangle$ enregistre une variation non négligeable des composantes de son moment angulaire orbital. Néanmoins, la diminution de la composante $l = 0$ de cet électron est limitée à 8%. Que se passerait-il si l'on envisageait de redistribuer dans la dynamique le moment angulaire orbital sur les autres électrons ? Il n'est alors pas absurde d'imaginer que durant l'impulsion laser, l'électron dans l'état $|7\rangle$ puisse ainsi continuer à enregistrer un transfert de moment angulaire depuis la composante $l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$ vers la composante $l = 1, m_s = +\frac{1}{2}$ grâce au couplage spin-orbite, puis de le redistribuer aux autres électrons et ainsi de suite. Les collisions e-e constituent le mécanisme qui pourrait réaliser une telle opération. Outre le fait que ce mécanisme convient parfaitement pour la redistribution du moment angulaire, nous devons aussi noter qu'il

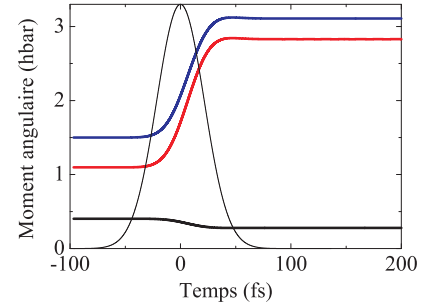


Figure 3.39: Puits à confinement harmonique - Evolution des moments angulaires - laser polarisé gauche (σ^+) - $\mathcal{F} = 50 \mu\text{J cm}^{-2}$ - $\Delta = 30 \text{ fs}$ - $\omega = 0.1 \text{ u.a.}$

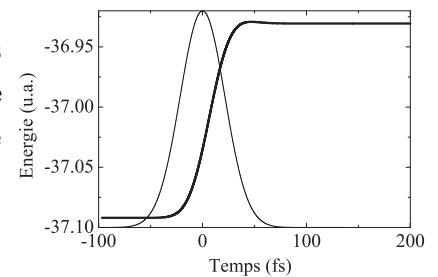
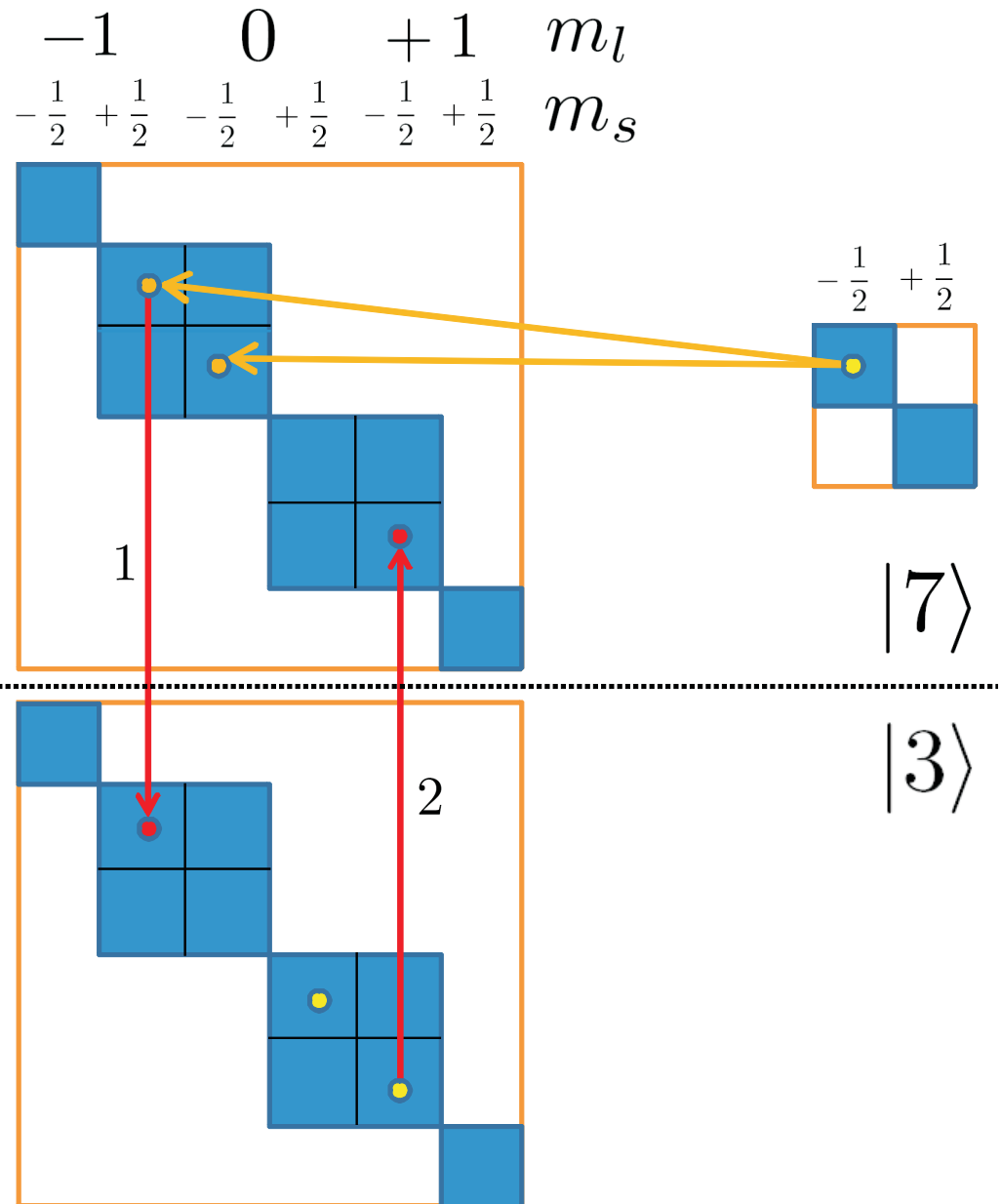


Figure 3.40: Puits à confinement harmonique - Evolution de l'énergie totale - laser polarisé gauche (σ^+) - $\mathcal{F} = 50 \mu\text{J cm}^{-2}$ - $\Delta = 30 \text{ fs}$ - $\omega = 0.1 \text{ u.a.}$

Figure 3.41: Effet des collisions associées au couplage spin-orbite. Nous avons pris l'exemple du rhénium en partant d'informations données sur la figure 3.32. Nous avons représenté les états $|3\rangle$ et $|7\rangle$ de la figure 3.31. Les composantes des états sont indiquées schématiquement par des ronds jaunes lorsqu'il s'agit de leur état fondamental (comme indiqué dans le tableau 3.11). Pour la dynamique des ronds (et flèches) oranges désignent les contributions issues du couplage spin-orbite durant l'impulsion laser (comme indiqué sur la figure 3.32). Les ronds (et flèches) rouges pourraient être le rôle joué par les collisions électrons-électrons. Dans cet exemple, il y aurait un transfert de moment angulaire depuis la composante $m_l = -1$ $m_s = +\frac{1}{2}$ de l'électron $|7\rangle$ vers l'électron $|3\rangle$ (flèche rouge 1) en échange d'une contribution opposée (flèche rouge 2). La composante $m_l = -1$ $m_s = +\frac{1}{2}$ de l'électron $|7\rangle$ qui se *viderait* permettrait alors au couplage spin-orbite de continuer à jouer son rôle dans la variation d'aimantation de spin.



est prépondérant dans la dynamique des nano-particules métalliques.

Les collisions e-e intra-bande jouent un rôle clef dans la dynamique électronique dans les nanostructures métalliques [184, 185]. La taille du système peut influencer l'importance de ces termes même si les effets ne sont pas très importants au delà de tailles supérieures à 2 nm [187]. La même étude [187] a montré que plus la taille de la nanoparticule métallique (*Ag* et *Au*) est petite plus les collisions e-e sont importantes. Ceci amène à une thermalisation plus rapide des électrons pour les petites tailles ($R < 5$ nm). La présence des interfaces est cruciale à ce niveau là. D'autres résultats vont dans la même direction. En effet, dans le cadre du modèle semi-classique de l'espace des phases de Vlasov-Ühling-Uhlenbeck il a été montré dans la référence [186] que la prise en compte des termes de collisions e-e a pour conséquence un élargissement de 50% de la résonance de plasmon de surface pour des agrégats de sodium. En d'autres termes, l'amortissement de la résonance de plasmon de surface due aux collisions e-e est du même ordre que l'amortissement Landau.

Une vue schématique du processus qui pourrait entrer en jeu dans la désaimantation ultrarapide est présentée sur la figure 3.41. On y voit le rôle joué par le couplage spin-orbite quand il est associé aux collisions e-e pour modifier l'aimantation de spin du système. En se basant sur l'idée d'un transfert de moment angulaire, nous avons tenté d'inclure les collisions e-e dans notre formalisme TDDFT. C'est une approche nouvelle qui n'a jamais été explorée. En annexe A.11, nous présentons les résultats préliminaires que nous avons obtenus concernant le formalisme qu'une telle modification impose. Malheureusement, nous n'avons pas abouti et laissons là une tâche inachevée qu'il serait intéressant de poursuivre ultérieurement.

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les liens qui existent entre le couplage spin-orbite, l'énergie absorbée, l'intensité et la polarisation du champ laser appliqué ainsi que le système étudié et leurs effets sur l'interaction lumière-matière et la dynamique d'aimantation.

Dans ce contexte, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps nous avons étudié trois systèmes électroniques confinés présentant une aimantation de spin dans l'état fondamental à savoir : des agrégats d'argent, un puits quantique à confinement harmonique et un atome de rhénium.

Nous avons montré analytiquement qu'une impulsion laser polarisée linéairement ne peut pas modifier l'aimantation d'un système possédant une symétrie de rotation. Ainsi, toute variation de l'aimantation de spin par interaction avec une lumière polarisée linéairement est dans ce cas la signature d'une brisure de la symétrie sphérique du système.

D'autre part, nous avons distingué entre l'évolution de l'aimantation de spin et celle de l'aimantation issue des contributions conjointes du spin et du moment angulaire orbital. De manière générale, la variation de la première reste faible en comparaison

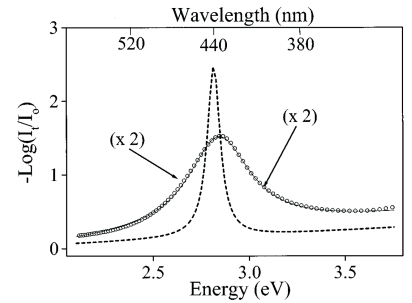


Figure 3.42: Densité optique de nano-particules d'Or d'un diamètre moyen de 6.3 nm. Les valeurs expérimentales sont représentées par les cercles. En tiret, le model de la référence [184] sans collisions de surface et avec en trait plein.

de la variation de la seconde. Si l'on enregistre effectivement une désaimantation des systèmes étudiés celle-ci est due en grande partie à une variation de la projection du moment angulaire orbital. Dans le cas d'une polarisation linéaire cette dernière étant nulle, la désaimantation est uniquement la signature d'une variation de moment angulaire de spin.

En revanche, comme cela a été observé expérimentalement [138], nous avons montré qu'une polarisation circulaire du champ laser en interaction avec un système magnétique suffit pour renverser l'aimantation de celui-ci.

De façon générale, quelque soit la polarisation de la lumière, même si la variation d'aimantation totale durant l'impulsion laser est en grande partie provoquée par le peuplement d'orbitales de moment angulaire orbital supérieur, nous avons montré qu'une petite variation de l'aimantation de spin est aussi présente.

Nous avons montré dans le chapitre 1 qu'il existe une température critique qui correspond à la désaimantation totale du système. Cette température est associée à une augmentation d'énergie et dans le modèle utilisé (LSDA à température finie) l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique a été employée. A de nombreuses reprises dans les simulations dynamiques présentées dans ce chapitre l'énergie absorbée lors de l'interaction avec le laser dépasse aussi l'énergie nécessaire pour complètement désaimanter le système. Pourtant seule une petite désaimantation de spin du système est observée. Il manque donc un mécanisme dans le modèle dynamique afin de réconcilier ces deux approches. Nous pensons que celui-ci est associé aux collisions électron-électron. En effet, nous savons depuis L. Boltzmann que l'équilibre thermodynamique (et le concept de température associée) ne peut être atteint qu'en présence de ces termes collisionnels. Dans le cadre de notre modèle dynamique, nous avons analysé l'action hypothétique des collisions électron-électron en présence du couplage spin-orbite sur la redistribution, des moments angulaires (de spin et orbital) entre électrons du système. Finalement, nous proposons un formalisme pour l'implémentation de ces termes de collisions dans le cadre de la TDDFT.

Pour reprendre l'image évoquée dans la référence [136], le moment angulaire orbital n'est effectivement pas le bon réservoir pour la variation de moment angulaire de spin mais servirait d'intermédiaire entre les deux réservoirs que sont les spins up et les spins down grâce aux collisions électron-électron.

Conclusion

L'objet de cette thèse était principalement d'étudier grâce à différentes approches DFT la désaimantation ultrarapide qui fut pour la première fois observée par l'équipe de Jean Yves Bigot au sein de notre laboratoire, l'IPCMS, en 1996 [126]. Nous avons orienté nos choix en pariant sur un mécanisme purement *électronique* sans aucune autre certitude que notre intuition et quelques résultats précédents obtenus principalement par l'équipe de W. Hübner [147, 149, 151] qui à leur époque ont été fortement remis en cause (cf. chapitre 3). C'est ainsi que nous avons commencé par l'approche à température finie de la DFT-LDA pour étudier la thermodynamique d'agrégats d'argent et de sodium avec à l'esprit le lien entre dynamique et température tel qu'il est présenté dans la section 3.1.3. Nous avons mis en évidence une transition de phase paramagnétique/ferromagnétique dans des milieux confinés de taille nanométrique qui, au terme d'une caractérisation détaillée, s'avère posséder les caractéristiques d'une transition de phase du second ordre. Nous avons réalisé l'évaluation de l'impact de différentes approximations (SIC, SICpol, SICpol \perp , terme d'échange avec température) ainsi que de différents effets (variation de la densité ionique, perturbation de la densité ionique, étude en fonction du remplissage d'une couche électronique,...). L'ensemble des résultats qui en découlent indiquent l'importance du confinement des spins. En effet, plus les spins sont confinés, autrement dit, plus le rapport spin sur volume est grand, et plus il est difficile de renverser l'aimantation par agitation thermique.

Lorsque nous avons obtenu nos premiers résultats qui corroboraient notre conception du phénomène - tel que celui essentiel de la courbe de l'aimantation en fonction de la température pour l'agrégat Ag_{27} - nous cherchions toujours quel pouvait être le mécanisme de désaimantation. Néanmoins, avant de s'engager plus loin il nous a semblé nécessaire de terminer notre étude à température finie en traduisant en terme de spectres optiques ce que nous avons découvert dans l'étude statique du premier chapitre. Ainsi a été développée la TDLSDA à température finie. Dans ce cadre, nous proposons des observations qui pourraient être réalisées afin de mettre en évidence la signature optique qu'une transition paramagnétique/ferromagnétique pour de petits agrégats de métaux.

Parallèlement à cette étude, nous avons entamé l'implémentation du couplage spin-orbite dans un code TDDFT dont le schéma de propagation est celui des opérateurs

fragmentés qui permet une étude non linéaire de la dynamique. Cela nous a permis de montrer sur différents systèmes l'importance du couplage-spin orbite. L'un des résultats qui nous semble particulièrement important est la variation d'aimantation de spin observée dans le cas de l'atome de rhénium²³. Bien que celle-ci soit faible elle est non négligeable et provient du seul couplage spin-orbite. Enfin, nous retrouvons aussi les résultats expérimentaux obtenus en 2007 par l'équipe de l'université de Nimègue aux Pays-Bas en montrant qu'il est possible de renverser l'aimantation d'un système par la seule hélicité du photon (ou polarisation du laser) [138]. Enfin, un autre résultat particulièrement intéressant est la brisure de symétrie observée lorsque l'on prend en compte le couplage spin-orbite. Corroborant cette information, une toute récente publication montre la forte anisotropie de la dynamique plasmonique dans des films minces de semi-conducteurs lorsque l'on prend en compte le couplage spin-orbite [122]. Ceci ouvre la voie vers des techniques prometteuses de contrôle directionnel des dynamiques collectives.

Au fur et à mesure que nous avançons dans la compréhension, de nouvelles questions se posaient. La désaimantation apparaît-elle uniquement durant l'impulsion laser ? Dans quelles proportions le couplage spin-orbite permet-t-il une désaimantation ? Faut-il prendre en compte uniquement l'aimantation de spin ? S'agit-il d'un phénomène purement relativiste ? etc. A la première question il est toujours difficile d'apporter une réponse tranchée tant qu'aucun mécanisme dispersif n'a été proprement inclus dans les calculs. Néanmoins, il paraît clair que si la désaimantation peut se poursuivre après l'impulsion laser sur des temps de l'ordre de quelques centaines de picosecondes [134], l'essentiel provient du couplage du champ laser avec les électrons²⁴. Pour répondre à la seconde question, il apparut assez tôt que le couplage spin-orbite était insuffisant à résoudre tous nos problèmes, mais il fallait vérifier "l'hypothèse spin-orbite" et voir dans quelle mesure ce couplage entre en jeu. Nous avons montré qu'il était en effet impossible de rendre compte d'une désaimantation de spin telle qu'elle a été rapportée, en prenant compte uniquement du couplage spin-orbite dans le cas d'un système réaliste. Si l'on tient compte de la projection du moment angulaire orbital, on peut observer une désaimantation du système. Mais il s'agit alors d'un système excité. Dans l'hypothèse qu'il y ait une redistribution du moment angulaire orbitale sur le moment angulaire de spin, une désaimantation devrait être intimement lié à la redistribution en énergie et donc aux mécanismes de dispersion.

Entre temps, d'autres sujets de recherche ont attiré notre attention et notamment ceux concernant le fullerène. L'idée d'observer une transition quantique-classique telle qu'elle fut rapportée par l'équipe de Vienne en 2004 [102] a depuis le début de la thèse été un de nos violons d'Ingres. Nous n'avons réalisé qu'un débroussaillage dont les résultats préliminaires sont prometteurs. De nombreuses tentatives, malheureuse-

23. Une telle expérience reste à ce jour à réaliser.

24. d'où une confusion qui apparaît quelques fois pour des expériences dont les impulsions laser ont une durée qui dépasse largement la centaine de femtoseconde. Dans notre cas, nous n'avons jamais ce problème puisque nous n'incluons aucun mécanisme dispersif.

ment infructueuses, ont été réalisées pour s'affranchir du modèle à couche fermée du C_{60} que nous avons utilisé, mais l'agencement des orbitales $9s$ et $5p$ [103] a été une source de difficulté que nous ne sommes pas parvenus à régler dans le cadre d'une description à température finie. Cette voie reste à explorer.

Pour finir avec la désaimantation, d'un point de vue théorique, il est possible d'étudier la dynamique d'un système grâce à deux équations de propagation pour chacune des projections du spin. Sans terme de couplage spin-orbite les deux équations restent non couplées et le moment angulaire de spin est alors une constante du système. Cependant, il existe d'autres mécanismes qui permettent de le faire varier. Parmi ceux-ci on trouve les termes d'ordre supérieur dans l'approximation relativiste. L'idéal serait une dynamique décrite par l'équation de Dirac, mais la complexité des calculs laisse circonspect. Il serait aussi intéressant d'aller au-delà de l'approximation dipolaire pour le champ électrique du laser ou encore d'utiliser le terme de couplage spin-orbite exacte (cf. équation 3.44) qui lui ne fait pas apparaître le gradient sphérique du potentiel effectif (on se rappelle l'importance de la symétrie dans la dynamique), ou encore de prendre en compte le champ magnétique du laser, ou encore de quantifier le champ laser, etc. Une autre possibilité pour expliquer pleinement la DU pourrait être les collisions elles-mêmes. En effet, dans notre approche nous considérons les collisions électron-électron de manière classique, sans faire entrer en jeu le spin des particules. Dans le cadre d'un liquide de Fermi, les collisions possèdent pourtant bien un terme hors diagonal qui permet de réaliser un transfert de moment angulaire de spin [27] et récemment la désaimantation a été interprétée en terme d'interaction électron-magnon [145]. Dans notre cas, avec une approche classique des collisions, cela reviendrait à considérer des frottements entre électrons permettant un transfert de l'un à l'autre d'un moment angulaire de spin. Comme le spin est un concept purement quantique, nous atteignons ici les limites d'un modèle de collisions tel que nous l'avons envisagé. Finalement, si nous avons démontré la possibilité d'une désaimantation purement électronique, nous n'avons, à ce jour, pas totalement clarifié par quel mécanisme celui-ci s'opère. Il faut ajouter, pour terminer, que l'implémentation de collisions électron-électron dans un code DFT n'a jamais été réalisée jusqu'ici et qu'un tel projet, s'il est réalisable, permettrait non seulement une meilleure compréhension de la désaimantation ultrarapide mais aussi de saisir le rôle qu'elles ont dans divers phénomènes, depuis la décohérence quantique jusqu'à la thermalisation en passant par les transitions de paradigmes classique-quantique.

Annexe

A.1 Modèle deux températures

Le modèle à deux température utilisé est tiré de la publication de Jiang et Tsai [112]. Les raisons pour lesquelles nous considérons ce modèle est discuté en détail dans le corps du présent document (cf. section 2.1.3 pour le C₆₀ et section 3.1.3 pour la désaimantation ultrarapide). Considérons une impulsion laser qui vient perturber le système étudié. Le modèle est bâti sur deux idées maitresses. La première est que le nuage électronique se thermalise via les collisions électron-électron en un temps de l'ordre de τ_{e-e} pour atteindre des température de plusieurs milliers de degrés. La seconde est que l'équilibre thermique de la distribution électronique avec le réseau par interaction électron-phonon n'intervient que pour des temps de l'ordre de τ_{e-ph} , typiquement la picoseconde. Dans ce modèle très simplifié, les deux températures sont supposées spatialement uniformes et par conséquent la propagation de la chaleur est négligée. Traduit de manière mathématique, on a,

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G(T_e - T_i) + S(t) \quad (\text{A.1})$$

$$C_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial t} = G(T_e - T_i). \quad (\text{A.2})$$

C_e = capacité calorifique électronique

C_i = capacité calorifique du réseau cristallin

T_e = température électronique

T_i = température ionique

t = temps

G = constante de couplage électron-phonon

Comme décrit dans [112], la constante G peut être estimée par $G = \frac{\pi^2 m n c_s^2}{6 \tau_{e-e}(T_e) T_e}$, où m est la masse de l'électron, n la densité électronique et c_s la vitesse du son dans le matériau solide. On considère le temps de relaxation électronique de Drude $\tau_{e-e} = m \Sigma / (n e^2)$ et l'on introduit la température en remplaçant la conductivité Σ par la conductivité thermique $\kappa(T_e)$ issue de l'approche de Sommerfeld. $\kappa(T_e) = \Sigma T_e \pi^2 / 3 (k_B / e)^2$ [11]. Enfin, on remplace la conductivité thermique des électrons

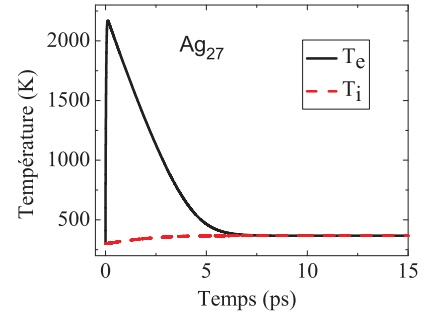


Figure A.1: Ag₂₇ pour $I = 5 \times 10^7$ W/cm², $\tau_p = 100$ fs et pour $T_e(0) = T_i(0) = 300$ K.

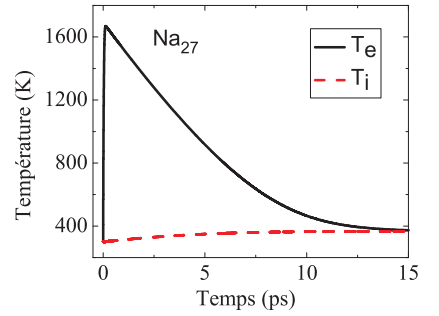


Figure A.2: Ag₂₇ pour $I = 5 \times 10^7$ W/cm², $\tau_p = 100$ fs et pour $T_e(0) = T_i(0) = 300$ K.

par son expression lorsque l'on est à l'équilibre thermique avec le réseau, $\kappa(T_e) = T_e/T_i \kappa_{eq}(T_i)$. on obtient donc,

$$\tau_{e-e} = \frac{3m}{n\pi^2} \frac{\kappa_{eq}(T_i)}{k_B^2 T_i} \quad (\text{A.3})$$

Nous avons essentiellement travaillé avec trois types de matériaux : le sodium, l'argent et le carbone (sous sa forme C_{60}). Ce dernier sera traité séparément des deux autres dans la mesure où ce n'est pas un métal et la valeur de G n'existe pas dans la littérature.

A.1.1 C_{60}

Dans le cas du C_{60} , nous avons pris les valeurs suivantes dans le système d'unités international : $n = 3/4_s^3$, avec $r_s/a_0 = 1.1$ ²⁵ ce qui donne $n = 1.21 \times 10^{30} \text{ m}^{-3}$. Via la relation $c_s = \sqrt{\beta/\rho_C}$ avec $\beta = 2.55 \text{ GPa}$ le module d'élasticité et $\rho_C = 2267 \text{ kg m}^{-3}$ la densité du carbone, on obtient $c_s = 1060 \text{ m s}^{-1}$. En prenant $\kappa = 140 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [11], nous obtenons finalement $G = 1.21 \times 10^{19} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Il est important de souligner qu'en utilisant la même procédure mais avec les paramètres de l'argent ou de l'or on obtient des valeurs de G en très bon accord avec celles de la littérature [116]. A partir de $E_e = aT_e^2$ où E_e et T_e sont exprimés en eV, et $a = 29.7 \text{ eV}^{-1}$, on obtient $C_e = 172 T_e(K) \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Enfin, à partir de $E_i = k_B (160T_i(K) - 7.43 \times 10^4(K))$, on trouve $C_i = 1.07 \times 10^7 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$ [117].

Une tâche difficile consiste à déterminer le terme de source du laser $P(t)$ dans (A.2). Dans ce travail nous avons employé une expression simplifiée qui est couramment utilisée dans la littérature [118]

$$P(t) = \frac{0.94J}{\tau_p \delta} \exp \left[-2.77(t/\tau_p)^2 \right] \quad (\text{A.4})$$

où $P(t)$ est exprimée en W m^{-3} , J est la fluence laser en J/cm^2 , τ_p est la durée de l'impulsion en secondes et δ est la longueur de pénétration optique en mètres. Cette dernière est estimée en utilisant $\delta = 1/\alpha$ où α est le coefficient d'absorption donné par $\alpha = \sigma(\omega)/V$ où $\sigma(\omega)$ est la valeur de la section efficace de photo-absorption évaluée à la fréquence du laser (voir figure 2.3(b)) et V est le volume dans lequel les électrons sont confinés.

A.1.2 Na_{27} et Ag_{27}

Pour ces deux systèmes métalliques C_e est estimée à partir du gaz de Fermi, à savoir $C_e = 189.39(r_s/a_B)^{-1} T_e(K) \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Pour les ions on utilise la loi de Dulong et Petit et le fait que $n_e = n_i$ ce qui donne $C_i = \frac{(3n-6)}{n} k_B n_i = 2.23 \times 10^7 \frac{(3n-6)}{n} (r_s/a_B)^{-3}$.

Pour Na_{27} on a utilisé : $n_e = 3/4\pi r_s^3$ avec $r_s/a_B = 4.0$, $G = 1.0 \times 10^{16} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\sigma(\omega = \omega_{sp}) = 1000 \text{ ua}$. On présente les résultats de la résolution du système différentiel (A.2) sur la figure A.2 pour $I = 5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$, $\tau_p = 100 \text{ fs}$ et pour

25. Cette valeur est issue du modèle jellium décrit au chapitre 2 et qui est décrit dans [98].

$$T_e(0) = T_i(0) = 300 \text{ K.}$$

Pour Ag_{27} on a utilisé : $n_e = 3/4\pi r_s^3$ avec $r_s/a_B = 3.02$, $G = 3.5 \times 10^{16} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$, et $\sigma(\omega = \omega_s) = 1000 \text{ ua}$. On présente les résultats de la résolution du système différentiel (A.2) sur la figure A.1 pour $I = 5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ et $\tau_p = 100 \text{ fs}$ et pour $T_e(0) = T_i(0) = 300 \text{ K}$.

On remarque en comparant Ag_{27} à Na_{27} que l'on retrouve bien la signature de l'élément métallique, à savoir une plus grande sensibilité des électrons à une perturbation extérieure d'où la température électronique plus élevée ($T_e^{max} Na_{27} < T_e^{max} Ag_{27}$).

A.2 Calcul du potentiel chimique - conservation du nombre de particules

Considérons un système tout à fait général de particules quelconques dont le Hamiltonien \hat{H} a pour fonctions d'onde propres à N -corps $\Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, $k \in \mathbb{N}$. La mécanique statistique introduit un mélange de ces états propres. On peut le constater avec l'opérateur densité d'ensemble grand-canonique qui est donné par [1–3],

$$\hat{n}_N = \sum_k p_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \quad (\text{A.5})$$

où p_k est la probabilité de Boltzmann statistique grand-canonique pour que le système se trouve dans l'état $|\Psi_k\rangle$ obéissant à $\sum_k p_k = 1$. Par ailleurs, $\text{Tr}(\hat{n}_N) = 1$.

Dans une approche de champ moyen on réduit le problème à N -corps à N équations couplées. C'est ainsi que l'on peut simplifier les calculs en considérant l'ensemble des états $|\phi_i\rangle$ qui sont les états propres à une particule de l'Hamiltonien \hat{H} . On associe l'opérateur densité à un corps \hat{n} à la densité à une particule tel que,

$$\hat{n} = \sum_i \sum_j p_{ij} |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad (\text{A.6})$$

où p_{ij} est le poids de Boltzmann associé aux états accessibles $|\phi_i\rangle$ peuplés par j particules dans la statistique grand canonique, c'est-à-dire [5]

$$p_{ij} = \frac{e^{\beta[\langle\phi_i|\hat{H}|\phi_i\rangle + \mu\langle\phi_i|\hat{N}|\phi_i\rangle]}}{\sum_j e^{\beta[\langle\phi_i|\hat{H}|\phi_i\rangle + \mu\langle\phi_i|\hat{N}|\phi_i\rangle]}} \quad (\text{A.7})$$

où \hat{n} est l'opérateur nombre de particules, μ est le potentiel chimique et $\beta = 1/(k_B T)$ avec k_B la constante de Boltzmann et T la température. L'ensemble des j possibilités de peupler l'état $|\phi_i\rangle$ se résume, dans le cas des électrons, où l'on applique le principe d'exclusion de Fermi, à deux possibilités : un état vide ou occupé. En réalisant la somme sur j on obtient,

$$\hat{n} = \sum_i f_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad (\text{A.8})$$

où f_i est le *nombre d'occupation moyen* de l'orbitale à une particule $|\phi_i\rangle$. C'est une fonction de Fermi-Dirac définie par $f_i^\sigma = 1/(1 + e^{-\beta(\epsilon_i^\sigma - \mu)})$ où ϵ_i^σ est l'énergie de

l'orbitale de l'électron i de spin σ . Ainsi, on peut écrire $\hat{n}|\phi_i\rangle = f_i|\phi_i\rangle$. Finalement,

$$n(\mathbf{r}) = \text{Tr}(\hat{n}) = \sum_i f_{i=1}^{\infty} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.9})$$

où l'on retrouve l'équation (1.2). Finalement, on détermine le potentiel chimique grâce à l'équation obtenue en intégrant la densité à un corps sur l'espace, c'est-à-dire,

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}. \quad (\text{A.10})$$

A.3 Relation entre densité et Grand potentiel

En reprenant les équations (A.5) et (1.22) et en absence de champ magnétique extérieur, on obtient l'expression du grand potentiel de l'ensemble statistique grand-canonique,

$$\begin{aligned} \Omega[\{p_k, \Psi_k\}] &= \Omega[\hat{n}_N] \\ &= \sum_k p_k \left(\frac{1}{\beta} \ln p_k + \langle \Psi_k | \hat{H} - \mu \hat{N} | \Psi_k \rangle \right), \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

où μ est le potentiel chimique et \hat{H} et \hat{N} sont respectivement le Hamiltonien et l'opérateur nombre de particules du système. On cherche à montrer qu'il existe une densité à un corps, et une seule, que l'on nomme n_0 telle que pour toute autre densité n on ait, $\Omega[n] > \Omega[n_0]$. Autrement dit, on veut montrer qu'il existe une densité n_0 telle que le système se trouve dans un minimum d'énergie [43]. On associe à la densité n_0 l'ensemble $\{\Psi_k^0, p_k^0\}$. Pour réaliser la démonstration nous utilisons la méthode variationnelle. Tout d'abord, on considère que les fonctions d'onde $\{\Psi_k(r)\}$ sont fixées, de manière à utiliser, conformément à (A.5),

$$\frac{\delta \Omega[\hat{n}_N]}{\delta \hat{n}} = \frac{\delta \Omega[\{p_k, \Psi_k\}]}{\delta p_k}. \quad (\text{A.12})$$

En prenant en compte la normalisation $\sum_k p_k = 1$ et l'équation (A.11), on obtient,

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta p_k} \left[\Omega[\{p_k, \Psi_k\}] + \lambda \left(\sum_k p_k - 1 \right) \right] &= 0 \\ \frac{1}{\beta} (\ln p_k + 1) + \langle \Psi_k | \hat{H} - \mu \hat{N} | \Psi_k \rangle + \lambda &= 0, \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

où λ est la constante de Lagrange associée à la contrainte de normalisation des probabilités. On obtient alors,

$$p_k^0 = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(\langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle - \mu N)}. \quad (\text{A.14})$$

Comme,

$$\Omega_0 = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z} \quad (\text{A.15})$$

avec \mathcal{Z} , la fonction de partition grand canonique,

$$\mathcal{Z} = \sum_k e^{-\beta(\langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle - \mu N)}, \quad (\text{A.16})$$

on montre que $\Omega [\{p_k^0, \Psi_k\}]$ est une valeur minimum du grand potentiel pour l'ensemble de fonctions d'onde Ψ_k fixées. En, effet, à partir de l'équation (A.11), en prenant en compte (A.15) et après quelques lignes de calcul, on trouve

$$\Omega [\{p_k, \Psi_k\}] - \Omega [\{p_k^0, \Psi_k\}] = \frac{1}{\beta} \sum_k p_k (\ln p_k - \ln p_k^0). \quad (\text{A.17})$$

Or, on peut montrer que [1],

$$\sum_i p_i \ln \frac{p_i}{p'_i} \geq 0, \quad (\text{A.18})$$

avec les conditions, $\sum_i p_i = 1$, $\sum_i p'_i = 1$, $p_i \geq 0 \forall i$ et $p'_i \geq 0 \forall i$. Ce qui nous mène directement à

$$\Omega [\{p_k, \Psi_k\}] \geq \Omega [\{p_k^0, \Psi_k\}]. \quad (\text{A.19})$$

Finalement, on montre que les fonctions d'onde propres Ψ_k^0 correspondent à un minimum du grand potentiel. On utilise pour cela l'inégalité de Jensen qui stipule que pour une fonction f et un opérateur \hat{O} , on a $f(\langle \hat{O} \rangle) \leq \langle f(\hat{O}) \rangle$. On trouve donc,

$$\begin{aligned} \Omega [\{p_k^0, \Psi_k\}] &= -\frac{1}{\beta} \ln \sum_k e^{-\beta \langle \Psi_k | \hat{H} - \mu \hat{N} | \Psi_k \rangle} \\ &\geq -\frac{1}{\beta} \ln \sum_k \langle \Psi_k | e^{\hat{H} - \mu \hat{N}} | \Psi_k \rangle \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} e^{\hat{H} - \mu \hat{N}} \\ &= \Omega [\{p_k^0, \Psi_k^0\}] \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

A.4 Ecrantage par les électrons 3d

Nous allons calculer dans cette section l'effet des écrantages d'une matrice diélectrique et des électrons d sur le potentiel jellium sphérique. On utilise ici les résultats obtenus et présentés dans [54]. On considère donc un agrégat sphérique composé d'un matériau de constante diélectrique ϵ_d et plongé dans la matrice d'un matériau de constante diélectrique ϵ_m (cf. figure A.3). On définit R comme le rayon du jellium tel que $R = r_s N^{1/3}$ où r_s est le rayon de Wigner-seitz du matériau qui compose l'agrégat, V comme le volume du jellium tel que $V = 4/3\pi R^3$ et N le nombre d'atomes.

A.4.1 Potentiel Jellium

On cherche l'expression analytique du potentiel jellium incluant l'écrantage des électrons 3d. Par définition on a,

$$V_{jel}(\mathbf{r}_1) = \int d^3 r_2 V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_I(\mathbf{r}_2), \quad (\text{A.21})$$

avec,

$$\rho_I(\mathbf{r}_2) = \begin{cases} \frac{N}{V} & r_2 < R \\ 0 & r_2 > R. \end{cases} \quad (\text{A.22})$$

Le potentiel d'interaction coulombien $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est donné par [82],

$$V_{jel}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 4\pi \begin{cases} \frac{1}{\epsilon_d} \sum_{lm_l} \frac{1}{2l+1} \left[\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} + \frac{r_1^l r_2^l (l+1)(\epsilon_d - \epsilon_m)}{R^{2l+1}(\epsilon_d l + \epsilon_m (l+1))} \right] Y_l^{m_l^*}(\hat{r}_2) Y_l^{m_l}(\hat{r}_1) & r_1, r_2 \leq R \\ \sum_{lm_l} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{Y_l^{m_l^*}(\hat{r}_2) Y_l^{m_l}(\hat{r}_1)}{\epsilon_d l + \epsilon_m (l+1)} & r_{<} \leq R, r_{>} > R \\ \frac{1}{\epsilon_m} \sum_{lm_l} \frac{1}{2l+1} \left[\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} + \frac{l R^{2l+1} (\epsilon_m - \epsilon_d)}{r_1^{l+1} r_2^{l+1} (\epsilon_d l + \epsilon_m (l+1))} \right] Y_l^{m_l^*}(\hat{r}_2) Y_l^{m_l}(\hat{r}_1) & r_1, r_2 > R \end{cases} \quad (\text{A.23})$$

où $r_{<} = \min\{r_1, r_2\}$, $r_{>} = \max\{r_1, r_2\}$ et $\hat{r}_i = (\theta_i, \phi_i)$, $i = \{1, 2\}$. Nous cherchons le potentiel jellium écranté V dans le cadre d'une symétrie sphérique. L'objectif est de calculer un potentiel local, radial en r_1 que l'on pourra ensuite facilement programmer. On opère en deux parties. Tout d'abord on réalise le calcul pour une valeur de r_1 inférieure au rayon du jellium puis pour une valeur supérieure.

1) $r_1 < R$

L'expression (A.21) associée à (A.23) se réduit pour $r_1 < R$ à,

$$\begin{aligned} V_{jel}(\mathbf{r}_1) &= \frac{N}{V} \int_0^{r_1} dr_2 \, d\hat{r}_2 \frac{4\pi r_2^2}{\epsilon_d} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left[\frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} + \frac{r_1^l r_2^l (l+1)(\epsilon_d - \epsilon_m)}{R^{2l+1} \epsilon_d l + \epsilon_m (l+1)} \right] Y^{*l} Y \\ &\quad + \int_{r_1}^R \dots \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left[\frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} + \dots \right] \dots \\ &= \alpha + \beta. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

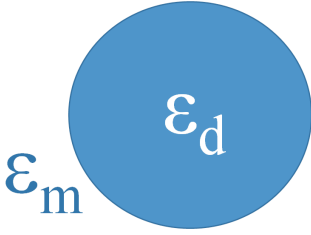


Figure A.3: Constantes diélectriques

En réalisant un moyennage sphérique, avec $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$, on trouve pour les deux intégrales α et β ,

$$\alpha = \frac{4\pi N}{\epsilon_d V} \int_0^{r_1} dr_2 \, r_2^2 \left[\frac{1}{r_1} + \frac{\epsilon_d - \epsilon_m}{\epsilon_m} \frac{1}{R} \right] \quad (\text{A.25})$$

$$= \frac{1}{\epsilon_d} \left(\frac{r_1}{r_S} \right)^3 \left[\frac{1}{r_1} + \frac{\epsilon_d - \epsilon_m}{\epsilon_m} \frac{1}{R} \right] \quad (\text{A.26})$$

$$= \frac{4\pi N}{\epsilon_d V} \left[\frac{r_1^3}{3} + \frac{\epsilon_d - \epsilon_m}{\epsilon_m} \frac{1}{R} \frac{r_1^3}{3} \right] \quad (\text{A.27})$$

et,

$$\beta = \frac{4\pi N}{\epsilon_d V} \int_{r_1}^R dr_2 \, r_2^2 \left(\frac{1}{r_2} + \frac{\epsilon_d - \epsilon_m}{\epsilon_m} \frac{1}{R} \right) \quad (\text{A.28})$$

$$= \frac{4\pi N}{\epsilon_d V} \left[\frac{R^2}{2} - \frac{r_1^2}{2} + \frac{\epsilon_d - \epsilon_m}{\epsilon_m} \frac{1}{R} \left(\frac{R^3}{3} - \frac{r_1^3}{3} \right) \right]. \quad (\text{A.29})$$

Finalement,

$$\alpha + \beta = \frac{4\pi N}{\epsilon_d V} \left[+ \frac{\epsilon_m + 2\epsilon_d}{6\epsilon_m} R^2 - \frac{r_1^2}{6} \right] \quad (\text{A.30})$$

$$= \frac{N}{2R\epsilon_d} \left[\frac{\epsilon_m + 2\epsilon_d}{\epsilon_m} - \left(\frac{r_1}{R} \right)^2 \right]. \quad (\text{A.31})$$

2) $r_1 > R$

Dans ce cas, l'expression (A.21) devient,

$$V_{jel}(\mathbf{r}_1) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^R dr_2 d\hat{r}_2 r_2^2 \sum_{lm} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} \frac{Y_l^{m_l*}(r_1) Y_l^{m_l}(\hat{r}_2)}{\epsilon_d l + \epsilon_m (l+1)} \quad (\text{A.32})$$

$$= \frac{4\pi N}{\epsilon_m V} \frac{1}{r_1} \int_0^R dr r_2^2 = \frac{N}{\epsilon_m r_1}. \quad (\text{A.33})$$

3) conclusion

Pour une symétrie sphérique, on peut déduire de l'équation (A.21) le potentiel jellium radial suivant,

$$V_{jel}(r) = \begin{cases} -\frac{N}{2R\epsilon_d} \left[\frac{\epsilon_2 + 2\epsilon_d}{\epsilon_m} - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \right] \\ -\frac{N}{\epsilon_m r}. \end{cases} \quad (\text{A.34})$$

A.4.2 Potentiel d'Hartree

On cherche l'expression du potentiel d'Hartree incluant l'écrantage des électrons 3d et de la matrice diélectrique. Par définition on a,

$$V_H(\mathbf{r}_1) = \int d^3r_2 V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2). \quad (\text{A.35})$$

La démarche est analogue au potentiel jellium. On reste dans l'approximation de la symétrie sphérique, c'est-à-dire que l'on considère que le système possède une couche électronique fermée. Avec,

$$\rho(r) = \sqrt{4\pi} \rho(\mathbf{r}) Y_{00}(\hat{r}), \quad (\text{A.36})$$

on pose,

$$\begin{aligned} V_{in}(r_1) &= \int_0^{r_1} \rho(r_2) r_2^2 dr_2 \\ V_{out}(r_1) &= \int_{r_1}^{\infty} \rho(r_2) r_2^2 dr_2. \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Ces deux équations, intermédiaires de calcul, vont nous simplifier la tâche. Notons, qu'elles sont facilement résolubles numériquement. D'après l'équation (3) de la publication [54], l'équation (A.35) peut s'écrire,

1) $r_1 < R$

$$\begin{aligned} V_H(r_1) &= \frac{4\pi(\epsilon_d - \epsilon_m)}{\epsilon_d \epsilon_m R} \int_0^R \rho(r_2) r_2^2 dr_2 \\ &+ \frac{4\pi}{\epsilon_d r_1} \int_0^{r_1} \rho(r_2) r_2^2 dr_2 \\ &+ \frac{4\pi}{\epsilon_d} \int_{r_1}^R \rho(r_2) r_2^2 dr_2 \\ &+ \frac{4\pi}{\epsilon_m} \int_R^{\infty} \rho(r_2) r_2^2 dr_2. \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

Ainsi, il vient en insérant les relations (A.37) dans l'équation précédente,

$$\begin{aligned}
V_H(r_1) &= \frac{4\pi(\epsilon_d - \epsilon_m)}{\epsilon_d \epsilon_m R} V_{in}(R) \\
&+ \frac{4\pi}{\epsilon_d r_1} V_{in}(r_1) \\
&+ \frac{4\pi}{\epsilon_d} [V_{out}(r_1) - V_{out}(R)] \\
&+ \frac{4\pi}{\epsilon_m} V_{out}(R).
\end{aligned} \tag{A.39}$$

Finalement on obtient,

$$\begin{aligned}
V_H(r_1) &= \frac{4\pi}{\epsilon_d} \left\{ \frac{V_{in}(r_1)}{r_1} + V_{out}(r_1) \right. \\
&\left. + \frac{(\epsilon_d - \epsilon_m)}{\epsilon_m} \left[\frac{V_{in}(R)}{R} + V_{out}(R) \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{A.41}$$

2) $r_1 > R$

On opère de la même manière et on trouve,

$$\begin{aligned}
V_H(r_1) &= \frac{4\pi}{\epsilon_m r_1} \int_0^R dr_2 r_2^2 \rho(r_2) \\
&+ \frac{4\pi}{\epsilon_m r_1} \left[\int_0^{r_1} \rho(r_2) r_2^2 dr_2 - \int_0^R \rho(r_2) r_2^2 dr_2 \right] \\
&+ \frac{4\pi}{\epsilon_m} \int_R^\infty \rho(r_2) r_2 dr_2 \\
&= \frac{4\pi}{\epsilon_m} \left[\frac{V_{in}(r_1)}{r_1} + V_{out}(r_1) \right].
\end{aligned} \tag{A.42}$$

A.5 Modèle de Weiss

Nous présentons, dans ce sous chapitre, la théorie de P.Weiss.²⁶

A.5.1 paramagnétisme

Considérons un ensemble de domaines magnétiques ayant chacun un moment angulaire total $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ dans un champ magnétique $\mathbf{B}_{ext} = B_{ext}\mathbf{z}$ où \mathbf{l} et \mathbf{s} sont respectivement le moment angulaire orbital et le moment angulaire de spin. L'énergie due à l'interaction d'un domaine magnétique avec le champ extérieur est,

$$\begin{aligned}
\epsilon &= -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{ext} \\
&= 2m_j \mu_B B_{ext},
\end{aligned}$$

26. Nous prendrons toujours dans cette section le facteur de Landé égal à 2.

où μ est le moment magnétique d'un domaine, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ est le magnéton de Bohr, et m_j est la projection du moment angulaire total sur l'axe du champ \mathbf{B}_{ext} (ou axe de quantification). Réduisons nos domaines magnétiques à des électrons libres. Dans ce cas on a $l = 0$, $j = s = \pm\frac{1}{2}$ ²⁷. Or, l'aimantation se calcul via la relation,

$$M = k_B T \frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{Z} \quad (\text{A.44})$$

avec \mathcal{Z} la fonction de partition du système,

$$\mathcal{Z} = \text{Tr} e^{\hbar^2/k_B T} = \sum_{m_j=-j}^j e^{-\epsilon/k_B T}. \quad (\text{A.45})$$

Ainsi,

$$M = \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B_{ext}}{k_B T}\right). \quad (\text{A.46})$$

Dans le cas où $\mu_B B_{ext} \ll k_B T$ on a²⁸,

$$M \sim \frac{\mu_B^2 B_{ext}}{k_B T} \quad (\text{A.47})$$

et l'équation (1.49) donne,

$$\chi \sim \frac{\mu_B^2}{k_B T}. \quad (\text{A.48})$$

C'est la loi de Curie pour les matériaux paramagnétiques.

Remarque,

Pour les solides, un domaine magnétique peut être associé à un ion sur le réseau cristallin. Dans l'approximation $\mu_B B_{ext} \ll k_B T$, la susceptibilité est donné par,

$$\chi = \rho \frac{\mu_B^2}{k_B T} \alpha(j, l, s) \quad (\text{A.49})$$

où ρ est la densité d'ions par unité de volume et,

$$\alpha(j, l, s) = \frac{\sqrt{j(j+1)}}{3} \left(1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}\right). \quad (\text{A.50})$$

L'accord entre cette dernière formule et l'expérience est très bon pour la grande majorité des cristaux isolants contenant des ions de terres rares. En revanche, pour des ions de métaux de transition, bien que la loi de Curie (A.48) reste valide, on observe une différence entre le coefficient $\alpha(j, l, s)$ théorique et sa valeur expérimentale. Pour obtenir une bonne valeur de la susceptibilité, il faut alors prendre dans l'équation (A.50), $j = s$ c'est-à-dire $l = 0$. C'est ce que l'on appelle le blocage du moment angulaire orbital ou *orbital quenching*²⁹.

27. Dans notre exemple, les électrons ne peuvent avoir que deux énergies différentes ce qui ne nous permet pas de décrire des ondes de spin.

28. $\tanh(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} x$

29. Dans le troisième chapitre, les systèmes étudiés sont isolés. Le fait que l'on ne prenne pas en compte le champ cristallin nous évite ce phénomène de blocage.

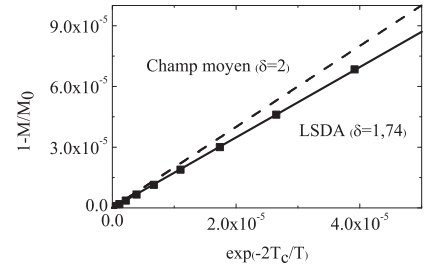


Figure A.4: Comportement à base température

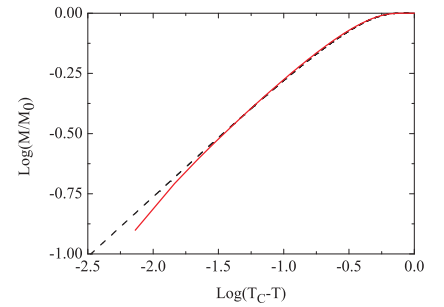


Figure A.5: La valeur de l'exposant critique β est donnée par la pente de la courbe où β est défini par la loi de puissance $B \sim |T_C - T|^\beta$ lorsque T tend vers T_C . On présente en tirets la courbe obtenue dans le cadre du modèle de Weiss, en ligne pleine rouge le résultat obtenu avec l'approche LSDA à température finie. On attribue la différence entre les deux modèles lorsque $T \rightarrow T_C$ à des effets de taille finie.

A.5.2 ferromagnétisme

Le premier modèle thermodynamique à décrire des transitions d'ordre magnétique (paramagnétique - ferromagnétique) a été développé en 1907 par P. Weiss [111]. Le modèle phénoménologique repose sur l'hypothèse que les moments magnétiques localisés sur les atomes interagissent entre eux grâce à un champ moléculaire proportionnel à l'aimantation moyenne. W. Heisenberg attribua ce champ à l'interaction d'échange entre atomes voisins. L'aimantation M est ici le paramètre d'ordre de la transition paramagnétique/ferromagnétique. Ce modèle décrit naturellement le mécanisme du ferromagnétisme et aboutit à la loi de Curie Weiss.

Considérons un ensemble de N électrons associés à leurs atomes qui sont localisés en \mathbf{R}_i , $i \in \{1 \dots N\}$ et dont les moments angulaires de spin interagissent les uns avec les autres. Dans ce cas l'énergie du $i^{\text{ème}}$ électrons est donné par,

$$\epsilon_i = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B}_{eff} \quad (\text{A.51})$$

avec,

$$\mathbf{B}_{eff} = B_{ext} \mathbf{z} + \underbrace{\sum_{j=1}^p J(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \frac{S_j}{2\mu_B} \mathbf{z}}_{\substack{\text{Champ magnétique} \\ \text{moléculaire} = \frac{JM}{(2\mu_B)^2} \mathbf{z}}} \quad (\text{A.52})$$

où $J(\mathbf{R})$ est l'intégrale d'échange et p le nombre de plus proches voisins [5, 11]. L'idée de P. Weiss a été de remplacer B_{ext} par B_{eff} dans l'équation (A.48). On obtient ainsi une relation transcendante en M . Celle-ci a des solutions non triviales pour $T < T_c$, où T_c est la température de Curie en dessous de laquelle le système est ferromagnétique. Finalement, on obtient la relation de Curie-Weiss pour les matériaux ferromagnétiques,

$$\bar{M} = \tanh\left(\frac{\bar{M} + \gamma}{\bar{T}}\right) \quad (\text{A.53})$$

où $\bar{M} = \frac{M}{M_0}$, $\bar{T} = \frac{T}{T_c}$ et $\gamma = \frac{\mu_B B_{ext}}{k_B T_c}$. M_0 est l'aimantation à température nulle.

On montre que l'on a les limites suivantes,

$$\bar{M} \xrightarrow{\bar{T} \rightarrow 0} 1 - 2e^{-\frac{2}{\bar{T}}} \quad (\text{A.54})$$

$$\bar{M} \xrightarrow{\bar{T} \rightarrow 1} \sqrt{3(1 - \bar{T})} \quad (\text{A.55})$$

On peut vérifier que le paramètre d'ordre de notre modèle LSDA à température finie a un exposant critique proche de $\frac{1}{2}$ (cf. figure A.5). Cela correspond à la classe des théorie de champ moyen dont fait partie le modèle de Weiss. En revanche, on observe une légère différence au modèle de Weiss à basse température (cf. figure A.4).

Pour une température $T > T_c$, et d'après la définition $\chi = \lim_{B_{ext} \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B_{ext}}$, on trouve à partir de l'équation (A.53),

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{k_B} \frac{1}{T - T_c} \quad (\text{A.56})$$

où N est le nombre de moment magnétiques³⁰ en interaction. Comme le montre la figure 1.12, notre modèle LSDA à température finie suit le même comportement pour la susceptibilité (voir aussi l'Annexe A.6).

A.6 Modèle de Stoner

Considérons un gaz de N électrons libres. L'énergie d'un électron est ϵ en l'absence de champ magnétique extérieur. En présence d'un champ B_{ext} cette énergie devient $\epsilon + \sigma\Delta$, avec $\Delta = \mu_B B_{ext}$ et $\sigma = \{+, -\}$. Le modèle des électrons itinérants, pour les matériaux massifs, associe le ferromagnétisme des métaux de transition - typiquement Fe, Co, Ni - aux orbitales des électrons $3d$ localisées sur les atomes³¹. Ainsi, Stoner [37, 113] considère l'aimantation des matériaux ferromagnétiques comme un champ moléculaire qui engendre *de facto* une brisure de symétrie entre les bandes des densités d'état des électrons *up* et des électrons *down* (cf. figure A.6). L'aimantation du gaz d'électron est donc,

$$M = \frac{\mu_B}{2} \int_0^\infty d\epsilon [g(\epsilon - \Delta) - g(\epsilon + \Delta)] f(\epsilon) \quad (\text{A.57})$$

où f est la fonction de Fermi-Dirac et g la densité d'état. Par exemple, à température nulle, celle-ci s'écrit³²,

$$\begin{aligned} M &\sim \mu_B \int_0^\infty \Delta \frac{\partial g(\epsilon)}{\partial \epsilon} f(\epsilon) \\ &\sim \mu_B \int_0^\infty \Delta g(\epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon_F) \\ &= \Delta \mu_B g(\epsilon_F) \end{aligned} \quad (\text{A.58})$$

où ϵ_F est l'énergie de Fermi. Le décalage des densités d'états se traduit par l'augmentation d'énergie cinétique qui en première approximation est donnée par, $\Delta E_c \simeq g(\epsilon_F)\Delta^2$. En reprenant le résultat (A.58) on obtient $\Delta E_c \simeq M^2/(g(\epsilon_F)\mu_B^2)$. Par ailleurs, l'énergie d'échange est égale à $E_x = JN^+N^-$, c'est-à-dire $E_x = J(N^2/4 - (M/\mu_B)^2)$ où J est l'intégrale d'échange. Finalement, la variation d'énergie totale peut s'écrire,

$$\Delta E_t = \frac{1}{\mu_B^2} \left(\frac{1}{g(\epsilon_F)} - J \right) M^2. \quad (\text{A.59})$$

Ce qui nous mène directement au critère de Stoner : Pour une variation négative de l'énergie totale, c'est-à-dire lorsque $Jg(\epsilon_F) > 1$, le système tend spontanément vers un état ferromagnétique. On voit que le ferromagnétisme est favorisé lorsque la densité d'état est élevée pour des énergies proches de l'énergie de Fermi. Pour des métaux simples tels que le sodium ou des métaux nobles tels que l'argent, qui sont non magnétiques dans leur état massif, il est bien connu que cette condition n'est

30. nombre de moments angulaire de spin, ou nombre d'électrons pour notre approche du magnétisme au Chapitre 1.

31. Si les électrons $3d$ étaient parfaitement localisés, le moment magnétique par atome devrait être un multiple de μ_B . Or, on trouve $2.2\mu_B$ (Fe), $1.7\mu_B$ (Co) et $0.6\mu_B$ (Ni) [36] ce qui montre la limite d'une telle approche.

32. On utilise le fait que $\Delta \sim 10^{-4}$ eV.

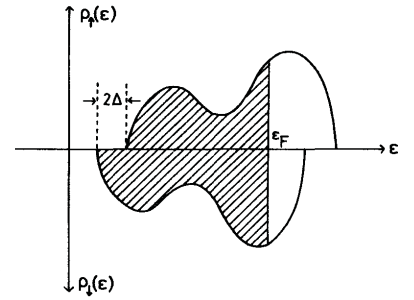


Figure A.6: Modèle de Stoner

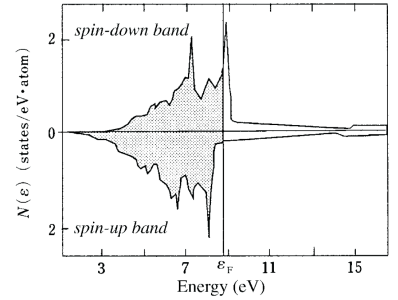


Figure A.7: Bande de Valence pour le Nickel pure. Les deux bandes \uparrow et \downarrow sont décalées à cause de l'énergie d'échange - D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, Plenum Press (1986)

pas remplie. La susceptibilité $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$ est déterminée à partir de l'équation (A.58). Dans le cas où $\Delta = \mu_B B_{ext}$ on obtient la susceptibilité de Pauli pour les matériaux paramagnétiques,

$$\chi_{Pauli} = \mu_B^2 g(\epsilon_F). \quad (\text{A.60})$$

Dans le cas ferromagnétique, on prend en compte une énergie $\pm U/2$ pour chaque électron due à l'aimantation spontanée. Celle-ci est proportionnelle à l'aimantation, telle que, $\Delta = \mu_B B_{ext} + \frac{U}{2} \frac{M}{N\mu_B}$. On obtient ainsi le facteur de Stoner S pour un ferromagnétique,

$$\chi = S\chi_{Pauli} = \frac{\chi_{Pauli}}{1 - a\chi_{Pauli}}, \quad (\text{A.61})$$

avec $a = U/(2N\mu_B^2)$ le coefficient du champ moléculaire. Si l'on regarde maintenant le comportement à basse température, on peut appliquer le développement de Sommerfeld [11], à la relation (A.57) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\epsilon) h(\epsilon) d\epsilon \sim \int_{-\infty}^{\mu} h(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} \left. \frac{\partial h}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} (k_B T)^2. \quad (\text{A.62})$$

On obtient alors,

$$\frac{1}{\chi} \sim T^2 - T_C^2 \quad (\text{A.63})$$

Ce qui est incompatible avec les observations expérimentales qui sont en accord avec la loi de Curie-Weiss (A.56). Le modèle DFT-LDA à température finie développé au Chapitre 1, bien que basé sur une description délocalisée des électrons qui *a priori* correspond à l'approche de Stoner, montre un comportement en adéquation avec le modèle de Weiss. Il est remarquable que le modèle de Weiss est basé sur une description en termes de domaines magnétiques localisés, ce qui *a priori* devrait mener à des résultats différents de ceux que l'on obtient dans le cadre de notre modèle. L'explication de ce phénomène est lié au rôle de confinement du nuage électronique au sein des agrégats. En effet, nous avons simulé des objets de taille nanométrique, ce qui implique des niveaux d'énergie discrets. Ceci nous distingue fortement de toute approche théorique réalisée dans le cas massif comme le gaz de Fermi employé dans le modèle de Stoner.

A.7 Origine du terme de couplage de spin-orbite

On utilise ici la notion de potentiel telle qu'elle est utilisée abusivement dans le formalisme des équations de Kohn Sham, c'est-à-dire comme une grandeur correspondant à un travail, ayant donc la dimension d'une énergie. On note dans cette section explicitement la charge et la masse de l'électron, $-e$ et m respectivement. Considérons le travail d'un électron de charge $-e$, se trouvant à une distance r d'une particule de charge positive q' . On a,

$$U(r) = -\frac{eq'}{r}.$$

$U(r)$ correspond bien au potentiel utilisé dans le formalisme Kohn-Sham³³. Nous sommes placés du point de vue du système, c'est-à-dire que l'énergie totale de l'ensemble est inférieure à l'énergie des particules isolées - lorsque, comme c'est le cas présent, il y a attraction entre les charges. Le champ électrostatique E créé par la charge positive est,

$$\mathbf{E} = \frac{q'}{r^2} \mathbf{r},$$

où \mathbf{r} est le vecteur radial unitaire. D'où

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{e} \nabla U(r).$$

Pour une particule chargée de vitesse \mathbf{v} il apparaît un champ \mathbf{B} dans le référentiel propre de l'électron, dont l'expression est :

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= -\frac{\mathbf{v}}{c^2} \wedge \mathbf{E} \\ &= \frac{1}{ec^2 r} \frac{dU(\mathbf{r})}{dr} \frac{\mathbf{p}}{m} \wedge \mathbf{r} \\ &= -\frac{1}{mc^2} \frac{1}{er} \frac{dU(\mathbf{r})}{dr} \mathbf{L}. \end{aligned} \quad (\text{A.64})$$

De plus l'électron possède un moment magnétique intrinsèque ou spin³⁴, d'expression :

$$\mathbf{M}_S = -\frac{e}{m} \mathbf{S}. \quad (\text{A.65})$$

L'énergie d'interaction entre \mathbf{M}_S et \mathbf{B} s'écrit alors,

$$\mathcal{W} = -\mathbf{M}_S \cdot \mathbf{B} \quad (\text{A.66})$$

$$= \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU(\mathbf{r})}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (\text{A.67})$$

Malheureusement, cette équation n'est pas correcte. Le problème fut soulevé en 1926 par Uhlenbeck et Goudsmit qui avaient introduit le concept empirique de spin électronique associé à un facteur de Landé égale à 2³⁵. En 1927 Thomas montre qu'il faut prendre en compte un effet relativiste cinématique qui porte depuis le nom de *precession de Thomas*. En effet, si l'on tient compte que la variation temporelle de spin est observé dans le référentiel du laboratoire et non celui de l'électron, apparaît une correction à l'expression (A.67). L'idée porte sur le fait que l'équation (A.66), qui est l'énergie d'interaction entre un spin dans son référentiel propre et un champ magnétique, correspond à l'équation de mouvement du moment cinétique,

$$\left. \frac{d\mathbf{S}}{dt} \right|_{\text{référentiel propre}} = \mathbf{M}_S \wedge \mathbf{B}. \quad (\text{A.68})$$

33. On remarque que ce problème simple nous restreint déjà à la symétrie sphérique du potentiel coulombien.

34. Magnéton de Bohr de l'électron, $\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m}$

35. Ce problème se résout naturellement dans le cadre de l'équation de Dirac.

Si le référentiel de l'électron est en rotation par rapport à l'observateur, Thomas montre que la variation temporelle totale du spin est alors donnée par,

$$\left. \frac{d\mathbf{S}}{dt} \right|_{\text{référentiel labo}} = \left. \frac{d\mathbf{S}}{dt} \right|_{\text{référentiel propre}} + \boldsymbol{\omega}_T \wedge \mathbf{S} \quad (\text{A.69})$$

où $\boldsymbol{\omega}_T$ est la vitesse angulaire de rotation de la precession de Thomas. Ce terme est la conséquence directe de l'existence d'une composante de l'accélération perpendiculaire à la vitesse de l'électron. On trouve,

$$\left. \frac{d\mathbf{S}}{dt} \right|_{\text{référentiel labo}} = \mathbf{M}_S \wedge \left(\mathbf{B} - \frac{m}{e} \boldsymbol{\omega}_T \right). \quad (\text{A.70})$$

On définit un champ magnétique effectif \mathbf{B}' tel que

$$\mathbf{B}' = \mathbf{B} - \frac{m}{e} \boldsymbol{\omega}_T. \quad (\text{A.71})$$

On montre que dans le cas d'un potentiel coulombien (cf. [10] (11.120)),

$$\boldsymbol{\omega}_T \simeq -\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU(\mathbf{r})}{dr} \mathbf{L}. \quad (\text{A.72})$$

On trouve enfin, en remplaçant \mathbf{B} par le champ magnétique effectif défini par les équations (A.71) et (A.72) dans la relation (A.66), l'expression finale du couplage spin-orbite,

$$\mathcal{W} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU(\mathbf{r})}{dr} \mathbf{L} \mathbf{S}. \quad (\text{A.73})$$

A.8 Méthode pseudo-spectrale de Gauss-Lobatto

De manière à ne pas alourdir la syntaxe, les notations utilisées dans cette section sont indépendantes de celles utilisées dans le reste du manuscrit. L'objectif de la méthode pseudo-spectrale de Gauss-Lobatto est de décomposer sur une base de fonctions la projection radiale d'une fonction d'onde³⁶. Il s'agit de discrétiser et de résoudre plus facilement la relation³⁷,

$$\hat{H}\phi(r) = \epsilon\phi(r) \quad (\text{A.74})$$

avec, $\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \hat{V}(r)$ où \hat{V} est un potentiel à symétrie sphérique (qui contient le terme de barrière centrifuge). Dans notre cas, la fonction $\phi(r)$ est décomposée sur la famille des polynômes de Legendre (P_n). Pour se faire, nous introduisons la fonction $x(r)$ pour qu'il y ait une bijection entre x et r avec $x \in [-1, 1]$ et $r \in [0, \infty[$. En effet, l'espace des polynômes de Legendre est défini sur $[-1, 1]$. On obtient la décomposition suivante,

$$\phi(r(x)) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n P_n(x) \quad (\text{A.75})$$

36. Dans le programme, les fonctions ϕ correspondent aux composantes radiales des projections des fonctions d'ondes sur la base des harmoniques sphériques conformément à l'équation (3.57).

37. Equation de Shrödinger en coordonnées sphérique, où la vraie fonction d'onde du système est égale à $r\phi(r)$.

où les c_n sont les coefficients issus de la projection de $\phi(x)$ sur la base des polynômes,

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} P_n(x)\phi(x)dx &= \sum_{m=1}^{\infty} c_m \int_{-1}^{+1} P_n(x)P_m(x)dx \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} c_m \delta_{mn} \\ &= c_n. \end{aligned} \quad (\text{A.76})$$

Pour calculer les coefficients c_n nous devons donc résoudre l'intégration de $P_n(x)\phi(x)$ sur l'espace $[-1, 1]$. De manière à optimiser ce calcul, nous introduisons la méthode de Gauss. En effet, on peut réduire cette intégration à la somme des termes $P_n(x_i)\phi(x_i)$ évalués aux points de collocation x_i correspondant aux $(N - 1)$ zéros de la dérivée première du polynome P_n . Ces termes sont pondérés de la manière suivante,

$$c_n \simeq \sum_{i=1}^n \varpi_i P_n(x_i)\phi(x_i) \quad (\text{A.77})$$

où n dans la programmation représente le nombre de points de la grille radiale.

Finalement,

$$\begin{aligned} \phi(x) &= \sum_{i=1}^n \sum_{n=1}^{\infty} \varpi_i P_n(x_i)P_n(x)\phi(x_i) \\ &= \sum_{i=1}^n g_i(x)\phi(x_i). \end{aligned} \quad (\text{A.78})$$

Notons que la fonction génératrice $g_i(x)$ et sa dérivée seconde $g_i''(x)$ possèdent les propriétés suivantes [48],

$$g_i(x_j) = \delta_{ij} \quad (\text{A.79})$$

$$g_i''(x_j) = -\frac{2}{(x_i - x_j)^2} \frac{P_n(x_j)}{P_n(x_i)} \quad (i \neq j) \quad (\text{A.80})$$

$$g_i''(x_j) = -\frac{n(n+1)}{3(1-x_i^2)} \quad (i = j). \quad (\text{A.81})$$

Nous devons maintenant réécrire l'équation (A.74) en fonction de la variable x . Ceci est aisé lorsque l'on considère que,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \phi(x) &= \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\frac{\partial r}{\partial x}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi(x) \\ &= \frac{\partial x}{\partial r} \left(-\frac{\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}}{\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2} + \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \phi(x) \\ &= \left(\frac{1}{r'^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{r''}{r'^3} \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi(x), \end{aligned} \quad (\text{A.82})$$

où r' et r'' sont respectivement les dérivées première et seconde de r par rapport à x . On obtient alors la nouvelle équation,

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{r''}{r'^3} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{V}(x) \right) \phi(x) = \epsilon \phi(x). \quad (\text{A.83})$$

Pour simplifier la résolution de cette équation, nous cherchons à symétriser le Hamiltonien, c'est-à-dire à supprimer la dérivée première en x . Mettons la fonction $\phi(x)$ sous la forme d'un produit de deux fonctions $A(x)$ et $B(x)$, la relation (A.83) devient,

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2r'^2} (A''B + 2A'B' + AB'') + \frac{r''}{2r'^3} (A'B + AB') + \hat{V}AB = \epsilon AB \\ \left(-\frac{A}{2r'^2}\right) B'' + \left(\frac{r''}{2r'^3}A - \frac{1}{r'^2}A'\right) B' + \left(\frac{r''}{2r'^3}A' - \frac{1}{2r'^2}A'' + \hat{V}A\right) B &= \epsilon AB. \end{aligned} \quad (\text{A.84})$$

Nous cherchons une fonction $A(x)$ qui nous permette d'éliminer le terme en B' . On montre que $A(x) = \sqrt{r'}$ est une fonction solution. Celle-ci nous donne,

$$\frac{A'}{A} = \frac{1}{2} \frac{r''}{r'} \quad \text{et} \quad \frac{A''}{A} = \frac{1}{2} \frac{r''r' - \frac{1}{2}r''^2}{r'^2}. \quad (\text{A.85})$$

Nous divisons à présent l'équation (A.84) par $A(x)$. En utilisant les expressions précédentes nous trouvons,

$$-\frac{B''}{2r'^2} + \left(-\frac{1}{4r'^4} \left[r''r' - \frac{3r''^2}{2}\right] + \hat{V}\right) B = \epsilon B. \quad (\text{A.86})$$

Enfin, pour simplifier cette dernière expression, nous opérons un changement de variable, en introduisant la fonction $u(x) = \frac{1}{\sqrt{r'(x)}}$. Ceci nous permet de réécrire l'équation (A.86) sous la forme,

$$\hat{\mathcal{H}}B(x) = \epsilon B(x). \quad (\text{A.87})$$

avec $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{u^4}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{u''u^3}{2} + \hat{V}$. Nous pouvons maintenant appliquer la méthode pseudo-spectrale en introduisant dans cette équation la fonction $B(x)$ traduite sous la forme (A.78). On trouve,

$$-\frac{u^4(x)}{2} \sum_{i=1}^n g_i''(x) B(x_i) + \left(\frac{u''(x)u^3(x)}{2} + \hat{V}(x)\right) \sum_{i=1}^n g_i(x) B(x_i) = \epsilon \sum_{i=1}^n g_i(x) B(x_i). \quad (\text{A.88})$$

Si l'on se place sur un point de collocation x_j , et en utilisant la relation (A.79), on a,

$$-\frac{u^4(x_j)}{2} \sum_{i=1}^n g_i''(x_j) B(x_i) + \left(\frac{u''(x_j)u^3(x_j)}{2} + \hat{V}(x_j)\right) B(x_j) = \epsilon B(x_j). \quad (\text{A.89})$$

Cette équation possède deux termes diagonaux en $B(x_i)$, mais la somme sur i n'est pas symétrique dans une permutation $i \leftrightarrow j$. Pour obtenir un terme diagonal, nous introduisons une nouvelle fonction $\psi(x)$ telle que $B(x) = u^2(x)P_n(x)\psi(x)$. Gardons à l'esprit que $g_i''(x_j) = f(x_i, x_j) \frac{P_n(x_j)}{P_n(x_i)}$, avec $f(x_i, x_j) = f(x_j, x_i)$ (cf. équations (A.80) et (A.81)). Finalement, on trouve l'expression symétrique,

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n u^2(x_j) f(x_i, x_j) u^2(x_i) \psi(x_i) + \left(\frac{u''(x_j)u^3(x_j)}{2} + \hat{V}(x_j)\right) \psi(x_j) = \epsilon \psi(x_j). \quad (\text{A.90})$$

l	A_1^l	A_2^l	A_3^l	A_4^l	A_5^l	A_6^l
0	1593.04	-1203.55	-365.129	-27.2986	-170.406	-79.7541
1	7089.03	19584.6	-26652.9	-370.401	-3227.17	-1487.57
2	-2366.05	-7776.20	10159.7	696.643	6228.85	2861.75
3	-129567.6	101012.7	28573.4	5033.17	13318.90	1894.70
l	B_1^l	B_2^l	B_3^l	B_4^l	B_5^l	B_6^l
1	-17.0647	-190.515	207.903	0.412592	9.21887	6.89118
2	-35848.9	33684.9	2164.71	963.391	1875.20	123.557

Table A.1: Constantes pour le pseudo-potentiel du Rhénium. La partie supérieure correspond aux valeurs du pseudo-potentiel sans couplage spin-orbite. La partie inférieure correspond au potentiel du couplage spin-orbite.

Nous avons au final, en utilisant la méthode pseudo-spectrale de Gauss-Lobatto, obtenu un Hamiltonien discret et qui peut être diagonalisé aisément par des routines numériques classiques. Par ailleurs, la fonction $x(r)$ permet de concentrer les points de la grille radiale dans les zones cruciales pour la description physique des systèmes étudiés - typiquement à la surface des nano-objets - et ainsi d'optimiser le nombre de points nécessaires et donc le temps de calcul. Nous avons utilisé la fonction $x(r)$ établie par Gervais *et col.* particulièrement bien adaptée pour les agrégats [48].

A.9 Pseudo-potentiel - calcul des coefficients

On calcul les deux termes du membre de droite de l'équation (A.93) comme suit. Pour la partie radiale, on a,

$$\hat{V}_{core}(r) = -\frac{Z_v}{r} \left[c_1^{core} \operatorname{erf} \left(r \sqrt{\alpha_1^{core}} \right) + c_2^{core} \operatorname{erf} \left(r \sqrt{\alpha_2^{core}} \right) \right], \quad (\text{A.91})$$

où Z_v est la charge des électrons de valence (i.e. $Z_v = 7$ correspondant aux électrons des orbitales $5d^2 6s^2$ du Rhénium) et $\operatorname{erf}(x)$ la fonction d'erreur. Les coefficients sont fournis dans la référence [61]. On trouve pour le Rhénium $c_1^{core} = 3.5075$, $c_2^{core} = -2.5075$, $\alpha_1^{core} = 2.44$ et $\alpha_2^{core} = 0.98$.

Pour la partie dépendante du moment angulaire orbital, on a,

$$\Delta \hat{V}_l(r) = \sum_{i=1}^3 \left(A_i^l + r^2 A_{i+3}^l \right) e^{-\alpha_i^l r^2}. \quad (\text{A.92})$$

De la même manière, le potentiel de couplage spin-orbite se met sous la forme,

$$\hat{V}_l^{so}(r) = \sum_{i=1}^3 \left(B_i^l + r^2 B_{i+3}^l \right) e^{-\alpha_i^l r^2}. \quad (\text{A.93})$$

Pour chaque moment angulaire orbital l , il y a un ensemble de 6 constantes A_i^l et B_i^l ainsi que 3 constantes α_i^l . Les α_i^l sont directement fournis tandis qu'une procédure doit être réalisée pour obtenir les A_i^l et les B_i^l . Au terme de ce calcul, (cf. [61]) on trouve les valeurs du tableau A.1.

A.10 Equations pour le calcul des éléments de matrice angulaire d'une transition dipolaire

On considère trois moments angulaires l_i avec leurs projections m_i , $i = \{1, 2, 3\}$.

$$\int Y_{l_1}^{m_1} Y_{l_2}^{m_2} Y_{l_3}^{m_3} d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.94})$$

$$\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_3 m_3 \rangle = (-1)^{l_1 - l_2 + m_3} \sqrt{2l_3 + 1} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.95})$$

$$\langle l m l - m | 00 \rangle = \frac{(-1)^{l-m}}{\sqrt{2l+1}} \quad (\text{A.96})$$

A.11 Collisions électron-électron en TDDFT

A.11.1 Les approches précédentes

Des tentatives ont déjà été proposées et utilisées pour prendre en compte les collisions électron-électron e-e. Nous pouvons évoquer les travaux de Suraud *et col.* à Toulouse [176, 186, 191] ainsi que ceux d'Echenique *et col.* à San Sebastian [178, 179], les travaux de Vignale et Ullrich de l'université du Missouri et ceux de Tokatly de Moscou qui proposent de prendre en compte des corrélations dynamiques en allant au-delà de l'approximation adiabatique pour le traitement de l'échange-corrélation qui est communément utilisé [180, 181, 188–190]. On peut aussi citer le travail de Elyutin *et col.* [177]. Ce dernier travail est basé sur l'idée du billard de Bohr. Le système étudié est composé de deux particules modélisées par deux disques. Ceux-ci possèdent un moment angulaire et linéaire qu'ils peuvent s'échanger par collision, le système possède donc quatre degrés de liberté. Les deux disques évoluent dans un puits cylindrique à deux dimensions de hauteur de bord finie (billard). Malheureusement, d'une part ce modèle est basé sur une description purement classique et d'autre part, la probabilité de collision est calculée dans le cadre du modèle simple d'un gaz de sphères dures.

Suraud *et col.* utilisent l'équation *Vlasov - Ühling - Uhlenbeck* où la dynamique est traitée classiquement. Dans le cadre de l'approximation Markovien et tenant compte du principe de Pauli, un terme de corrélation dynamique quantique est inclu sous forme d'un noyau de collision dans l'équation de Vlasov. Ce modèle semi-classique est surtout valide pour les fortes excitations. Appliqué à des agrégats de Sodium il nous fournit des informations intéressantes : Tout d'abord, le temps de collision e-e τ_{e-e} caractéristique est compris dans une fourchette allant de 3 à 50 fs. De plus, l'effet des collisions qui est absent pour de faibles excitations, devient non négligeable pour des températures électroniques supérieures à 2000 K. Ce qui correspond environ aux températures qui sont atteintes lors de la désaimantation ultrarapide. Les auteurs estiment aussi que la taille des agrégats influe sur l'importance des collisions. Plus la

taille étant petite, plus celles-ci sont importantes [176]. Notons que cette approche ne prend pas en compte la conservation du moment angulaire.

Echenique *et col.* proposent un temps de collision inélastique calculé avec la règle d'or de Fermi appliquée à des *ondes planes*. Ils utilisent un potentiel d'interaction écranté dynamique $\mathcal{W}_{\mathbf{p},\omega}$ défini pour un ensemble de valeurs possibles du transfert de moment \mathbf{p} entre deux électrons. Le schéma de principe est celui de la figure A.8 : un électron excité d'énergie supérieure à l'énergie de Fermi est diffusé par un électron de la mer de Fermi. La probabilité de collision est obtenue par l'intégration sur toutes les valeurs possibles de \mathbf{p} . Le potentiel d'écrantage est obtenu grâce à la fonction diélectrique du milieu tel que,

$$\mathcal{W}_{\mathbf{p},\omega} = \epsilon_{\mathbf{p},\omega}^{-1} v_{\mathbf{p}}, \quad (\text{A.97})$$

où $v_{\mathbf{p}}$ est la transformée de Fourier du potentiel coulombien. La fonction diélectrique est calculée dans le cadre RPA. Notons que leurs équations prennent en compte explicitement la conservation du moment linéaire mais pas celle du moment angulaire des électrons. Leur approche est lié à la théorie de la réponse linéaire et s'applique à des électrons faiblement excités dont l'énergie doit être proche de l'énergie de Fermi. Leur calculs ont été réalisés dans le cadre de la matière infinie. Ils obtiennent dans le cas de l'Aluminium massif des temps de collision τ_{e-e} de l'ordre de 60 fs pour des températures d'environ 10^4 K et 10 fs pour des températures d'environ 2×10^4 K [178].

Vignale *et col.* ont tout d'abord montré que l'on pouvait résoudre le problème de non localité inhérent au traitement du terme d'échange-corrélation dans les équations TDDFT par un changement de variable. Ils proposent d'utiliser le potentiel vecteur d'échange-corrélation en lieu et place de son homologue scalaire. Ils ont en fait dans un premier temps appliqué cette idée dans le cadre de la réponse linéaire (TDLDA) en montrant que si on utilise, comme variable, le courant de densité \mathbf{j} à la place de la densité n , on peut obtenir dans le cadre d'une théorie de la réponse linéaire locale une approximation pour le potentiel vecteur d'échange-corrélation. C'est la naissance de la *Current-TDDFT* [180]. Dans une publication postérieure, Vignale *et col.* montrent que ce changement de variable permet une autre interprétation des équations qu'ils ont obtenues : celle d'un fluide électronique possédant une viscoélasticité [188]. C'est ainsi qu'il a été montré que l'effet de mémoire pour le potentiel vecteur d'échange-corrélation engendrait décohérence et relaxation : un système isolé tend à se relaxer depuis un état initial hors-équilibre vers un équilibre final dont l'entropie est plus grande. Par exemple, dans le cas d'un film mince, un transfert d'énergie intervient depuis le mouvement collectif des charges dans le sens du confinement vers un état de faible excitation du gaz électronique bidimensionnel [181]. Une approche alternative a été réalisé par Tokatly où les contraintes locales du fluide électronique sont reformulées en terme de déformations dynamiques des éléments du liquide à N -corps. Le principe est directement issue de l'hydrodynamique classique et formulée en terme de Lagrangien et appelée *Lagrangian-TDDFT* [189]. Enfin, une étude récente a été réalisée pour comparer les deux approches dans le cas de systèmes à deux deux di-

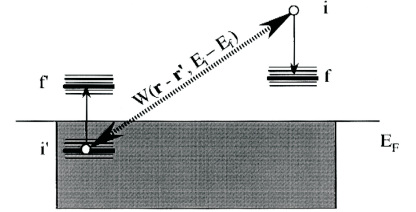


Figure A.8: Diffusion d'un électron excité avec la mer de Fermi. L'électron excité est diffusé depuis un état initial excité i d'énergie E_i vers un état final f d'énergie E_f en interagissant avec un électron de la mer de Fermi de puis un état initial i' d'énergie E'_i vers un état final f' d'énergie E'_f à travers un potentiel écranté $\mathcal{W}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', E_i - E_f)$. E_f est l'énergie de Fermi.

mensions. Les auteurs montrent clairement le rôle crucial des effets non adiabatiques, notamment dans le cas de la dynamique non-linéaire. Ils concluent cependant que la question de ces effets dans le cas de petits systèmes (atomes, molécules, ...) est une question qui reste ouverte [190].

A.11.2 Notre approche

Notre objectif est d'obtenir un formalisme général qui nous permette d'insérer les collisions électroniques dans le cadre de la TDDFT. Nous avons abordé le problème avec l'image classique des collisions, telle que le montre la figure A.9, c'est-à-dire en assimilant une collision à un transfert de moment linéaire (ou impulsion) d'un électron à l'autre. Pour ce faire, nous considérerons un système décrit par des électrons évoluant dans un potentiel \hat{V} et ayant pour fonctions d'onde $\psi_i(\mathbf{r})$, $i \in [1..N]$, N étant le nombre d'électrons. Le Hamiltonien du système est simplement $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}$, où \hat{T} est l'opérateur d'énergie cinétique et \hat{V} l'opérateur d'énergie potentielle. Dans la suite, nous négligeons les collisions impliquant plus de deux particules - hypothèse d'un système suffisamment dilué - et nous nous plaçons dans la matière infinie. De plus, nous faisons l'hypothèse du chaos moléculaire, c'est à dire que nous supposons que le système ne conserve pas la *mémoire* de son état précédent la collision. C'est l'approximation Markovienne.

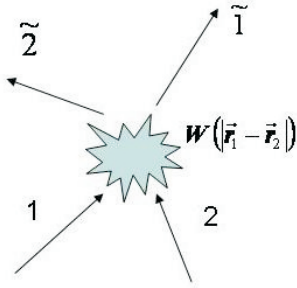


Figure A.9: Vision schématique d'une collision à deux corps.

Nous allons développer la théorie en trois parties. La première porte sur le transfert d'impulsion \mathbf{p} depuis un électron $|\psi_1\rangle$ vers un électron $|\psi_2\rangle$. Ce transfert est calculé grâce aux lois de conservation. Dans la seconde partie nous cherchons à déterminer la probabilité pour que deux électrons rentrent en collisions. Ensuite nous indiquons comment vérifier le respect du blocage de Pauli. Pour finir, nous proposons un algorithme à suivre afin de mettre en oeuvre des collisions en TDDFT.

Remarque :

Les collisions ont déjà été maintes fois traitées en de physique quantique [23]. Traditionnellement, dans le cadre d'une théorie de la diffusion, on introduit une section efficace différentielle. Les lois de conservations sont alors insuffisantes à déterminer l'ensemble des inconnues du processus. Cela vient directement du fait que la théorie de la diffusion a été développée pour des ondes planes où l'introduction d'un paramètre d'impact permet de palier à cet inconvénient. Dans notre approche, le paramètre d'impact n'est pas nécessaire. En effet, nous connaissons les fonctions d'onde de chaque particule avant collision. En utilisant les fonctions d'onde Kohn-Sham, dont le carré est intégrable, nous pouvons définir l'équivalent quantique du paramètre d'impact classique.

A.11.3 Les Lois de conservation et le transfert d'impulsion

Considérons deux électrons 1 et 2 d'énergies et d'impulsions ϵ_1, \mathbf{k}_1 et ϵ_2, \mathbf{k}_2 respectivement. Il s'agit d'une image naïve, exacte seulement dans le cas d'électrons libres décrit par des ondes planes, c'est à dire lorsque l'on peut attribuer de manière univoque une impulsion à une fonction d'onde. Supposons qu'ils entrent en collision et que l'électron 2 cède une quantité de moment linéaire $\mathbf{p} = p_x \mathbf{x} + p_y \mathbf{y} + p_z \mathbf{z}$ à l'électron 1 où $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ sont les vecteurs unitaires du référentiel orthonormé. La représentation de l'*avant* et de l'*après* collision est donc la suivante,

$$\left\{ \psi_1^{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}), \epsilon_1 ; \psi_2^{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}), \epsilon_2 \right\} \Rightarrow \left\{ \tilde{\psi}_1^{\mathbf{k}_1 + \mathbf{p}}(\mathbf{r}), \tilde{\epsilon}_1 ; \tilde{\psi}_2^{\mathbf{k}_2 - \mathbf{p}}(\mathbf{r}), \tilde{\epsilon}_2 \right\}, \quad (\text{A.98})$$

où les fonctions ψ sont dans notre cas sont des fonctions Kohn-Sham. Dans le cas général, lorsque la fonction d'onde d'un électron peut se mettre sous la forme,

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3 k \psi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (\text{A.99})$$

on montre que l'augmentation d'une valeur \mathbf{p} de l'impulsion est associé à un changement de phase,

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\mathbf{r}) &= \int d^3 k \psi(\mathbf{k} - \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \\ &= \int d^3 k \psi(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{p})\mathbf{r}} \\ &= \psi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (\text{A.100})$$

La collision entre les deux électrons 1 et 2 se traduit donc par,

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_1(\mathbf{r}) &= \psi_1(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \\ \tilde{\psi}_2(\mathbf{r}) &= \psi_2(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (\text{A.101})$$

Pratiquement cela signifie deux choses. Tout d'abord les collisions e-e sont incluses dans notre formalisme de manière intantannée. Ensuite, et c'est un point capital pour les théories TDDFT, la densité électronique définie par l'équation (1.2) n'est pas modifiée.

A.11.3.1 Conservation de l'impulsion

La loi de conservation de l'impulsion est respectée *a priori* puisque l'on impose que la somme des impulsions après collision $(\mathbf{k}_1 + \mathbf{p}) + (\mathbf{k}_2 - \mathbf{p})$ soit égale à la somme des impulsions avant collision $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$. D'ailleurs il est aisé de montrer que l'on a bien,

$$\sum_i \left[\langle \tilde{\psi}_i | \hat{\mathbf{p}} | \tilde{\psi}_i \rangle - \langle \psi_i | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i \rangle \right] = 0 \quad (\text{A.102})$$

avec $i = \{1, 2\}$, et $\hat{\mathbf{p}}$ est l'opérateur impulsion tel que $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$.

A.11.3.2 Conservation de l'énergie

La loi de conservation de l'énergie s'écrit dans notre cas de la manière suivante,

$$\sum_i \left[\langle \tilde{\psi}_i | \hat{T} + \hat{V} | \tilde{\psi}_i \rangle - \langle \psi_i | \hat{T} + \hat{V} | \psi_i \rangle \right] = 0. \quad (\text{A.103})$$

Comme la variation d'impulsion \mathbf{p} agit uniquement sur la phase, nous avons

$$\langle \psi_i | \hat{V} | \psi_i \rangle = \langle \tilde{\psi}_i | \hat{V} | \tilde{\psi}_i \rangle \equiv V_i. \quad (\text{A.104})$$

Ainsi, la loi de conservation de l'énergie totale se réduit à celle de l'énergie cinétique. Calculons l'énergie cinétique pour l'électron 1 avant collision,

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \hat{T} | \psi_1 \rangle &= -\frac{1}{2} \int d^3r \psi_1^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_1(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3r \int d^3k' \int d^3k \psi_1(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_1(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \\ &= \int d^3k' \int d^3k \frac{\mathbf{k}'^2}{2} \psi_1(\mathbf{k}) \psi_1(\mathbf{k}') \int d^3r e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \\ &= \int d^3k \frac{\mathbf{k}^2}{2} |\psi_1(\mathbf{k})|^2. \end{aligned} \quad (\text{A.105})$$

Finalement, la loi de conservation de l'énergie peut s'écrire,

$$\begin{aligned} &\int d^3k |\tilde{\psi}_1(\mathbf{k})|^2 \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{p})^2}{2} + \int d^3k |\tilde{\psi}_2(\mathbf{k})|^2 \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{p})^2}{2} \\ &- \int d^3k |\psi_1(\mathbf{k})|^2 \frac{\mathbf{k}^2}{2} - \int d^3k |\psi_2(\mathbf{k})|^2 \frac{\mathbf{k}^2}{2} = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.106})$$

Enfin, on peut réduire cette dernière équation à,

$$p^2 = \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha} \quad (\text{A.107})$$

où le vecteur $\boldsymbol{\alpha}$ est connu et se calcul suivant l'expression

$$\boldsymbol{\alpha} = \int d^3k \mathbf{k} [\rho_2(\mathbf{k}) - \rho_1(\mathbf{k})]. \quad (\text{A.108})$$

On a obtenu une équation facile d'emploi, c'est à dire qui n'est pas transcendante et peut donc être calculée aisément à chaque pas de temps dans le cadre d'une théorie TDDFT.

A.11.3.3 Conservation de la projection du moment angulaire orbital

Remarque

Nous avons considéré que la projection du moment angulaire orbital était un bon nombre quantique, autrement dit nous sommes revenus dans le cadre habituel d'une description sans couplage spin-orbite. Il va sans dire que lorsque l'on voudra étudier l'impact des collisions e-e associées au couplage spin-orbite, une nouvelle étude devra être faite en calculant la conservation de la projection du moment angulaire total dont l'opérateur est \hat{j}_z .

La loi de conservation de la projection du moment angulaire orbital est,

$$\sum_i \left[\langle \tilde{\psi}_i | \hat{l}_z | \tilde{\psi}_i \rangle - \langle \psi_i | \hat{l}_z | \psi_i \rangle \right] = 0 \quad (\text{A.109})$$

Or, en décomposant le vecteur position sur les axes du repère tel que $\mathbf{r} = x\mathbf{x} + y\mathbf{y} + z\mathbf{z}$, on montre que,

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \hat{l}_z e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} &= r\hbar \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left[Y_1^{-1}(\hat{r}) (-ip_x + p_y) - Y_1^1(\hat{r}) (ip_x + p_y) \right] \\ &= \hbar (xp_y - yp_x) \end{aligned} \quad (\text{A.110})$$

Ce qui nous permet de réduire l'équation (A.109) à,

$$p_x = p_y \beta \quad (\text{A.111})$$

où β est un scalaire connu qui nous permet ainsi d'établir une relation entre les composantes x et y du transfert d'impulsion \mathbf{p} . Il se calcul suivant l'équation,

$$\beta = \frac{\int d^3r x [\rho_1(\mathbf{r}) - \rho_2(\mathbf{r})]}{\int d^3r y [\rho_1(\mathbf{r}) - \rho_2(\mathbf{r})]}. \quad (\text{A.112})$$

A.11.3.4 Conservation de l^2

La loi de conservation du moment angulaire orbital s'écrit,

$$\sum_i \left[\langle \tilde{\psi}_i | \hat{l}^2 | \tilde{\psi}_i \rangle - \langle \psi_i | \hat{l}^2 | \psi_i \rangle \right] = 0. \quad (\text{A.113})$$

Cette équation peut être simplifiée en considérant la décomposition suivante,

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2, \quad (\text{A.114})$$

Calculons tout d'abord, l'élément de matrice $\langle \tilde{\psi}_1 | \hat{l}_z^2 | \tilde{\psi}_1 \rangle$,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi}_1 | \hat{l}_z^2 | \tilde{\psi}_1 \rangle &= \langle \psi_1 | \hat{l}_z^2 | \psi_1 \rangle \\ &+ \underbrace{\int d^3r \rho_1(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \hat{l}_z^2 e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}}_{= A} \\ &+ 2 \underbrace{\int d^3r \psi_1^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \hat{l}_z \psi_1(\mathbf{r}) \hat{l}_z e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}}_{= B}. \end{aligned} \quad (\text{A.115})$$

On trouve pour le deuxième terme du membre de droite,

$$A = \int d^3r \rho_1(\mathbf{r}) \left[i(xp_x + yp_y) + (xp_y - yp_x)^2 \right]. \quad (\text{A.116})$$

Après une intégration par partie, on obtient pour le troisième terme du membre de droite,

$$B = -i \int d^3r \rho_1(\mathbf{r}) (xp_x + yp_y), \quad (\text{A.117})$$

d'où,

$$\begin{aligned} &\langle \tilde{\psi}_1 | \hat{l}_z^2 | \tilde{\psi}_1 \rangle - \langle \psi_1 | \hat{l}_z^2 | \psi_1 \rangle \\ &= \int d^3r \rho_1(\mathbf{r}) \left[(xp_y - yp_x)^2 - i(xp_x + yp_y) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.118})$$

Finalement, on trouve,

$$\begin{aligned} & \langle \tilde{\psi}_1 | \hat{l}^2 | \tilde{\psi}_1 \rangle - \langle \psi_1 | \hat{l}^2 | \psi_1 \rangle \\ &= \int d^3r \rho_1(\mathbf{r}) [(\mathbf{r} \wedge \mathbf{p})^2 - 2i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}]. \end{aligned} \quad (\text{A.119})$$

Il est intéressant de noter qu'une observable telle que celle liée au moment angulaire orbital a une valeur complexe. On remarque que pour une impulsion transférée nulle, le terme imaginaire disparaît. En réalité, on ne peut pas, au moment de la collision, considérer les électrons séparément pour calculer des observables. On retrouve en effet une valeur réelle lorsque l'on considère l'ensemble des deux électrons qui entrent en collision. La loi de conservation peut finalement se mettre sous la forme,

$$\int d^3r \rho_t(\mathbf{r}) (\mathbf{r} \wedge \mathbf{p})^2 = 0 \quad (\text{A.120})$$

avec $\rho_t(\mathbf{r}) = |\Psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\Psi_2(\mathbf{r})|^2$. Cette équation est la moins pratique à manipuler des trois conditions que nous obtenons. En effet, les inconnues (p_x , p_y et p_z) se trouvent dans l'intégrale. Supposons donc qu'il n'y ai plus qu'une seule inconnue à déterminer. Ceci nous oblige, et ce à chaque pas de temps, à calculer l'intégrale (A.120) en faisant varier cette inconnue restante jusqu'à obtenir une valeur nulle.

A.11.4 Calcul de la probabilité de collision

Considérons un état initial, $\langle \mathbf{r} | 12 \rangle = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$, et un état anti-symétrique final $\langle \mathbf{r} | \tilde{1}\tilde{2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{\psi}_1(\mathbf{r}_1)\tilde{\psi}_2(\mathbf{r}_2) - \tilde{\psi}_1(\mathbf{r}_2)\tilde{\psi}_2(\mathbf{r}_1))$. Soit un potentiel coulombien écranté, que nous appelons $\hat{\mathcal{W}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. En utilisant la règle d'or de Fermi (ici en unités S.I.),

$$P_F = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \tilde{1}\tilde{2} | \hat{\mathcal{W}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) | 12 \rangle \right|^2 \delta_{\tilde{\epsilon}_1 + \tilde{\epsilon}_2 - \epsilon_1 - \epsilon_2}, \quad (\text{A.121})$$

nous pouvons calculer la probabilité P_{12} d'avoir une collision entre l'électron 1 et l'électron 2. Ainsi, on trouve

$$P_{12} = \pi |D + A|^2. \quad (\text{A.122})$$

où D représente le terme direct et A le terme antisymétrique.

A.11.4.1 Calcul du terme direct D

Soit à évaluer,

$$D = \int d^3r_1 d^3r_2 \tilde{\psi}_1^*(\mathbf{r}_1)\tilde{\psi}_2^*(\mathbf{r}_2)\hat{\mathcal{W}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2). \quad (\text{A.123})$$

Si nous utilisons la transformée de Fourier du potentiel,

$$\hat{\mathcal{W}}(\mathbf{k}) = \int d^3r \hat{\mathcal{W}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.124})$$

il vient,

$$D = \int d^3k \mathcal{W}(\mathbf{k}) \int d^3r_1 \rho_1(\mathbf{r}_1) e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_1} \int d^3r_2 \rho_2(\mathbf{r}_2) e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_2}. \quad (\text{A.125})$$

En posant, $\mathbf{u} = \mathbf{k} - \mathbf{p}$ on obtient,

$$D = \int d^3u \rho_1(\mathbf{u})\rho_2(-\mathbf{u})\mathcal{W}(\mathbf{u} + \mathbf{p}). \quad (\text{A.126})$$

Si pour le potentiel d'écrantage nous utilisons un potentiel de Yukawa, c'est-à-dire [35],

$$\mathcal{W}(\mathbf{k}) = \frac{C}{a^2 + k^2} \quad (\text{A.127})$$

où C est une constante, et $a = \frac{1}{\lambda}$ avec λ la longueur d'écrantage, nous obtenons finalement,

$$D = C \int d^3u \frac{\rho_1(\mathbf{u})\rho_2(-\mathbf{u})}{a^2 + (\mathbf{u} + \mathbf{p})^2}. \quad (\text{A.128})$$

A.11.4.2 Calcul du terme anti-symétrique A

Soit à évaluer,

$$A = \int d^3r_1 d^3r_2 \tilde{\psi}_1^*(\mathbf{r}_2)\tilde{\psi}_2^*(\mathbf{r}_1)\mathcal{W}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2). \quad (\text{A.129})$$

De la même manière que précédemment pour le terme direct D , nous obtenons,

$$A = \int d^3k |h(\mathbf{k} + \mathbf{p})|^2 \mathcal{W}(\mathbf{k}), \quad (\text{A.130})$$

avec

$$h(\mathbf{k}) = \int d^3r \psi_2^*(\mathbf{r})\psi_1(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{A.131})$$

A.11.4.3 Probabilité P_{12}

Finalement, on trouve la probabilité par unité de temps pour que les électrons 1 et 2 entrent en collision,

$$P_{12} = \pi \int d^3k \mathcal{W}(\mathbf{k}) \left[\rho_1(\mathbf{k} - \mathbf{p})\rho_2(\mathbf{p} - \mathbf{k}) - |h(\mathbf{p} + \mathbf{k})|^2 \right]. \quad (\text{A.132})$$

A.11.5 Le blocage de Pauli

Le blocage de Pauli pour des fermions consiste à ne pas peupler de plus d'une particule les états propres du potentiel effectif du système. Ce principe doit être respecté à chaque étape de la procédure. Afin de traiter parfaitement le problème, nous devrions calculer les états propres du nouveau potentiel obtenu à chaque pas de temps. cependant, de manière à éviter une procédure trop lourde en temps de calcul nous suggérons de réaliser la vérification du blocage de Pauli uniquement à des temps de référence.

Supposons que notre système physique soit défini au temps $t = 0$ par la donnée d'un ensemble de n_{ST} états $|\phi_i\rangle$ qui sont soit occupés $\langle\phi_i|\phi_i\rangle = 1$ soit vides $\langle\phi_i|\phi_i\rangle = 0$,

$$|\psi_1\rangle \longrightarrow \langle\psi_1|\psi_1\rangle = \{0, 1\}$$

(A.134)

$$|\psi_2\rangle \longrightarrow \langle\psi_2|\psi_2\rangle = \{0, 1\}$$

...

$$|\psi_{n_{ST}}\rangle \longrightarrow \langle\psi_{n_{ST}}|\psi_{n_{ST}}\rangle = \{0, 1\}. \quad (\text{A.135})$$

Au temps $t > 0$, nous activons les processus collisionnels. On obtient alors l'ensemble des nouveaux états $\tilde{\psi}_i$, $i \in [1..N]$ pour les N électrons. Ces N états, bien que normés³⁸, ne sont plus *à priori* des états propres du potentiel effectif du système. Aussi, pour respecter le principe de Pauli, il nous faut vérifier les n_{ST} conditions (A.135) qui s'écrivent alors,

$$q_1 = \langle\psi_1| \left[\sum_{j=1}^N |\tilde{\psi}_j\rangle \right] \leq 1$$

$$q_2 = \langle\psi_2| \left[\sum_{j=1}^N |\tilde{\psi}_j\rangle \right] \leq 1$$

...

$$q_{n_{ST}} = \langle\psi_{n_{ST}}| \left[\sum_{j=1}^N |\tilde{\psi}_j\rangle \right] \leq 1. \quad (\text{A.136})$$

Enfin, la dernière condition,

$$\sum_{i=1}^{n_{ST}} q_i = N \quad (\text{A.137})$$

A.11.6 Algorithme

Supposons un ensemble de N électrons. Nous proposons d'opérer de la manière suivante,

★ étape 1

Calculer les $\frac{N(N-1)}{2}$ impulsions \mathbf{p}_{ij} qu'il est possible de transférer depuis un électron i vers un électron j . Chaque composante de l'impulsion est calculée à partir des trois conditions (A.107), (A.111) et (A.120) issues des lois de conservations. Seules les fonctions d'onde de chaque électron sont nécessaires au calcul.

★ étape 2

Etablir pour chaque impulsion \mathbf{p}_{ij} la probabilité par unité de temps P_{ij} pour que la collision se produise en utilisant l'équation (A.132). Les fonctions d'onde des électrons i et j ainsi que l'impulsion transférée \mathbf{p}_{ij} sont nécessaires au calcul.

★ étape 3

Vérifier que l'on a $P_{ij} \leq 1, \forall i, j$.

38. On rappelle que le transfert d'impulsion d'un électron à un autre n'affecte que la phase (A.100) et donc laisse la norme des fonctions d'onde inchangées.

★ étape 4 Les probabilités P_{ij} sont classés par ordre décroissant, c'est-à-dire de la plus grande P_{max} , correspondant aux électrons i_{max} et j_{max} , à la plus petite.

★ étape 5 On tire aléatoirement un nombre δ entre 0 et 1. Si $\delta < P_{max}$ la collision entre i_{max} et j_{max} se produit. Si $\delta > P_{max}$, il n'y a pas de collisions. On continue ensuite la procédure pour toutes les autres probabilités en excluant les électrons qui sont déjà entré en collision.

★ étape 6 On vérifie que le principe de Pauli est conservé grâce aux conditions (A.136) et (A.137).

★ étape 7 On continue l'évolution temporelle $t \rightarrow t + dt$.

Finite Temperature Magnetism of Metallic Nanoparticles

E. Maurat and P. -A. Hervieux

*Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg,
23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2, France*

(Dated: June 25, 2008)

Abstract

Thermal magnetic properties of open-shell metallic nanoparticles of elements which are not magnetic in the bulk are studied within the framework of the Local Spin Density Approximation (LSDA) at finite temperature. As for bulk ferromagnetic materials, these nanosized objects undergo a second -order critical phenomenon at a temperature which strongly depends on electron correlations and the size of the nanoparticle. The magnetic susceptibility is found to obey the Curie-Weiss law which is in agreement with recent experimental measurements performed on mass-selected platinum clusters.

I. INTRODUCTION

Metallic nanoparticles are interesting condensed matter systems from the point of view of fundamental physics, as well as for practical applications. In particular, these finite systems are particularly appealing for instance as catalysts, as efficient scattering species in bioimaging, or as elementary magnetic recording units which could find applications in information storage and spintronics.

Enhancement of magnetism in nanoparticles of elements that are ferromagnetic as bulk solids such as cobalt or nickel has been lengthily discussed in many theoretical and experimental works and demonstrated through Stern-Gerlach experiments [1]. However, magnetism in nanoparticles of nonmagnetic elements such as simple and noble metals is still not well understood. Recently, magnetization measurements of small, mass-selected platinum clusters embedded in zeolite matrix have been reported and confirmed the high spin polarization of these species [2]. Moreover, it has been shown theoretically that silver atoms become magnetic when grouped into specific size of clusters [3]. In this work [3], first-principles calculations on small silver clusters have been carried out and demonstrate that these species exhibit magnetic behavior which is not present in bulk silver. Finally, it has been also shown experimentally that gold nanoparticles covered with thiol are ferromagnetic at room temperature [4].

In another context, room temperature ferromagnetism in nanoparticles of nonmagnetic metal oxides [5] and superconducting materials [6] has been observed. Let us also mention the recent discovery of magnetism in nanoislands of graphene [7] (which is also a nonmagnetic material in the bulk) which seems to be due, according to the authors, to the degeneracies of the cluster's electronic spectrum coming from the edge atoms (*i.e.* from the finite-size of the system). Finally, during the completion of this manuscript we became aware of the theoretical work by E. Nielsen and R. Bhatt [8] who found that nonmagnetic n -doped nanoscaled semiconductors at low dopant concentrations may exhibit important ferromagnetism if a small concentration of excess electrons is introduced.

While the origin of ferromagnetism in these nanoobjects is still under debates it is clear that their surface must play a crucial role. Therefore, the ability to tailor the magnetic properties of nonmagnetic materials by simply reducing the lengthscale of certain critical dimensions constitutes a promising field of investigation.

One of the most familiar aspects of magnetism is the ferromagnetic-paramagnetic phase transition which occurs at the Curie temperature. For nonmetallic ferromagnetic materials, this phenomenon is well understood [9]. For metallic ferromagnets the problem is by far more complex [10]. This is due in particular to the presence of localized and itinerant electrons. A natural question arise: what is the situation for a finite system such as a metallic nanoparticle ? Do they undergo a critical phenomenon similarly to the case of bulk ferromagnetics ? At which temperature ? In this work, we investigate this fundamental issue.

For simple metal nanoparticles, the magnetism is caused exclusively by *finite size effects* and by the exchange-correlation interaction between valence electrons. This exchange interaction originates from the Pauli exclusion principle and favors spin polarization [13]. The Coulomb repulsion among the electrons is minimized when the spins in the electron open-shell of the nanoparticle are aligned. This constitutes the well known Hund's rule of atomic physics [9]. Small and medium size metallic nanoparticles may be viewed as "superatoms" having similar properties with respect to those of individual atoms [2].

In this work, we focus on the description of magnetic properties of metallic nanoparticles at relatively high electron temperature T (typically more than 500 K) whereas the ion temperature is supposed to be much smaller [14, 15]. Such out-of-equilibrium situation can be easily induced in metals [16] and metallic nanoparticles [14, 15] using ultrashort optical pulses. The time evolution $T(t)$ can be described with a two temperature model in which the electrons are coupled to the lattice via an effective electron-phonon interaction [17]. It is worth mentioning that in this work we are investigating the magnetism of *individual* open-shell simple metal nanoparticles and not the one resulting from a collection of interacting magnetized clusters.

Spin density functional theory, and in particular the local spin density approximation (LSDA), plays an important role in the theory of itinerant magnetism in metals. This theory was also applied successfully to atoms, molecules, clusters, surfaces and solids with non-zero spin and thus non-zero magnetization. An exhaustive description of the results obtained in these cases can be found in Lundqvist and March [18]. The generalization of this approach to finite temperature ensembles has been performed by N. D. Mermin [19]. The results presented in this work have been obtained within this theoretical framework. Non-collinear and orbital magnetism are not considered.

The paper is organized as follows. In the next section the theoretical models are described. In section III the results are presented and discussed. Finally, the paper is ended with concluding remarks. In the following, atomic units ($\hbar = e = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$) are used unless otherwise specified and k_B is the Boltzmann's constant. $a_B = 0.529 \text{ \AA}$ is the Bohr radius and $\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m}$ the Bohr magneton.

II. THEORETICAL MODELS

A. LSDA at finite temperature

The metallic nanoparticles are described in the spherical background jellium model, which is known to be a very good approximation for simple metal nanoparticles. This model consists in replacing the real ionic core potential by the potential of a constant positive background corresponding to a uniformly distributed charge density $\rho_I = en_I$ [20]. For a nanoparticle of radius $R = r_s N^{1/3}$ having A singly-charged ionic cores and N valence electrons, the electrostatic potential energy is given by

$$V_{\text{jel}}(\vec{r}) = -e \int \frac{\rho_I(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1)$$

with

$$n_I(\vec{r}') = \begin{cases} \left(\frac{A}{V_0}\right) = \frac{3A}{4\pi r_s^3} & \text{for } r' \leq R \\ 0 & \text{for } r' > R \end{cases}. \quad (2)$$

The electron system is assumed to be at a thermal equilibrium with a temperature, T . In the Kohn-Sham formulation of the density functional theory at finite-temperature within the grand-canonical ensemble [18, 19, 21–24], the ground-state electron density $n(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) + n^-(\vec{r})$ of an $N = N^+ + N^-$ -electron system is written, in terms of single-particle orbitals and energies φ_i^σ and ε_i^σ , as

$$n^\sigma(\vec{r}) = \sum_i f_i^\sigma n_i^\sigma(\vec{r}) = \sum_i f_i^\sigma |\varphi_i^\sigma(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

where $f_i^\sigma = [1 + \exp\{(\varepsilon_i^\sigma - \mu)/k_B T\}]^{-1}$ are the Fermi occupation numbers ($0 \leq f_i^\sigma \leq 1$), μ the chemical potential and $\sigma = +$ (spin \uparrow) or $-$ (spin \downarrow). These orbitals and energies obey the Schrödinger equation

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}^\sigma(\vec{r})\right] \varphi_i^\sigma(\vec{r}) = \varepsilon_i^\sigma \varphi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (4)$$

where $V_{\text{KS}}^\sigma(\vec{r})$ is an effective single-particle energy potential given by

$$V_{\text{KS}}^\sigma(\vec{r}) = V_{\text{jel}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}^\sigma(\vec{r}) , \quad (5)$$

where $V_{\text{H}}(\vec{r})$ is the Hartree potential energy and $V_{\text{xc}}^\sigma(\vec{r})$ the exchange-correlation potential energy defined by

$$V_{\text{xc}}^\sigma(\vec{r}) = \left[\frac{\partial}{\partial n^\sigma} \{n\omega_{\text{xc}}(n^+, n^-)\} \right]_{n^+=n^+(\vec{r}); n^-=n^-(\vec{r})} \quad (6)$$

where $\Omega_{\text{xc}}[n^+, n^-] = \int n(\vec{r})\omega_{\text{xc}}(n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})) d\vec{r}$ is the exchange-correlation thermodynamic potential [25, 26] and ω_{xc} the exchange-correlation thermodynamic potential per particle of the homogeneous electron gas calculated at the local density. By noting that $\frac{\partial}{\partial n^\sigma} \{n\omega_{\text{xc}}(n^+, n^-)\} = \frac{\partial}{\partial n} \{n\omega_{\text{xc}}(n, m)\} + \sigma \frac{\partial}{\partial m} \{n\omega_{\text{xc}}(n, m)\}$ with $m(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) - n^-(\vec{r})$, the expression (6) can be rewritten as [27]

$$V_{\text{xc}}^\sigma(\vec{r}) = \left[\frac{\partial}{\partial n} \{n\omega_{\text{xc}}(n, m)\} \right]_{n=n(\vec{r}); m=m(\vec{r})} - \sigma \mu_{\text{B}} B_{\text{xc}}(\vec{r}) , \quad (7)$$

where $B_{\text{xc}}(\vec{r}) = 2 \left[\frac{\partial}{\partial m} \{n\omega_{\text{xc}}(n, m)\} \right]_{n=n(\vec{r}); m=m(\vec{r})}$ is the exchange-correlation magnetic field acting on spin. This is an *internal* magnetic field. If an *external* magnetic field, $\vec{B}_{\text{ext}}(\vec{r}) = B_{\text{ext}}(\vec{r})\hat{z}$, directed along the z axis is applied to the system one has instead of (5)

$$V_{\text{KS}}^\sigma(\vec{r}) = V_{\text{jel}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + \left[\frac{\partial}{\partial n} \{n\omega_{\text{xc}}(n, m)\} \right]_{n=n(\vec{r}); m=m(\vec{r})} - \sigma \mu_{\text{B}} (B_{\text{xc}}(\vec{r}) + B_{\text{ext}}(\vec{r})) . \quad (8)$$

The temperature appears in the self-consistent procedure only through the occupation numbers and the exchange-correlation thermodynamic potential. For low temperature (*i.e.* $T \ll T_{\text{F}}[n(\vec{r})]$ where $T_{\text{F}}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2k_{\text{B}}} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{2/3}$ is the local Fermi temperature), $\Omega_{\text{xc}}[n^+, n^-]$ may be safely replaced by it's value at $T = 0$, that is by $E_{\text{xc}}[n^+, n^-]$. This approximation is particularly valid inside the particle where the local density is almost constant and close to the bulk one.

The bulk Fermi temperature of simple metals being usually very high ($T_{\text{F}} \sim 3.6 \times 10^4$ K for Na) the above approximation is fully justified. However, near the surface the local density decreases by two to three orders of magnitude leading to a much smaller local Fermi temperature. Therefore, close to the surface, the temperature variation of $\Omega_{\text{xc}}[n^+, n^-]$ is important and must be taken into account. In the present study we have assumed that $\Omega_{\text{xc}}[n^+, n^-] = E_{\text{xc}}[n^+, n^-]$ and $\omega_{\text{xc}}[n^+, n^-] = \epsilon_{\text{xc}}[n^+, n^-]$. Since the functional form of E_{xc} is

generally not known, several approximations have been proposed. In the local-spin-density approximation (LSDA), the electron density of the inhomogeneous system is considered to be locally uniform. Thus, the results of the homogeneous interacting electron gas may be used as an input data to investigate inhomogeneous electron systems as metallic nanoparticles. In this work, we have used the form obtained by Perdew and Zunger [28, 29].

The chemical potential is determined self-consistently by requiring the conservation of the total number of electrons from Eq. (3) *i.e.*

$$N = \int n^+(\vec{r}) d\vec{r} + \int n^-(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (9)$$

The electron specific heat at constant volume is defined as

$$c_V \equiv \frac{C_V}{N} = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \quad (10)$$

where E is the total electron energy of the system given by

$$E = U - E_p + E_H + E_{xc} + E_{jel} \quad (11)$$

and S the grand-canonical entropy (for fermions) [25, 26]

$$S = -k_B \sum_{\sigma} \sum_i \{f_i^{\sigma} \ln f_i^{\sigma} + (1 - f_i^{\sigma}) \ln(1 - f_i^{\sigma})\}. \quad (12)$$

In the above expression, $E_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$ is the Hartree energy, $E_{jel} = \int V_{jel}(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r}$ and U is the internal energy of the system which reads

$$U = \sum_{\sigma} \sum_i f_i^{\sigma} \varepsilon_i^{\sigma}. \quad (13)$$

We note from (4) and (13) that we have

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} \sum_i f_i^{\sigma} \varepsilon_i^{\sigma} &= \sum_{\sigma} \sum_i f_i^{\sigma} \left\langle \varphi_i^{\sigma} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) \right| \varphi_i^{\sigma} \right\rangle \\ &= K + \sum_{\sigma} \int V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) n^{\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (14)$$

leading to the definitions of the kinetic energy, K and the potential energy, E_p

$$K = U - E_p = U - \sum_{\sigma} \int V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) n^{\sigma}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (15)$$

One also defines the magnetization M by

$$M = \mu_B \int m(\vec{r}) d\vec{r} \quad (16)$$

and $M_0 \equiv M(T = 0) = \mu_B(N^+ - N^-)$.

Finally, the Gibbs thermodynamic potential reads [25]

$$\Omega = E - ST - \mu N - \mu_B \int m(\vec{r}) B_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (17)$$

If $B_{\text{ext}}(\vec{r}) = B_{\text{ext}}$ the above formula reduces to the well known expression $\Omega = E - ST - \mu N - MB_{\text{ext}}$. The quantities T , N and B_{ext} are fixed.

Since we are working in the framework of the grand-canonical ensemble, it should be noted that N which appears in (9) is the average particle number. The fluctuation of this quantity can be expressed in terms of the occupation numbers. In the case of fermions we have [26]

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sum_{\sigma} \sum_i f_i^{\sigma} (1 - f_i^{\sigma}). \quad (18)$$

In order to justify the use of the grand-canonical ensemble for the description of a finite electron system the quantity $\Delta N/N$ should be small. In the thermodynamic limit, when the number of particles in the system approaches infinity, the particle number fluctuations vanish, and the grand canonical ensemble is equivalent to the canonical ensemble.

As discussed previously an explicit temperature dependence of the exchange-correlation thermodynamic potential energy Ω_{xc} should be in principle included in the model. The finite-temperature field formalism seems to be well adapted to undertake this task [22, 30, 31]. With respect to the exchange part which can be solved exactly (see below), the treatment of the correlation part is much more difficult. This issue is out of the scope of the present study and will be addressed in future work.

For the *unpolarized* electron gas, within the framework of the grand-canonical ensemble and the local-density approximation, let $\Omega_{\text{x}}[n; T]$ be the exchange contribution of the thermodynamic potential of the system ($\Omega_{\text{xc}} = \Omega_{\text{x}} + \Omega_{\text{c}}$). In the Hartree-Fock approximation [30] we have

$$\Omega_{\text{x}}[n; T] = -2 \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V(|\vec{k} - \vec{k}'|) f_{\text{F}}(\vec{p} = \hbar \vec{k}) f_{\text{F}}(\vec{p}' = \hbar \vec{k}') \quad (19)$$

where $V(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$, $\beta = 1/k_{\text{B}}T$ and $f_{\text{F}}(\vec{p}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu_{\text{F}})} + 1}$ is the Fermi-Dirac function which depends on \vec{p} only through the electron energy $\epsilon_{\vec{p}} = \epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$ [32], and μ_{F} is the chemical potential of the Fermi gas. This latter quantity is solution of the equation [33, 34]

$$S(-\beta\mu_{\text{F}}, \frac{1}{2}) = \alpha_{\text{B}} \quad (20)$$

with the Sommerfeld's function

$$S(\bar{\alpha}_F, \rho) \equiv \frac{1}{\Gamma(\rho + 1)} \int_0^\infty \frac{z^\rho dz}{e^{(\bar{\alpha}_F + z)} + 1} \quad (21)$$

and

$$\alpha_B \equiv e^{\beta\mu_{\text{Bol}}} = \frac{1}{2}n\lambda_T^3 \quad (22)$$

where μ_{Bol} is the Boltzmann chemical potential and λ_T is the thermal de Broglie wavelength defined by $\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{1/2}$.

By definition we have

$$V_x(\vec{r}) = \left[\frac{d}{dn} \{n\omega_x(n)\} \right]_{n=n(\vec{r})}. \quad (23)$$

The evaluation of (19) can be carried out easily [22] and one finds

$$\Omega_x[n; T] = \Omega_x[n; 0]I(\bar{T}) \quad (24)$$

where $\Omega_x[n; 0] = E_x[n] = -k_F^4/4\pi^3$ leading to $V_x(\vec{r}; 0) = V_x(\vec{r}) = -\left(\frac{3n(\vec{r})}{\pi}\right)^{1/3}$ and

$$I(\bar{T}) = 2 \int_0^\infty \int_0^\infty x f(x) y f(y) \ln \left| \frac{x+y}{x-y} \right| dx dy \quad (25)$$

with $\bar{T} \equiv \frac{T}{T_F}$ and $f(x) = \frac{1}{\exp(x^2/\bar{T} + \bar{\alpha}_F) + 1}$. Finally from (23) one get's

$$V_x(\vec{r}; T) = V_x(\vec{r}; 0) \left(I(\bar{T}) - \frac{\bar{T}}{2} \frac{dI(\bar{T})}{d\bar{T}} \right). \quad (26)$$

We can then naturally extend the above result for the *spin-polarized* electron gas leading to

$$V_x^\sigma(\vec{r}; T) = V_x^\sigma(\vec{r}; 0) \left(I(\bar{T}) - \frac{\bar{T}}{2} \frac{dI(\bar{T})}{d\bar{T}} \right) \quad (27)$$

where $V_x^\sigma(\vec{r}; 0)$ is given in [28] and $\bar{T} = \frac{T}{T_F[n(\vec{r})]}$ with $T_F[n(\vec{r})] = \frac{1}{2k_B} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{2/3}$.

B. Mean Molecular Field (MMF)

The first thermodynamic model to describe magnetic ordering transitions was developed in 1907, almost exactly one hundred years ago, by P. Weiss [35]. He proposed a phenomenological theory of ferromagnetism in which he assumed that the *atomic* magnetic moments are localized and interact with one another through a molecular field proportional to the average magnetization. W. Heisenberg attributed this field to the quantum mechanical exchange interaction between neighboring atoms (direct exchange interaction). Within this

model, the Curie-Weiss law (*i.e.* $\chi^{-1} \propto (T - T_C)$ where χ is the magnetic susceptibility) which is verified by almost all ferromagnetic materials, is naturally explained. Defining the dimensionless quantities $\bar{M} = M/M_0$ and $\bar{T}_C = T/T_C$ the fundamental equation of the Weiss mean-field model is

$$\bar{M} = \tanh\left(\frac{\bar{M}}{\bar{T}_C} - \frac{\bar{\alpha}_C}{\bar{T}_C}\right) \quad (28)$$

where $\bar{\alpha}_C = \frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T_C}$ and T_C is the critical temperature (also called the Curie temperature for bulk materials) associated to the ferromagnetic-paramagnetic phase transition. Let us recall that the *order parameter* for this phase transition is the magnetization M . Within the framework of this model we have the following two limiting cases:

$$\begin{aligned} \bar{T}_C \rightarrow 0 &\Rightarrow 1 - \bar{M} \sim 2 \exp(-2/\bar{T}_C) \\ \bar{T}_C \rightarrow 1 &\Rightarrow \bar{M} \sim (1 - \bar{T}_C)^{1/2}. \end{aligned} \quad (29)$$

These two relations will be used for the interpretation of the LSDA results given in Sec. III.

C. Stoner model of the free electron gas

If ε is the energy of an electron in zero magnetic field, the energy of an electron with magnetic moment $\mu_B \sigma$ in a field B_{ext} is $\varepsilon - \sigma \mu_B B_{\text{ext}}$. The magnetic moment per unit volume of an electron gas is therefore

$$\mathcal{M} = \mu_B \int [f_0(\varepsilon - \mu - \mu_B B_{\text{ext}}) - f_0(\varepsilon - \mu + \mu_B B_{\text{ext}})] g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (30)$$

f_0 being the Fermi-Dirac function and $g(\varepsilon)$ the density of states. For a parabolic band one has

$$\mathcal{M} = \frac{n_0 \mu_B}{2\alpha_B} \left[S(-\beta(\mu + \gamma), \frac{1}{2}) - S(-\beta(\mu - \gamma), \frac{1}{2}) \right]. \quad (31)$$

In the above expressions, the chemical potential μ is determined by the condition

$$\frac{1}{2} \left[S(-\beta(\mu + \gamma), \frac{1}{2}) + S(-\beta(\mu - \gamma), \frac{1}{2}) \right] = \alpha_B, \quad (32)$$

where $\gamma = \mu_B B_{\text{ext}}$, α_B and the function $S(x, y)$ are defined in (22) and (21) respectively. If $\gamma = 0$ one recovers the equation (20) for the non-polarized electron gas.

In the Stoner theory of collective electron ferromagnetism [12, 36], the assumption is made that the energy includes now a term proportional to the spontaneous magnetization,

and given by $\pm \frac{U}{2} \delta$ with $\delta = \mathcal{M}/n_0 \mu_B$, the sign depending on whether the electron spin is antiparallel or parallel to $\vec{\mathcal{M}}$ (along the z -axis). The two previous equations are modified by replacing γ by $\gamma + \gamma'$ where $\gamma' = \frac{U}{2} \delta$.

It can be easily shown that [12] at $T = 0$ and $B_{\text{ext}} = 0$ a necessary condition for the existence of a spontaneous magnetization (ferromagnetism) is that $I \equiv \tilde{g}(E_F)(U/n_0) > 1$ where I is a dimensionless parameter and $\tilde{g}(\varepsilon)$ the density of states per spin. This is usually called the Stoner condition. We see that magnetism is favored when the density of states is high at the Fermi level. For simple metals, such as sodium, or noble metals, such as silver, it is well known that this condition is not fulfilled [9] leading to nonmagnetic bulk materials. Some remarks have to be done:

(a) If $\gamma' = 0$ one recovers the Pauli paramagnetism for a *free* electron gas. At $T = 0$, since $|\gamma|$ is only of the order of $10^{-4} E_F \sim 10^{-4}$ eV, by Taylor expanding (31) we obtain $\mathcal{M} = \chi_0 B_{\text{ext}}$ with $\chi_0 = \mu_B^2 g(E_F)$. This is the Pauli paramagnetic susceptibility. At finite temperature, we have $\chi_0(\bar{T}) = \chi_0 \times h(\bar{T})$ with $h(\bar{T}) = \int_0^\infty f(x) dx$ (\bar{T} and $f(x)$ have been defined after Eq. (25)). At low temperature we have the usual behavior $\lim_{t \rightarrow 0} h(t) = 1 - \left(\frac{\pi^2}{12}\right) t^2 + \mathcal{O}(t^4)$.

(b) If $\gamma' \neq 0$ and $T = 0$ for an *interacting* electron gas (through γ') we have $\chi = \mathcal{S} \times \chi_0$ where $\mathcal{S} = 1/[1 - \tilde{g}(E_F)(U/n_0)]$ is the Stoner's enhancement factor. At finite temperature we have, $\chi(\bar{T}) = \frac{\chi_0(\bar{T})}{1 + a \chi_0(\bar{T})}$ with $a = U/(2n_0 \mu_B^2)$ the molecular field coefficient. Above the critical temperature T_C we have $1/\chi \sim T^2 - T_C^2$ which is not *compatible* with the experimental observations $1/\chi \sim (T - T_C)$ (Curie-Weiss law).

In the LSDA the electrons within the metallic nanoparticle are treated as itinerant (or *delocalized*) electrons. Therefore, one may expect that the LSDA magnetic susceptibility as a function of temperature would rather follow the behavior predicted by the Stoner model. As we will see in the next section this is not the case. Surprisingly, the behavior is the one obtained from the MMF which has been discussed in the previous subsection and which is based on *localized* magnetic moments. The reason underlying this effect is that, for a finite electron system, the situation is quite different with respect to a Fermi gas (which is employed in the Stoner model through a parabolic band) since the level density is a *discrete* energy function $g^\sigma(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i^\sigma)$.

In the next section, many results of simulation are shown which illustrate the crucial role played by finite size effects on the itinerant magnetism at finite temperature.

III. RESULTS

Only clusters with partially filled shells (*i.e.*, unpaired spins) can experience a net magnetic moment in the absence of an external field. This fact is a direct consequence of the Hund's law of atomic physics. We learn from standard textbooks on magnetism that materials composed of atoms having partially *d* or *f* shells possess attractive magnetic properties. With the concept of "superatom" the same must be true for partially *d* or *f* cluster shells. Therefore, most of the calculations presented here have been performed for an open-shell sodium cluster containing 27 electrons. In agreement with the Hund's law and the spherical shell model we have checked that the LSDA ground state of Na_{27} corresponds to 7 unpaired *f* electrons having the same spin projection (see Fig.(1)). It leads to a magnetization $M_0 = 7\mu_B$ at $T = 0$ K or equivalently to $0.26\mu_B$ per atom (for comparison, a platinum cluster having 13 atoms, has a magnetic moment as high as $0.65\mu_B$ per atom [2]). For the exchange-correlation term we have employed the functional of Perdew and Zunger

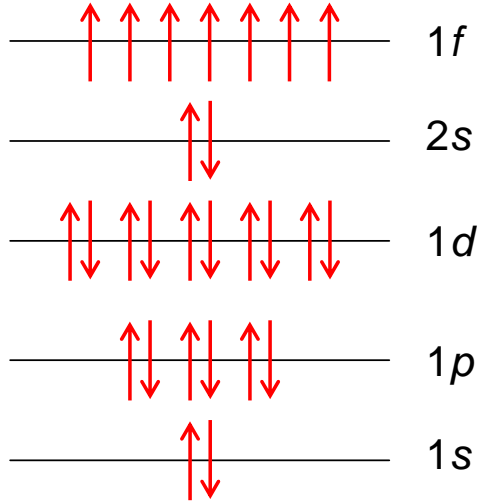


FIG. 1: Ground state configuration of Na_{27} .

[28]. Our numerical procedure has been checked by reproducing the results given in [29] for open shell sodium clusters at $T = 0$.

A. Thermodynamic Properties

In Figure (2) the chemical potential μ , the grand potential Ω , the entropy S and the heat capacity at constant volume c_V of Na_{27} are depicted as a function of temperature. The relation $\frac{\partial E}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T}$ has been checked numerically (see (10)), S being computed from (12) and E from (11).

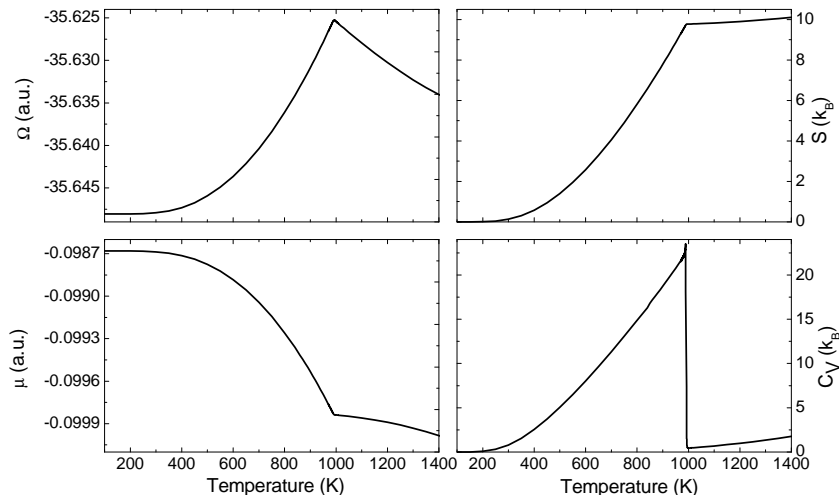


FIG. 2: Thermodynamic quantities of Na_{27} as a function of temperature calculated within the LSDA.

The heat capacity exhibits a finite discontinuity around $T_C = 989.5$ K. This behavior is characteristic of a second-order phase transition in a finite-size system [37]. Let us stress that, in the thermodynamic limit ($N \rightarrow \infty$), the heat capacity diverges. As expected for a second-order critical phenomenon, the other thermodynamic quantities μ, Ω and S are continuous at T_C but not their first derivative. It is also worth mentioning that the phenomenon of phase transition is only clearly defined at the thermodynamic limit.

In order to illustrate the critical character of this transition we show in Fig. (3) the number of iterations in the self-consistent Kohn-Sham procedure as a function of temperature. One clearly sees a dramatic increase of the iteration number at the critical temperature indicating the presence of large fluctuations.

As shown in Fig. (4), where the magnetization as a function of temperature is depicted, the critical phenomenon is associated to the full demagnetization of the nanoparticle: above

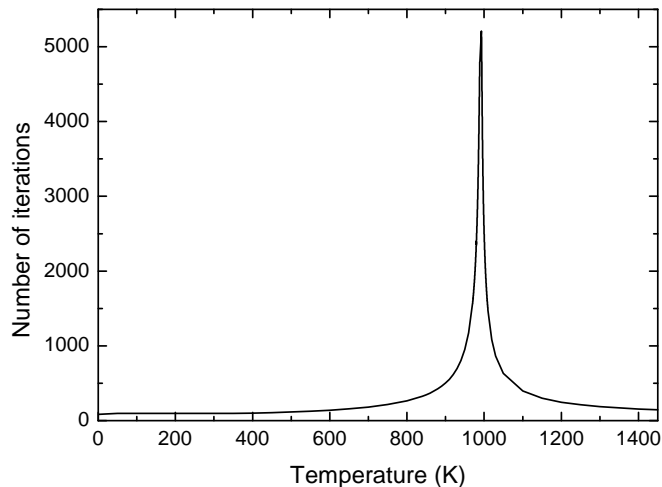


FIG. 3: Number of iterations as a function of temperature for Na_{27} .

T_C the system becomes paramagnetic. Thus, we have a ferromagnetic-paramagnetic "phase transition" of the cluster spin system and T_C is the associated critical temperature. In the inset of Fig. (4), the LSDA results are presented in normalized units (solid squares) along with the predictions of the molecular mean field (full line) given by Eq.(28) with $B_{\text{ext}} = 0$. Surprisingly, the two models (LSDA and MMF) give almost exactly the same results. Naturally, the MMF model does not provide neither the value of T_C nor the value of M_0 . It must be emphasized that even if LSDA includes electron correlations, the temperature dependence of the magnetization can be obtained from a pure mean-field model.

In order to better characterize the critical phenomenon it is necessary to study the behavior of the order parameter M for some limiting cases. In Fig. (5) the reduced magnetization is shown close to the critical temperature. In the mean field theory the so-called magnetization exponent β is defined as $\bar{M} \sim (T_C - T)^\beta$ for $T < T_C$ and $T \rightarrow T_C$ [37]. From Eq.(28) we see immediately that in the case of zero external field $\bar{M}^2 \cong 3\bar{T}_C \frac{T_C - T}{T_C}$ leading to $\beta = \frac{1}{2}$. In Fig. (5) we see that the LSDA magnetization starts to deviate from the mean-field result around 100 K ($\log_{10}(T_C - T) \approx 2$) below the critical temperature. At this temperature, the mean-field magnetization has already reached its asymptotic behavior $(T_C - T)^{1/2}$ which is represented by a dotted line in the figure. As expected, due to the finite size of the studied system, at this level of investigation [38], no meaningful information about this critical

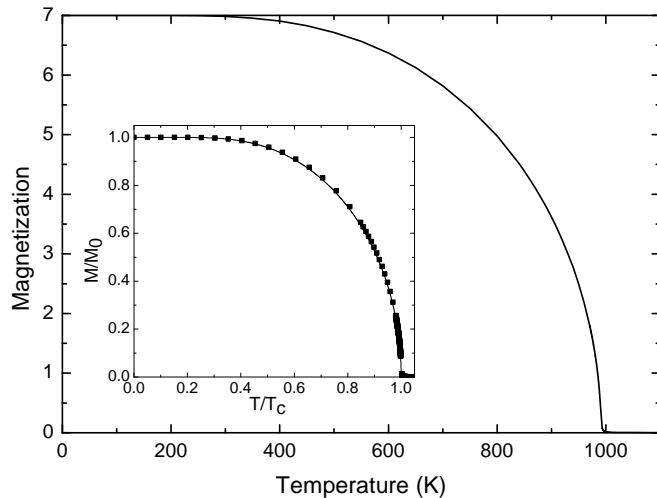


FIG. 4: Magnetization of Na_{27} (in units of μ_B) as a function of temperature. The inset shows the dependence of the reduced magnetization \bar{M} upon the reduced temperature \bar{T}_C . Full line: mean field given by Eq. (28) with $T_C = 989.5$ K, $M_0 = 7\mu_B$ and $B_{\text{ext}} = 0$; solid squares: LSDA.

exponent can be extracted from the LSDA results.

Near zero temperature the mean field model predicts that the magnetization deviates from its saturation value by a term $2 \exp(-2/\bar{T}_C)$. In Fig. (6) the behavior of the magnetization near zero temperature is depicted. We see that both models, MMF and LSDA, follow the same law but with different parameters.

It is well known that the calculation of magnetic properties require high numerical precision, in particular for the simulations performed close to the critical temperature $T = T_C$. In this work, we have checked that the convergence of the KS procedure can be achieved if one uses a precision criterium as small as 10^{-7} for the KS energies. This point is clearly illustrated in Fig. (7) where the magnetization, computed with different numerical precision, is shown close to the critical temperature.

Another point of interest concerns the role played by electron correlations on the magnetic properties. In Fig.(8) we show the magnetization of Na_{27} calculated including or not (*i.e.* V_x^σ instead of V_{xc}^σ in Eq. (5)) the correlation term in the LSDA model. It is clearly seen that the critical temperature is strongly enhanced (more than two times higher) when electron correlations are absent. The reason correlation effects favor the unmagnetized state is simple:

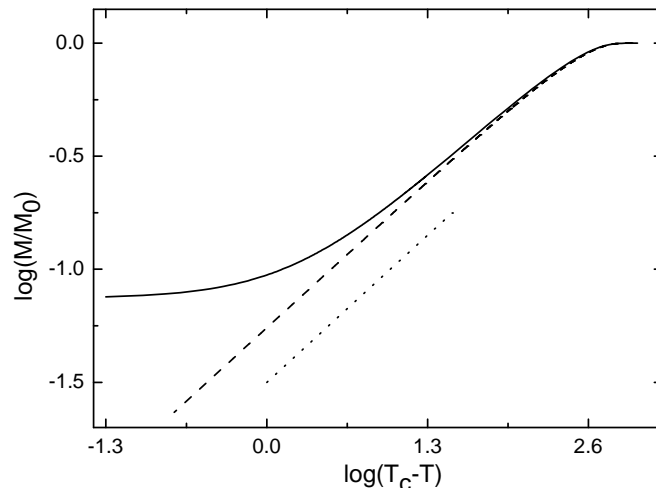


FIG. 5: Critical behavior of the reduced magnetization of Na_{27} close to the critical temperature. Mean-field result: dashed line; LSDA: full line. The dotted line represents the curve $\bar{M} \propto (1 - \bar{T}_C)^{1/2}$. It is drawn to guide the eyes for appreciating the asymptotic behavior of the magnetization in the mean-field model.

If only the exchange term is included (symbol X in Fig. (8)), the exclusion principle keeps electrons of parallel spin separated spatially, while electrons of antiparallel spin are spatially uncorrelated. In passing from the nonmagnetic to the ferromagnetic state, the large potential energy associated with these uncorrelated pairs is lost. In the correct (correlated, symbol XC in Fig. (8)) wave function, however, even electrons of antiparallel spins will avoid one another somewhat, and so there will be so much potential energy to be lost. Therefore, correlation should favor unmagnetized states, i.e., should decrease the Curie temperature of the system. This is the trend which is observed in Fig. (8).

We have also checked the modification of the results due to an explicit temperature dependence of the exchange thermodynamic potential energy given in Eq.(27). As seen on figure (8) the magnetization is only slightly modified. Due to its smallness this correction will be neglected in the following.

In Fig.(9) the spin densities of states as functions of temperature are depicted. For the sake of clarity the bar energy levels (*i.e.* KS energies) have been convoluted with a Lorentzian profile of 0.086 eV FWHM. One clearly sees that the thermal demagnetization is due to the

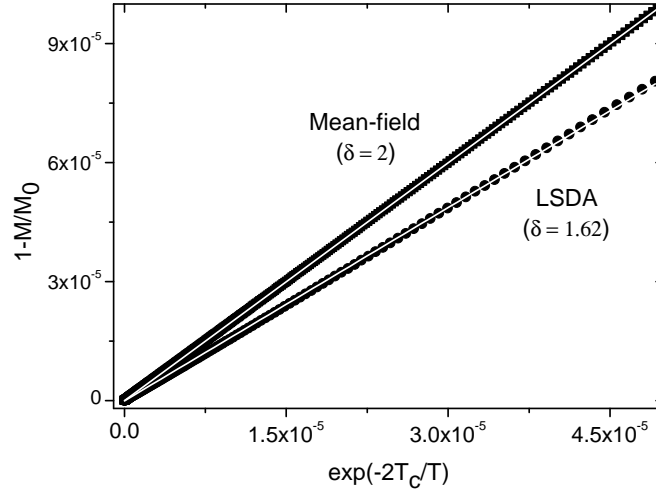


FIG. 6: Critical behavior of the reduced magnetization of Na_{27} close to zero temperature. The solid lines are linear fit to the points and $1 - \bar{M} = \delta \exp(-2/\bar{T}_C)$. Mean-field result: solid squares and $\delta = 2$; LSDA: solid circles and $\delta = 1.62$.

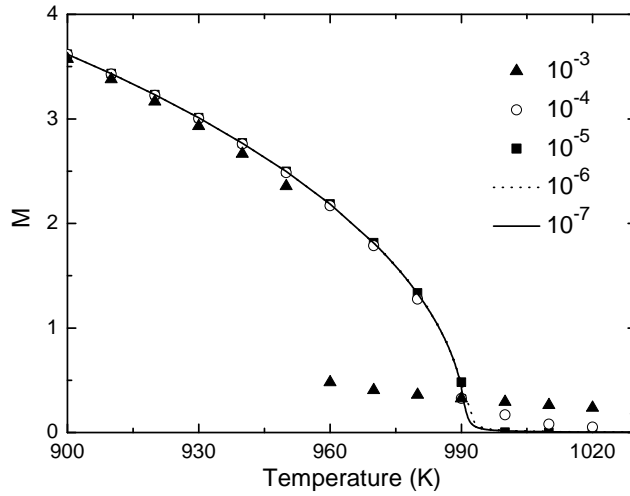


FIG. 7: Na_{27} magnetization (close to the critical temperature) as a function of temperature calculated at different numerical precision.

variation with increasing temperature of the chemical potential (the solid line moves from top to bottom), of the KS energies (the spin down(up) energies decrease(increase)) and the

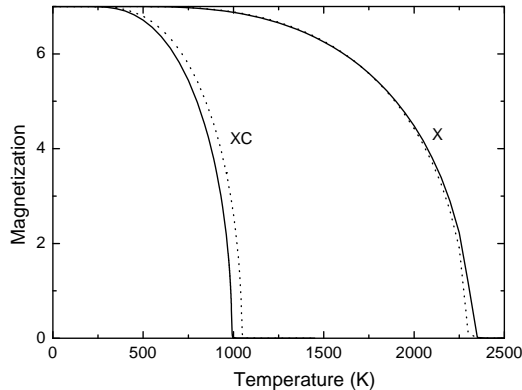


FIG. 8: Magnetization of Na_{27} with (XC) and without (X) electron correlations. Dotted line: corrected exchange term (see Eq.(27)).

Fermi occupation numbers. All the occupied orbitals of the ground state at zero temperature (five for this nanoparticle see Fig.(1)) and the LUMO (the horizontal dashed line in Fig.(9) shows the energy position of this orbital which is empty at $T = 0$ K) are playing a major role in the thermal evolution. More excited states above the LUMO are involved but their contribution is minor as compared to the one of the LUMO. It is worth noticing the position of the chemical potential (solid line in the figure) which is situated, according to the laws of quantum statistical mechanics, at equal distance in energy between the LUMO and the HOMO.

B. Charged clusters

Due to the problem of mass selection, most of the experiments on free mass-selected nanoparticles or clusters are carried out with charged species. We have computed the magnetization for two isoelectronic free open-shell sodium clusters having 27 valence electrons. Furthermore, it is also of interest to investigate the influence of the cluster charge on the magnetic properties. The results are presented in Fig. (10). With respect to the neutral case, the magnetization changes are weak, the critical temperature being slightly higher (lower) for the negatively (positively) charged cluster. As seen in the next subsection this result is consistent with the evolution of the temperature with the mass of the system.

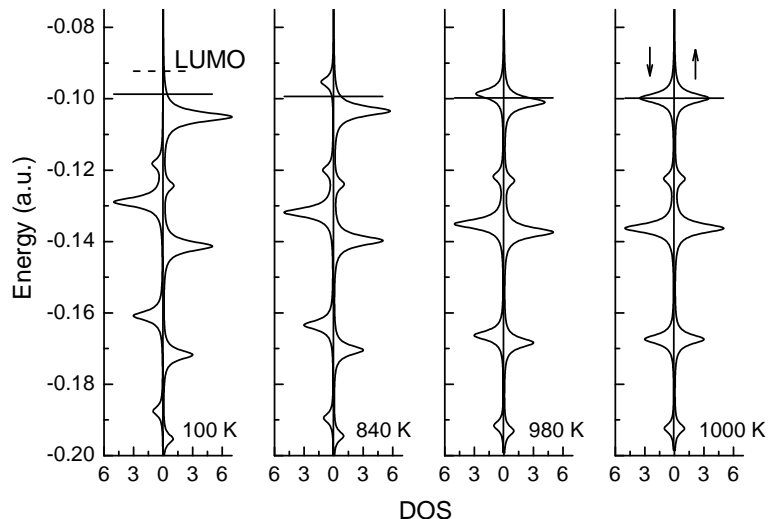


FIG. 9: Spin densities of states (SDOS) of Na_{27} as functions of temperature. For the sake of presentation and clarity, each energy level was convoluted with a Lorentzian profile of 0.086 eV FWHM. In each panel, the left side is for the spins down and the right side for the spins up, the horizontal solid line represents the position of the chemical potential μ . In the first panel (on the left) the horizontal dashed line represents the energy position of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) at $T = 100$ K.

C. Size evolution

Here we investigate the magnetism of partially filled f -shell nanoparticles. The reduced magnetization of Na_n with $n = 21..33$ as a function of $T_C - T$ is depicted in Fig. (11). These open electron systems correspond to the gradual filling of the f -shell. Of course, the two closed-shell clusters Na_{20} and Na_{34} bracketing this size interval are nonmagnetic. With the exception of 4 species (Na_n with $n = 21, 27, 32, 33$), all the curves are almost bunched together. This is true despite the fact that clusters having the same magnetization at zero temperature have their critical temperatures which differ notably (see the insert in Fig. (11) where the magnetization of Na_{23} and Na_{31} are shown). Surprisingly, if one represents the critical temperature as a function of the number of atoms (see Fig. (12)), the highest temperature does not correspond to Na_{27} (which has a half-filled f -shell and therefore the highest magnetization at $T = 0$ K) but is associated to Na_{26} . This is a clear size effect.

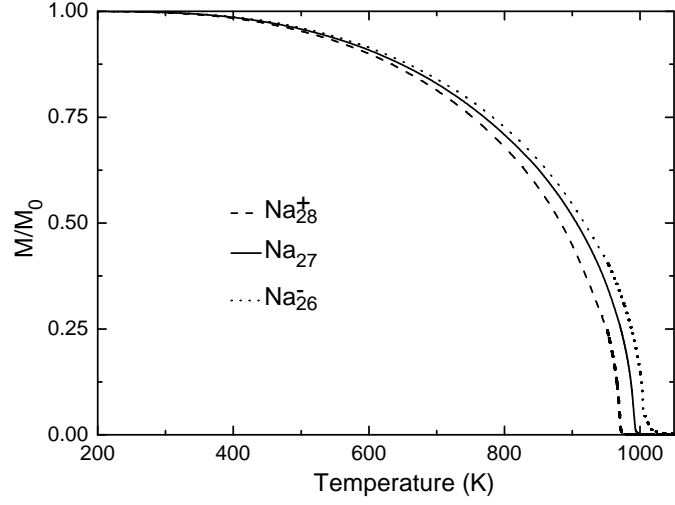


FIG. 10: Reduced magnetization of Na_{26}^- , Na_{27} and Na_{28}^+ as a function of temperature.

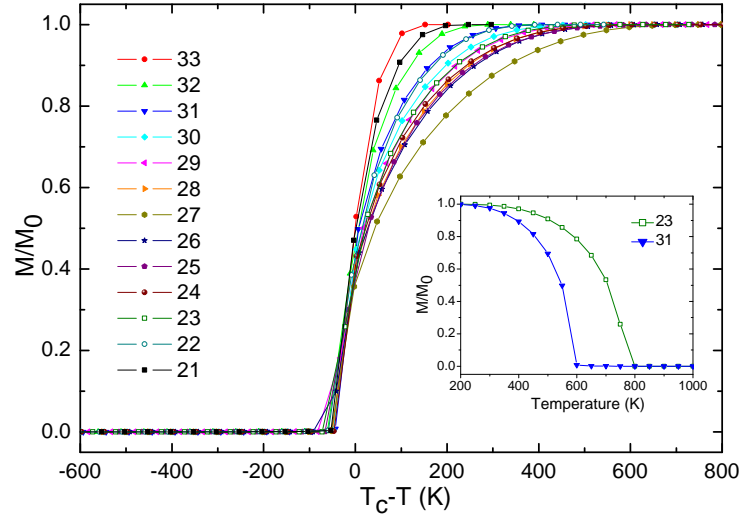


FIG. 11: Reduced magnetization of Na_n with $n = 21..33$ as a function of $T_C - T$. $M_0(n) = (n-20)\mu_B$ for $n = 21..27$ and $M_0(n) = (34 - n)\mu_B$ for $n = 27..33$. Inset: reduced magnetization of Na_{23} and Na_{31} as a function of T . The insert shows the reduced magnetization of two nanoparticles (Na_{23} and Na_{31}) having the same zero temperature magnetization $M_0 = 3\mu_B$ as a function of T .

Indeed, if one uses only the argument based on the number of aligned spins (which leads to associate the highest T_C to Na_{27}) one forgets the mass dependency of the critical temperature

(see below) which goes in the opposite direction. Let T_{ref} be the critical temperature for Na_{27} . This system constitutes our reference for the following discussion. In order to be more quantitative we have performed two complementary numerical simulations: (i) for a nanoparticle of 26 electrons (6 unpaired electrons) having the same volume as Na_{27} we have found a critical temperature larger than T_{ref} . This result is logical since the density, with respect to Na_{27} , is smaller; (ii) for a nanoparticle of 27 electrons (7 unpaired electrons) having the same volume as Na_{26} we have found a larger critical temperature. Once again, this result is logical since the density is now larger compared to the one of Na_{27} . Therefore, the fact that Na_{26} has a slightly larger critical temperature compared to Na_{27} is due to a combination of these two effects: size and number of unpaired electrons. Finally, let us stress that the subtle interplay between these two effects does not allow making any predictions in advance.

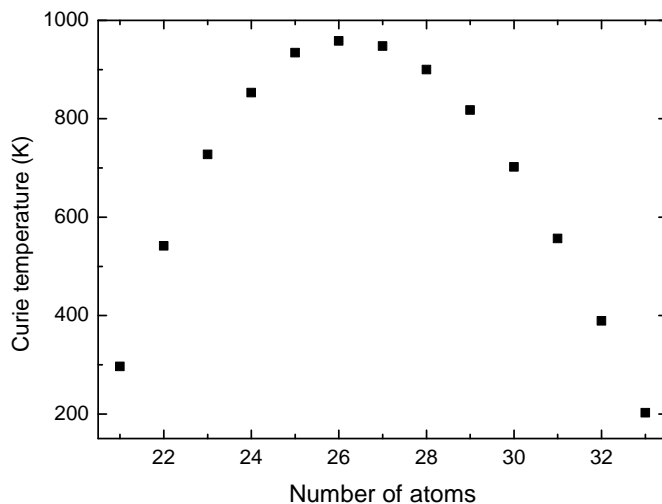


FIG. 12: Critical temperature of Na_n (with $n = 21..33$) as a function of n .

In the field of cluster physics a common size-dependent effect is related to the fraction of atoms (electrons) situated at the surface [39]. The fraction of electrons at the surface n_s scales, with the surface area divided by the volume, which is proportional to $n^{-1/3}$. Since sodium is paramagnetic in the bulk we must have $T_C \rightarrow 0$ when $n \rightarrow \infty$. The reduced magnetization for selected nanoparticles of increasing size ($n = 13, 27, 63, 191, 433$) is shown in Fig. (13). All the nanoparticles (except Na_{27}) have an half-filled d shell and $M_0 = 5\mu_B$.

As expected, the temperature range in which the system is magnetic diminishes strongly with increasing nanoparticle size and, in the bulk limit the magnetism disappears. Since

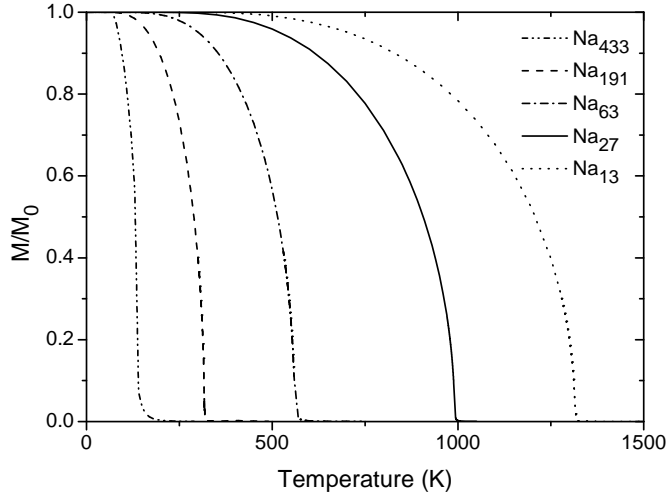


FIG. 13: Reduced magnetization as a function of temperature for half-filled d shell nanoparticles ($n = 13, 27, 63, 191, 433$): broken curves; Na_{27} : full line.

the magnetism studied here is related to the presence of electrons at the surface of the nanoparticle one may expect that the critical temperature scales with n_s and thus with $n^{-1/3}$. This behavior is clearly demonstrated in Fig. (14) where T_C is plotted against $n^{-1/3}$ for the same species as in Fig.(13).

D. Density

In Fig.(15) the magnetization of a nanoparticle containing 27 electrons as a function of temperature is shown for different bulk electron densities. We observe that the critical temperature decreases with the electron density. This trend is similar to the one observed for bulk ferromagnetic materials.

The physical explanation underlying this behavior is the following: exchange-correlation forces, which are responsible for the ferromagnetism, get more and more important when the density increases. Therefore, the thermal energy (with the associated critical temperature) needed to destroy the spin alignment equally increases.

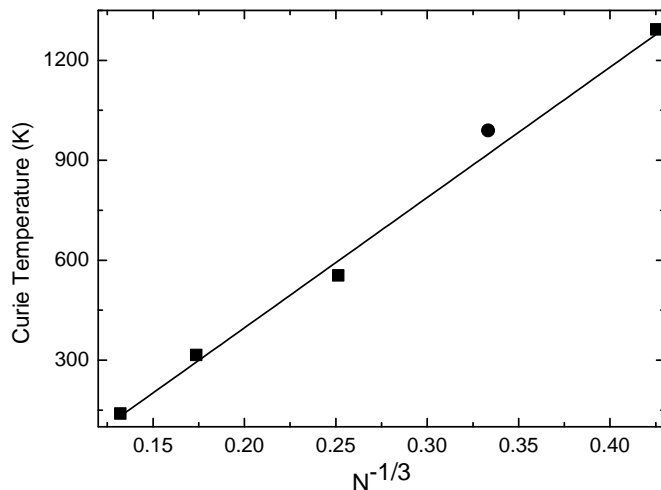


FIG. 14: Critical temperature of Na_n as a function of $n^{-1/3}$; Full squares $n = 13, 63, 191, 433$; Full dot: $n = 27$. The line represents a linear fit of the points.

It is also worth noticing that we observe the same effect as seen in Fig. (12): a higher spin density (small value of r_s) leads to stronger ferromagnetism (higher value of T_C). In Fig. (12) the volume of the nanoparticle is kept almost constant while the number of unpaired spins is varied leading to a change of the spin density.

E. Magnetic Field

We end this section by studying the influence of an external magnetic field applied along the z axis ($B_{\text{ext}} \neq 0$) to the cluster Na_{27} . Above the critical temperature the system becomes paramagnetic. In Fig.(16) the magnetization of Na_{27} as a function of B_{ext} for different temperatures is shown. It is worth noticing that the magnetization of Na_{27} is far from the saturation magnetization at $B_{\text{ext}} = 15$ Tesla.

The magnetic susceptibility is defined as $M = \chi B_{\text{ext}}$. This quantity is extracted from the linear behavior of the LSDA magnetization with respect to the external magnetic field. As we have seen previously, the LSDA results for the magnetization are very closed to the predictions of the molecular mean field model of Weiss (see Fig.(4)). The latter theory predicts that, above the critical temperature, the magnetic susceptibility χ is proportional to

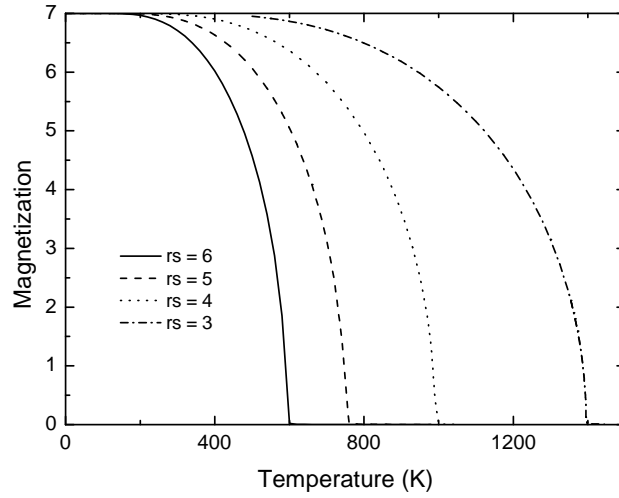


FIG. 15: Magnetization (in units of μ_B) of a nanoparticle containing 27 electrons as a function of temperature for different bulk electron densities $n_0 = \frac{3}{4\pi}r_s^{-3}$ with $r_s = 3, 4, 5, 6$.

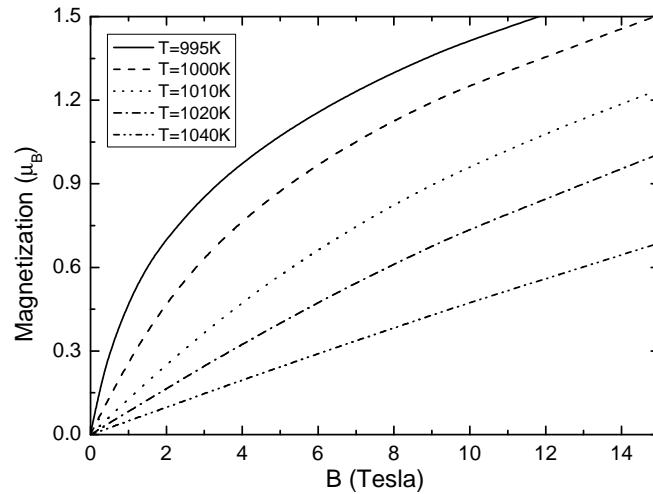


FIG. 16: Magnetization of Na_{27} (in units of μ_B) as a function of B_{ext} for different temperatures above T_C .

$1/(T - T_C)$ which constitutes the well-known Curie-Weiss law. Therefore, the LSDA model is also expected to verify this law. In Fig. (17) the inverse magnetic susceptibility $1/\chi$ is plotted against $T - T_C$. The linear behavior is clearly seen confirming the expected ten-

dency. Let us stress that this result is in agreement with recent experimental measurements performed on mass-selected platinum clusters [2].

It is also worth noticing that according to our previous discussion in (II C) the Stoner model using a parabolic band is not able to reproduce the Curie-Weiss law. Here, it is the discrete nature of the electron spectrum and therefore the finite size of the system which plays a crucial role in explaining this behavior.

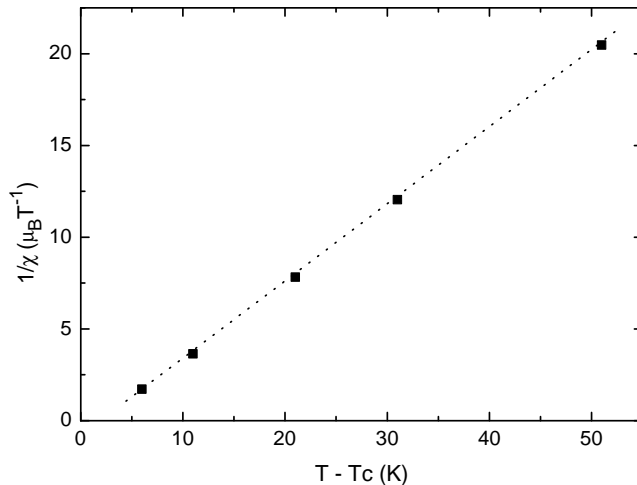


FIG. 17: Full squares: inverse LSDA Magnetic susceptibility of Na_{27} above de critical temperature as a function of $T - T_C$. The dotted line represents a linear fit of the points.

IV. CONCLUSIONS

Thermal magnetic properties of open-shell metallic nanoparticles of elements which are not magnetic in the bulk have been studied within the framework of the local spin density approximation at finite temperature and the jellium model. The magnetism of these nano-sized objects, which may be viewed as "superatoms", is only due to finite size effects and the electron spins are oriented in accordance with the Hund's law.

A magnetic critical phenomenon which has the characteristics of a second-order ferromagnetic-paramagnetic "phase transition" has been identified and studied. It constitutes the main result of this work.

The critical temperature vanishes in the bulk limit, scales with $N^{-1/3}$ and strongly depends on the electron correlations. Surprisingly, the LSDA reduced magnetization expressed in terms of T/T_C is almost identical to the one obtained from the molecular mean field approach of Weiss. Accordingly, it is found that the magnetic susceptibility above the critical temperature obeys the Curie-Weiss law which is verified by almost all bulk ferromagnetic materials. This result is in agreement with recent experimental measurements performed on small mass-selected platinum clusters [2]. This behavior seems to be due to the discrete character of the electron spectrum resulting from the finite size of the system.

In order to observe this magnetic critical phenomenon, it is important to be in a highly nonequilibrium regime where $T \gg T_i$. As described in [14, 15] such high electron temperature can be easily induced in noble and simple metal nanoparticles using ultrashort optical pulses.

V. ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank J. -Y. Bigot, F. Gautier and G. Manfredi.

-
- [1] J. P. Bucher, D. C. Douglass, and L. A. Bloomfield, "Magnetic properties of free cobalt clusters" *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3052 (1991).
 - [2] X. Liu et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 253401 (2006).
 - [3] M. Pereiro et al., *Phys. Rev. A* **75**, 063204 (2007).
 - [4] P. Crespo et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 087204 (2004).
 - [5] A. Sundaresan et al., *Phys. Rev. B* **74**, 161306(R) (2006).
 - [6] Shipra et al., *Sol. Stat. Comm.* **142**, 685 (2007).
 - [7] J. Fernandez-Rossier and J. J. Palacios, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 177204 (2007).
 - [8] E. Nielsen and R. Bhatt, *Phys. Rev. B* **76**, 176202 (2007).
 - [9] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).
 - [10] Itinerant magnetism in metals is caused by the exchange-correlation interaction between valence electrons. One simple and useful model for bulk itinerant magnetism is the Stoner model
 - [11] in which magnetism arise from a splitting between the up- and down spin bands and it

is favored when the density of states is high at the Fermi level. Although this model works reasonably well for magnetic properties at $T = 0$, it fails when applied to finite temperature properties. In particular it fails to reproduce the measured T_C (for Fe, Co and Ni about 5 times larger than the observed values) and the observed Curie-Weiss law above it. Improvements to this theory have been made that take into account the effect of spin fluctuations in a self consistent renormalized (SCR) manner [12].

- [11] E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A **165**, 372 (1938).
- [12] Tôru Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [13] The exchange interactions in metals among the conduction electrons themselves is often referred to as *itinerant exchange*.
- [14] J.-Y. Bigot, J.-C. Merle, O. Crégut, A. Daunois, Phys. Rev. Lett. **75**, 4702 (1995).
- [15] M. Maier et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 117405 (2006).
- [16] G. L. Eesley, Phys. Rev. Lett. **51**, 2140 (1983); R. W. Schoenlein et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 1680 (1987).
- [17] P. -A. Hervieux and J. -Y. Bigot, Phys. Rev. Lett. **92**, 197402 (2004).
- [18] S. Lundqvist and N. H. March, *Theory of the inhomogeneous electron gas* (Plenum, New York, 1983).
- [19] N. D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A1441 (1965).
- [20] W. Ekardt, Phys. Rev. B **29**, 1558 (1984).
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [22] U. Gupta and A. K. Rajagopal, Phys. Rep. **87**, 259 (1982).
- [23] W. Yang, Phys. Rev. A **38**, 5504 (1988).
- [24] M. Brack, O. Genzken and K. Hansen, Z. Phys. D **21**, 65 (1991).
- [25] L. D. Landau and E. M. Lifchitz, *Statistical physics* (Pergamon Press, Oxford, 1969).
- [26] M. Toda, R. Kubo and N. Saitô, *Statistical physics I* (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [27] M. I. Katsnelson and A. I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 7439 (2004).
- [28] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [29] P. Ballone, C. J. Umrigar and P. Delaly, Phys. Rev. B **45**, 6293 (1992).
- [30] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Body Systems* (Mc Graw-Hill, New-York, 1971).

- [31] S. Hong and G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **50**, 7284 (1994).
- [32] The general theory is developed in [31]. Here, we have used a simpler formulation given in [22] where only the kinetic part of the energy is taken into account in the Fermi-Dirac function.
- [33] R. C. Tolman, *The principles of Statistical Mechanics* (Dover Publications, Inc., New York, 1979).
- [34] For practical purposes, a useful fitting formula which reproduces the numerical solution of equation (20) for all T/T_F with a relative accuracy of 10^{-3} has been done in the appendix of: S. Micheau, F. A. Gutierrez, B. Pons and H. Jouin, *J. Phys. B* **38**, 3405 (2005). Note that, in the expression of $\alpha_4(t)$ the square brackets must be deleted.
- [35] P. Weiss, *J. Physique* **6**, 661 (1907).
- [36] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism* (Clarendon, Oxford, 2000).
- [37] E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena* (Calderon Press, Oxford, 1971).
- [38] Scaling techniques exist see for instance: K. Binder, *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [39] J. Jortner, *Z. Phys. D* **24**, 247 (1992).

A.12 Unités atomiques

les unités atomiques élémentaires sont :

– unité de masse = masse de l'électron m_e

$$1 \text{ u.a.} = 9.1093826(16) \times 10^{-31} \text{ kg}$$

– unité de longueur = rayon de Bohr a_0

$$1 \text{ u.a.} = 0.5291772108(18) \times 10^{-10} \text{ m}$$

– unité de charge = charge de l'électron e

$$1 \text{ u.a.} = 1.60217653(18) \times 10^{-19} \text{ C}$$

– unité d'action = constante de Plank réduite \hbar

$$1 \text{ u.a.} = 1.05457168(18) \times 10^{-34} \text{ Js}$$

– unité d'Energie = hartree E_h

$$1 \text{ u.a.} = 4.35974417(75) \times 10^{-18} \text{ J}$$

– unité de temps = \hbar/E_h

$$1 \text{ u.a.} = 2.418884326505(16) \times 10^{-17} \text{ s}$$

– unité de température =

E_h

$$1 \text{ u.a.} = 3.17 \times 10^{-6} \text{ K}$$

En unités internationales, un champ magnétique s'exprime en Tesla, dont la dimension est :

$$[B] = \text{Tesla} = \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$$

d'où

$$\begin{aligned} 1T &= \frac{1}{m_e} \frac{E_h}{\hbar} e \text{ u.a.} \\ &= 4.254 \cdot 10^{-6} \text{ u.a.} \end{aligned}$$

Pour le champ électrique, on a,

$$1V \cdot m^{-1} = \frac{1}{e} 4\pi\epsilon_0 a_0^2 = 1.946 \cdot 10^{-12} (\text{u.a.}) \quad (\text{A.138})$$

Finite Temperature Magnetism of Metallic Nanoparticles

E. Maurat and P. -A. Hervieux

*Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg,
23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2, France*

(Dated: June 25, 2008)

Abstract

Thermal magnetic properties of open-shell metallic nanoparticles of elements which are not magnetic in the bulk are studied within the framework of the Local Spin Density Approximation (LSDA) at finite temperature. As for bulk ferromagnetic materials, these nanosized objects undergo a second -order critical phenomenon at a temperature which strongly depends on electron correlations and the size of the nanoparticle. The magnetic susceptibility is found to obey the Curie-Weiss law which is in agreement with recent experimental measurements performed on mass-selected platinum clusters.

I. INTRODUCTION

Metallic nanoparticles are interesting condensed matter systems from the point of view of fundamental physics, as well as for practical applications. In particular, these finite systems are particularly appealing for instance as catalysts, as efficient scattering species in bioimaging, or as elementary magnetic recording units which could find applications in information storage and spintronics.

Enhancement of magnetism in nanoparticles of elements that are ferromagnetic as bulk solids such as cobalt or nickel has been lengthily discussed in many theoretical and experimental works and demonstrated through Stern-Gerlach experiments [1]. However, magnetism in nanoparticles of nonmagnetic elements such as simple and noble metals is still not well understood. Recently, magnetization measurements of small, mass-selected platinum clusters embedded in zeolite matrix have been reported and confirmed the high spin polarization of these species [2]. Moreover, it has been shown theoretically that silver atoms become magnetic when grouped into specific size of clusters [3]. In this work [3], first-principles calculations on small silver clusters have been carried out and demonstrate that these species exhibit magnetic behavior which is not present in bulk silver. Finally, it has been also shown experimentally that gold nanoparticles covered with thiol are ferromagnetic at room temperature [4].

In another context, room temperature ferromagnetism in nanoparticles of nonmagnetic metal oxides [5] and superconducting materials [6] has been observed. Let us also mention the recent discovery of magnetism in nanoislands of graphene [7] (which is also a nonmagnetic material in the bulk) which seems to be due, according to the authors, to the degeneracies of the cluster's electronic spectrum coming from the edge atoms (*i.e.* from the finite-size of the system). Finally, during the completion of this manuscript we became aware of the theoretical work by E. Nielsen and R. Bhatt [8] who found that nonmagnetic n -doped nanoscaled semiconductors at low dopant concentrations may exhibit important ferromagnetism if a small concentration of excess electrons is introduced.

While the origin of ferromagnetism in these nanoobjects is still under debates it is clear that their surface must play a crucial role. Therefore, the ability to tailor the magnetic properties of nonmagnetic materials by simply reducing the lengthscale of certain critical dimensions constitutes a promising field of investigation.

One of the most familiar aspects of magnetism is the ferromagnetic-paramagnetic phase transition which occurs at the Curie temperature. For nonmetallic ferromagnetic materials, this phenomenon is well understood [9]. For metallic ferromagnets the problem is by far more complex [10]. This is due in particular to the presence of localized and itinerant electrons. A natural question arise: what is the situation for a finite system such as a metallic nanoparticle ? Do they undergo a critical phenomenon similarly to the case of bulk ferromagnetics ? At which temperature ? In this work, we investigate this fundamental issue.

For simple metal nanoparticles, the magnetism is caused exclusively by *finite size effects* and by the exchange-correlation interaction between valence electrons. This exchange interaction originates from the Pauli exclusion principle and favors spin polarization [13]. The Coulomb repulsion among the electrons is minimized when the spins in the electron open-shell of the nanoparticle are aligned. This constitutes the well known Hund's rule of atomic physics [9]. Small and medium size metallic nanoparticles may be viewed as "superatoms" having similar properties with respect to those of individual atoms [2].

In this work, we focus on the description of magnetic properties of metallic nanoparticles at relatively high electron temperature T (typically more than 500 K) whereas the ion temperature is supposed to be much smaller [14, 15]. Such out-of-equilibrium situation can be easily induced in metals [16] and metallic nanoparticles [14, 15] using ultrashort optical pulses. The time evolution $T(t)$ can be described with a two temperature model in which the electrons are coupled to the lattice via an effective electron-phonon interaction [17]. It is worth mentioning that in this work we are investigating the magnetism of *individual* open-shell simple metal nanoparticles and not the one resulting from a collection of interacting magnetized clusters.

Spin density functional theory, and in particular the local spin density approximation (LSDA), plays an important role in the theory of itinerant magnetism in metals. This theory was also applied successfully to atoms, molecules, clusters, surfaces and solids with non-zero spin and thus non-zero magnetization. An exhaustive description of the results obtained in these cases can be found in Lundqvist and March [18]. The generalization of this approach to finite temperature ensembles has been performed by N. D. Mermin [19]. The results presented in this work have been obtained within this theoretical framework. Non-collinear and orbital magnetism are not considered.

The paper is organized as follows. In the next section the theoretical models are described. In section III the results are presented and discussed. Finally, the paper is ended with concluding remarks. In the following, atomic units ($\hbar = e = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$) are used unless otherwise specified and k_B is the Boltzmann's constant. $a_B = 0.529 \text{ \AA}$ is the Bohr radius and $\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m}$ the Bohr magneton.

II. THEORETICAL MODELS

A. LSDA at finite temperature

The metallic nanoparticles are described in the spherical background jellium model, which is known to be a very good approximation for simple metal nanoparticles. This model consists in replacing the real ionic core potential by the potential of a constant positive background corresponding to a uniformly distributed charge density $\rho_I = en_I$ [20]. For a nanoparticle of radius $R = r_s N^{1/3}$ having A singly-charged ionic cores and N valence electrons, the electrostatic potential energy is given by

$$V_{\text{jel}}(\vec{r}) = -e \int \frac{\rho_I(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1)$$

with

$$n_I(\vec{r}') = \begin{cases} \left(\frac{A}{V_0}\right) = \frac{3A}{4\pi r_s^3} & \text{for } r' \leq R \\ 0 & \text{for } r' > R \end{cases}. \quad (2)$$

The electron system is assumed to be at a thermal equilibrium with a temperature, T . In the Kohn-Sham formulation of the density functional theory at finite-temperature within the grand-canonical ensemble [18, 19, 21–24], the ground-state electron density $n(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) + n^-(\vec{r})$ of an $N = N^+ + N^-$ -electron system is written, in terms of single-particle orbitals and energies φ_i^σ and ε_i^σ , as

$$n^\sigma(\vec{r}) = \sum_i f_i^\sigma n_i^\sigma(\vec{r}) = \sum_i f_i^\sigma |\varphi_i^\sigma(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

where $f_i^\sigma = [1 + \exp\{(\varepsilon_i^\sigma - \mu)/k_B T\}]^{-1}$ are the Fermi occupation numbers ($0 \leq f_i^\sigma \leq 1$), μ the chemical potential and $\sigma = +$ (spin \uparrow) or $-$ (spin \downarrow). These orbitals and energies obey the Schrödinger equation

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}^\sigma(\vec{r})\right] \varphi_i^\sigma(\vec{r}) = \varepsilon_i^\sigma \varphi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (4)$$

where $V_{\text{KS}}^\sigma(\vec{r})$ is an effective single-particle energy potential given by

$$V_{\text{KS}}^\sigma(\vec{r}) = V_{\text{jel}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}^\sigma(\vec{r}) , \quad (5)$$

where $V_{\text{H}}(\vec{r})$ is the Hartree potential energy and $V_{\text{xc}}^\sigma(\vec{r})$ the exchange-correlation potential energy defined by

$$V_{\text{xc}}^\sigma(\vec{r}) = \left[\frac{\partial}{\partial n^\sigma} \{n\omega_{\text{xc}}(n^+, n^-)\} \right]_{n^+=n^+(\vec{r}); n^-=n^-(\vec{r})} \quad (6)$$

where $\Omega_{\text{xc}}[n^+, n^-] = \int n(\vec{r})\omega_{\text{xc}}(n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})) d\vec{r}$ is the exchange-correlation thermodynamic potential [25, 26] and ω_{xc} the exchange-correlation thermodynamic potential per particle of the homogeneous electron gas calculated at the local density. By noting that $\frac{\partial}{\partial n^\sigma} \{n\omega_{\text{xc}}(n^+, n^-)\} = \frac{\partial}{\partial n} \{n\omega_{\text{xc}}(n, m)\} + \sigma \frac{\partial}{\partial m} \{n\omega_{\text{xc}}(n, m)\}$ with $m(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) - n^-(\vec{r})$, the expression (6) can be rewritten as [27]

$$V_{\text{xc}}^\sigma(\vec{r}) = \left[\frac{\partial}{\partial n} \{n\omega_{\text{xc}}(n, m)\} \right]_{n=n(\vec{r}); m=m(\vec{r})} - \sigma \mu_{\text{B}} B_{\text{xc}}(\vec{r}) , \quad (7)$$

where $B_{\text{xc}}(\vec{r}) = 2 \left[\frac{\partial}{\partial m} \{n\omega_{\text{xc}}(n, m)\} \right]_{n=n(\vec{r}); m=m(\vec{r})}$ is the exchange-correlation magnetic field acting on spin. This is an *internal* magnetic field. If an *external* magnetic field, $\vec{B}_{\text{ext}}(\vec{r}) = B_{\text{ext}}(\vec{r})\hat{z}$, directed along the z axis is applied to the system one has instead of (5)

$$V_{\text{KS}}^\sigma(\vec{r}) = V_{\text{jel}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + \left[\frac{\partial}{\partial n} \{n\omega_{\text{xc}}(n, m)\} \right]_{n=n(\vec{r}); m=m(\vec{r})} - \sigma \mu_{\text{B}} (B_{\text{xc}}(\vec{r}) + B_{\text{ext}}(\vec{r})) . \quad (8)$$

The temperature appears in the self-consistent procedure only through the occupation numbers and the exchange-correlation thermodynamic potential. For low temperature (*i.e.* $T \ll T_{\text{F}}[n(\vec{r})]$ where $T_{\text{F}}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2k_{\text{B}}} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{2/3}$ is the local Fermi temperature), $\Omega_{\text{xc}}[n^+, n^-]$ may be safely replaced by it's value at $T = 0$, that is by $E_{\text{xc}}[n^+, n^-]$. This approximation is particularly valid inside the particle where the local density is almost constant and close to the bulk one.

The bulk Fermi temperature of simple metals being usually very high ($T_{\text{F}} \sim 3.6 \times 10^4$ K for Na) the above approximation is fully justified. However, near the surface the local density decreases by two to three orders of magnitude leading to a much smaller local Fermi temperature. Therefore, close to the surface, the temperature variation of $\Omega_{\text{xc}}[n^+, n^-]$ is important and must be taken into account. In the present study we have assumed that $\Omega_{\text{xc}}[n^+, n^-] = E_{\text{xc}}[n^+, n^-]$ and $\omega_{\text{xc}}[n^+, n^-] = \epsilon_{\text{xc}}[n^+, n^-]$. Since the functional form of E_{xc} is

generally not known, several approximations have been proposed. In the local-spin-density approximation (LSDA), the electron density of the inhomogeneous system is considered to be locally uniform. Thus, the results of the homogeneous interacting electron gas may be used as an input data to investigate inhomogeneous electron systems as metallic nanoparticles. In this work, we have used the form obtained by Perdew and Zunger [28, 29].

The chemical potential is determined self-consistently by requiring the conservation of the total number of electrons from Eq. (3) *i.e.*

$$N = \int n^+(\vec{r}) d\vec{r} + \int n^-(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (9)$$

The electron specific heat at constant volume is defined as

$$c_V \equiv \frac{C_V}{N} = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \quad (10)$$

where E is the total electron energy of the system given by

$$E = U - E_p + E_H + E_{xc} + E_{jel} \quad (11)$$

and S the grand-canonical entropy (for fermions) [25, 26]

$$S = -k_B \sum_{\sigma} \sum_i \{f_i^{\sigma} \ln f_i^{\sigma} + (1 - f_i^{\sigma}) \ln(1 - f_i^{\sigma})\}. \quad (12)$$

In the above expression, $E_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$ is the Hartree energy, $E_{jel} = \int V_{jel}(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r}$ and U is the internal energy of the system which reads

$$U = \sum_{\sigma} \sum_i f_i^{\sigma} \varepsilon_i^{\sigma}. \quad (13)$$

We note from (4) and (13) that we have

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} \sum_i f_i^{\sigma} \varepsilon_i^{\sigma} &= \sum_{\sigma} \sum_i f_i^{\sigma} \left\langle \varphi_i^{\sigma} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) \right| \varphi_i^{\sigma} \right\rangle \\ &= K + \sum_{\sigma} \int V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) n^{\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (14)$$

leading to the definitions of the kinetic energy, K and the potential energy, E_p

$$K = U - E_p = U - \sum_{\sigma} \int V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) n^{\sigma}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (15)$$

One also defines the magnetization M by

$$M = \mu_B \int m(\vec{r}) d\vec{r} \quad (16)$$

and $M_0 \equiv M(T = 0) = \mu_B(N^+ - N^-)$.

Finally, the Gibbs thermodynamic potential reads [25]

$$\Omega = E - ST - \mu N - \mu_B \int m(\vec{r}) B_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (17)$$

If $B_{\text{ext}}(\vec{r}) = B_{\text{ext}}$ the above formula reduces to the well known expression $\Omega = E - ST - \mu N - MB_{\text{ext}}$. The quantities T , N and B_{ext} are fixed.

Since we are working in the framework of the grand-canonical ensemble, it should be noted that N which appears in (9) is the average particle number. The fluctuation of this quantity can be expressed in terms of the occupation numbers. In the case of fermions we have [26]

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sum_{\sigma} \sum_i f_i^{\sigma} (1 - f_i^{\sigma}). \quad (18)$$

In order to justify the use of the grand-canonical ensemble for the description of a finite electron system the quantity $\Delta N/N$ should be small. In the thermodynamic limit, when the number of particles in the system approaches infinity, the particle number fluctuations vanish, and the grand canonical ensemble is equivalent to the canonical ensemble.

As discussed previously an explicit temperature dependence of the exchange-correlation thermodynamic potential energy Ω_{xc} should be in principle included in the model. The finite-temperature field formalism seems to be well adapted to undertake this task [22, 30, 31]. With respect to the exchange part which can be solved exactly (see below), the treatment of the correlation part is much more difficult. This issue is out of the scope of the present study and will be addressed in future work.

For the *unpolarized* electron gas, within the framework of the grand-canonical ensemble and the local-density approximation, let $\Omega_{\text{x}}[n; T]$ be the exchange contribution of the thermodynamic potential of the system ($\Omega_{\text{xc}} = \Omega_{\text{x}} + \Omega_{\text{c}}$). In the Hartree-Fock approximation [30] we have

$$\Omega_{\text{x}}[n; T] = -2 \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} V(|\vec{k} - \vec{k}'|) f_{\text{F}}(\vec{p} = \hbar \vec{k}) f_{\text{F}}(\vec{p}' = \hbar \vec{k}') \quad (19)$$

where $V(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$, $\beta = 1/k_{\text{B}}T$ and $f_{\text{F}}(\vec{p}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu_{\text{F}})} + 1}$ is the Fermi-Dirac function which depends on \vec{p} only through the electron energy $\epsilon_{\vec{p}} = \epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$ [32], and μ_{F} is the chemical potential of the Fermi gas. This latter quantity is solution of the equation [33, 34]

$$S(-\beta\mu_{\text{F}}, \frac{1}{2}) = \alpha_{\text{B}} \quad (20)$$

with the Sommerfeld's function

$$S(\bar{\alpha}_F, \rho) \equiv \frac{1}{\Gamma(\rho + 1)} \int_0^\infty \frac{z^\rho dz}{e^{(\bar{\alpha}_F + z)} + 1} \quad (21)$$

and

$$\alpha_B \equiv e^{\beta\mu_{\text{Bol}}} = \frac{1}{2}n\lambda_T^3 \quad (22)$$

where μ_{Bol} is the Boltzmann chemical potential and λ_T is the thermal de Broglie wavelength defined by $\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{1/2}$.

By definition we have

$$V_x(\vec{r}) = \left[\frac{d}{dn} \{n\omega_x(n)\} \right]_{n=n(\vec{r})}. \quad (23)$$

The evaluation of (19) can be carried out easily [22] and one finds

$$\Omega_x[n; T] = \Omega_x[n; 0]I(\bar{T}) \quad (24)$$

where $\Omega_x[n; 0] = E_x[n] = -k_F^4/4\pi^3$ leading to $V_x(\vec{r}; 0) = V_x(\vec{r}) = -\left(\frac{3n(\vec{r})}{\pi}\right)^{1/3}$ and

$$I(\bar{T}) = 2 \int_0^\infty \int_0^\infty x f(x) y f(y) \ln \left| \frac{x+y}{x-y} \right| dx dy \quad (25)$$

with $\bar{T} \equiv \frac{T}{T_F}$ and $f(x) = \frac{1}{\exp(x^2/\bar{T} + \bar{\alpha}_F) + 1}$. Finally from (23) one get's

$$V_x(\vec{r}; T) = V_x(\vec{r}; 0) \left(I(\bar{T}) - \frac{\bar{T}}{2} \frac{dI(\bar{T})}{d\bar{T}} \right). \quad (26)$$

We can then naturally extend the above result for the *spin-polarized* electron gas leading to

$$V_x^\sigma(\vec{r}; T) = V_x^\sigma(\vec{r}; 0) \left(I(\bar{T}) - \frac{\bar{T}}{2} \frac{dI(\bar{T})}{d\bar{T}} \right) \quad (27)$$

where $V_x^\sigma(\vec{r}; 0)$ is given in [28] and $\bar{T} = \frac{T}{T_F[n(\vec{r})]}$ with $T_F[n(\vec{r})] = \frac{1}{2k_B} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{2/3}$.

B. Mean Molecular Field (MMF)

The first thermodynamic model to describe magnetic ordering transitions was developed in 1907, almost exactly one hundred years ago, by P. Weiss [35]. He proposed a phenomenological theory of ferromagnetism in which he assumed that the *atomic* magnetic moments are localized and interact with one another through a molecular field proportional to the average magnetization. W. Heisenberg attributed this field to the quantum mechanical exchange interaction between neighboring atoms (direct exchange interaction). Within this

model, the Curie-Weiss law (*i.e.* $\chi^{-1} \propto (T - T_C)$ where χ is the magnetic susceptibility) which is verified by almost all ferromagnetic materials, is naturally explained. Defining the dimensionless quantities $\bar{M} = M/M_0$ and $\bar{T}_C = T/T_C$ the fundamental equation of the Weiss mean-field model is

$$\bar{M} = \tanh\left(\frac{\bar{M}}{\bar{T}_C} - \frac{\bar{\alpha}_C}{\bar{T}_C}\right) \quad (28)$$

where $\bar{\alpha}_C = \frac{\mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T_C}$ and T_C is the critical temperature (also called the Curie temperature for bulk materials) associated to the ferromagnetic-paramagnetic phase transition. Let us recall that the *order parameter* for this phase transition is the magnetization M . Within the framework of this model we have the following two limiting cases:

$$\begin{aligned} \bar{T}_C \rightarrow 0 &\Rightarrow 1 - \bar{M} \sim 2 \exp(-2/\bar{T}_C) \\ \bar{T}_C \rightarrow 1 &\Rightarrow \bar{M} \sim (1 - \bar{T}_C)^{1/2}. \end{aligned} \quad (29)$$

These two relations will be used for the interpretation of the LSDA results given in Sec. III.

C. Stoner model of the free electron gas

If ε is the energy of an electron in zero magnetic field, the energy of an electron with magnetic moment $\mu_B \sigma$ in a field B_{ext} is $\varepsilon - \sigma \mu_B B_{\text{ext}}$. The magnetic moment per unit volume of an electron gas is therefore

$$\mathcal{M} = \mu_B \int [f_0(\varepsilon - \mu - \mu_B B_{\text{ext}}) - f_0(\varepsilon - \mu + \mu_B B_{\text{ext}})] g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (30)$$

f_0 being the Fermi-Dirac function and $g(\varepsilon)$ the density of states. For a parabolic band one has

$$\mathcal{M} = \frac{n_0 \mu_B}{2\alpha_B} \left[S(-\beta(\mu + \gamma), \frac{1}{2}) - S(-\beta(\mu - \gamma), \frac{1}{2}) \right]. \quad (31)$$

In the above expressions, the chemical potential μ is determined by the condition

$$\frac{1}{2} \left[S(-\beta(\mu + \gamma), \frac{1}{2}) + S(-\beta(\mu - \gamma), \frac{1}{2}) \right] = \alpha_B, \quad (32)$$

where $\gamma = \mu_B B_{\text{ext}}$, α_B and the function $S(x, y)$ are defined in (22) and (21) respectively. If $\gamma = 0$ one recovers the equation (20) for the non-polarized electron gas.

In the Stoner theory of collective electron ferromagnetism [12, 36], the assumption is made that the energy includes now a term proportional to the spontaneous magnetization,

and given by $\pm \frac{U}{2} \delta$ with $\delta = \mathcal{M}/n_0 \mu_B$, the sign depending on whether the electron spin is antiparallel or parallel to $\vec{\mathcal{M}}$ (along the z -axis). The two previous equations are modified by replacing γ by $\gamma + \gamma'$ where $\gamma' = \frac{U}{2} \delta$.

It can be easily shown that [12] at $T = 0$ and $B_{\text{ext}} = 0$ a necessary condition for the existence of a spontaneous magnetization (ferromagnetism) is that $I \equiv \tilde{g}(E_F)(U/n_0) > 1$ where I is a dimensionless parameter and $\tilde{g}(\varepsilon)$ the density of states per spin. This is usually called the Stoner condition. We see that magnetism is favored when the density of states is high at the Fermi level. For simple metals, such as sodium, or noble metals, such as silver, it is well known that this condition is not fulfilled [9] leading to nonmagnetic bulk materials. Some remarks have to be done:

(a) If $\gamma' = 0$ one recovers the Pauli paramagnetism for a *free* electron gas. At $T = 0$, since $|\gamma|$ is only of the order of $10^{-4} E_F \sim 10^{-4}$ eV, by Taylor expanding (31) we obtain $\mathcal{M} = \chi_0 B_{\text{ext}}$ with $\chi_0 = \mu_B^2 g(E_F)$. This is the Pauli paramagnetic susceptibility. At finite temperature, we have $\chi_0(\bar{T}) = \chi_0 \times h(\bar{T})$ with $h(\bar{T}) = \int_0^\infty f(x) dx$ (\bar{T} and $f(x)$ have been defined after Eq. (25)). At low temperature we have the usual behavior $\lim_{t \rightarrow 0} h(t) = 1 - \left(\frac{\pi^2}{12}\right) t^2 + \mathcal{O}(t^4)$.

(b) If $\gamma' \neq 0$ and $T = 0$ for an *interacting* electron gas (through γ') we have $\chi = \mathcal{S} \times \chi_0$ where $\mathcal{S} = 1/[1 - \tilde{g}(E_F)(U/n_0)]$ is the Stoner's enhancement factor. At finite temperature we have, $\chi(\bar{T}) = \frac{\chi_0(\bar{T})}{1 + a \chi_0(\bar{T})}$ with $a = U/(2n_0 \mu_B^2)$ the molecular field coefficient. Above the critical temperature T_C we have $1/\chi \sim T^2 - T_C^2$ which is not *compatible* with the experimental observations $1/\chi \sim (T - T_C)$ (Curie-Weiss law).

In the LSDA the electrons within the metallic nanoparticle are treated as itinerant (or *delocalized*) electrons. Therefore, one may expect that the LSDA magnetic susceptibility as a function of temperature would rather follow the behavior predicted by the Stoner model. As we will see in the next section this is not the case. Surprisingly, the behavior is the one obtained from the MMF which has been discussed in the previous subsection and which is based on *localized* magnetic moments. The reason underlying this effect is that, for a finite electron system, the situation is quite different with respect to a Fermi gas (which is employed in the Stoner model through a parabolic band) since the level density is a *discrete* energy function $g^\sigma(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i^\sigma)$.

In the next section, many results of simulation are shown which illustrate the crucial role played by finite size effects on the itinerant magnetism at finite temperature.

III. RESULTS

Only clusters with partially filled shells (*i.e.*, unpaired spins) can experience a net magnetic moment in the absence of an external field. This fact is a direct consequence of the Hund's law of atomic physics. We learn from standard textbooks on magnetism that materials composed of atoms having partially *d* or *f* shells possess attractive magnetic properties. With the concept of "superatom" the same must be true for partially *d* or *f* cluster shells. Therefore, most of the calculations presented here have been performed for an open-shell sodium cluster containing 27 electrons. In agreement with the Hund's law and the spherical shell model we have checked that the LSDA ground state of Na_{27} corresponds to 7 unpaired *f* electrons having the same spin projection (see Fig.(1)). It leads to a magnetization $M_0 = 7\mu_B$ at $T = 0$ K or equivalently to $0.26\mu_B$ per atom (for comparison, a platinum cluster having 13 atoms, has a magnetic moment as high as $0.65\mu_B$ per atom [2]). For the exchange-correlation term we have employed the functional of Perdew and Zunger

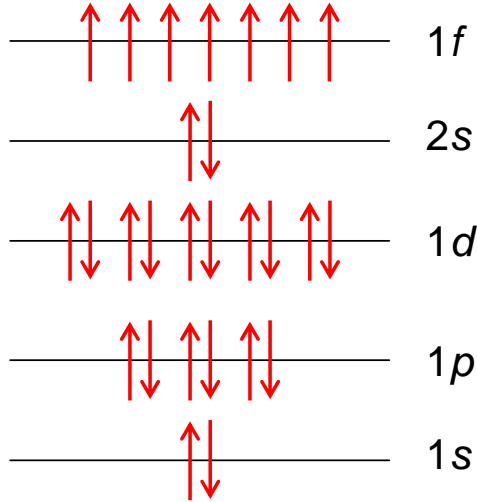


FIG. 1: Ground state configuration of Na_{27} .

[28]. Our numerical procedure has been checked by reproducing the results given in [29] for open shell sodium clusters at $T = 0$.

A. Thermodynamic Properties

In Figure (2) the chemical potential μ , the grand potential Ω , the entropy S and the heat capacity at constant volume c_V of Na_{27} are depicted as a function of temperature. The relation $\frac{\partial E}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T}$ has been checked numerically (see (10)), S being computed from (12) and E from (11).

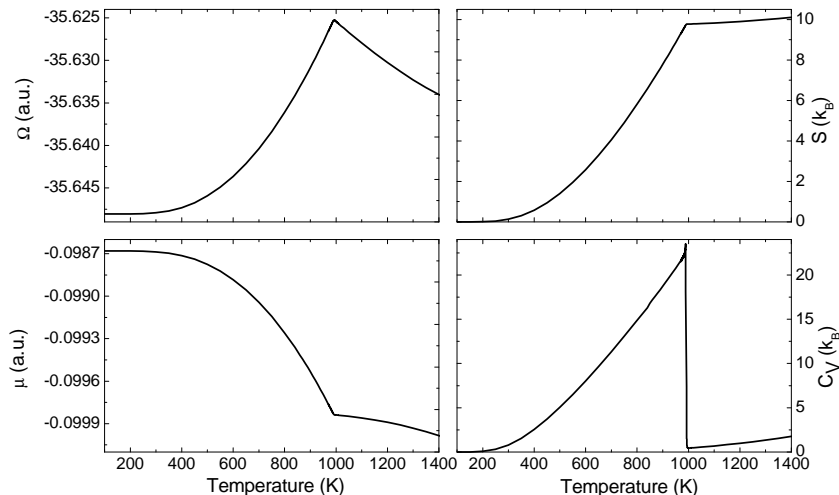


FIG. 2: Thermodynamic quantities of Na_{27} as a function of temperature calculated within the LSDA.

The heat capacity exhibits a finite discontinuity around $T_C = 989.5$ K. This behavior is characteristic of a second-order phase transition in a finite-size system [37]. Let us stress that, in the thermodynamic limit ($N \rightarrow \infty$), the heat capacity diverges. As expected for a second-order critical phenomenon, the other thermodynamic quantities μ, Ω and S are continuous at T_C but not their first derivative. It is also worth mentioning that the phenomenon of phase transition is only clearly defined at the thermodynamic limit.

In order to illustrate the critical character of this transition we show in Fig. (3) the number of iterations in the self-consistent Kohn-Sham procedure as a function of temperature. One clearly sees a dramatic increase of the iteration number at the critical temperature indicating the presence of large fluctuations.

As shown in Fig. (4), where the magnetization as a function of temperature is depicted, the critical phenomenon is associated to the full demagnetization of the nanoparticle: above

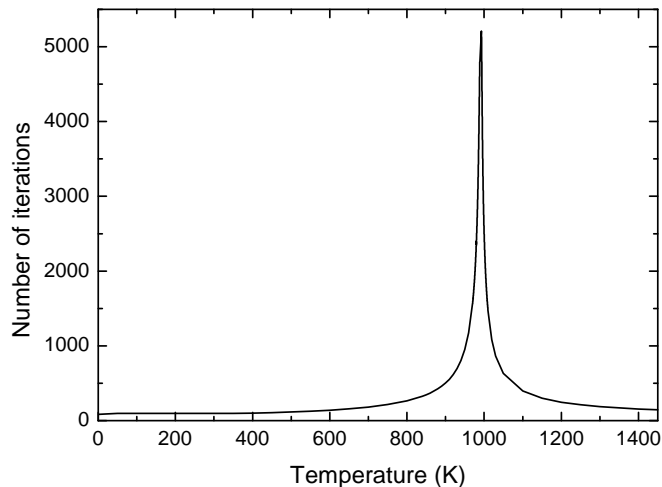


FIG. 3: Number of iterations as a function of temperature for Na_{27} .

T_C the system becomes paramagnetic. Thus, we have a ferromagnetic-paramagnetic "phase transition" of the cluster spin system and T_C is the associated critical temperature. In the inset of Fig. (4), the LSDA results are presented in normalized units (solid squares) along with the predictions of the molecular mean field (full line) given by Eq.(28) with $B_{\text{ext}} = 0$. Surprisingly, the two models (LSDA and MMF) give almost exactly the same results. Naturally, the MMF model does not provide neither the value of T_C nor the value of M_0 . It must be emphasized that even if LSDA includes electron correlations, the temperature dependence of the magnetization can be obtained from a pure mean-field model.

In order to better characterize the critical phenomenon it is necessary to study the behavior of the order parameter M for some limiting cases. In Fig. (5) the reduced magnetization is shown close to the critical temperature. In the mean field theory the so-called magnetization exponent β is defined as $\bar{M} \sim (T_C - T)^\beta$ for $T < T_C$ and $T \rightarrow T_C$ [37]. From Eq.(28) we see immediately that in the case of zero external field $\bar{M}^2 \cong 3\bar{T}_C \frac{T_C - T}{T_C}$ leading to $\beta = \frac{1}{2}$. In Fig. (5) we see that the LSDA magnetization starts to deviate from the mean-field result around 100 K ($\log_{10}(T_C - T) \approx 2$) below the critical temperature. At this temperature, the mean-field magnetization has already reached its asymptotic behavior $(T_C - T)^{1/2}$ which is represented by a dotted line in the figure. As expected, due to the finite size of the studied system, at this level of investigation [38], no meaningful information about this critical

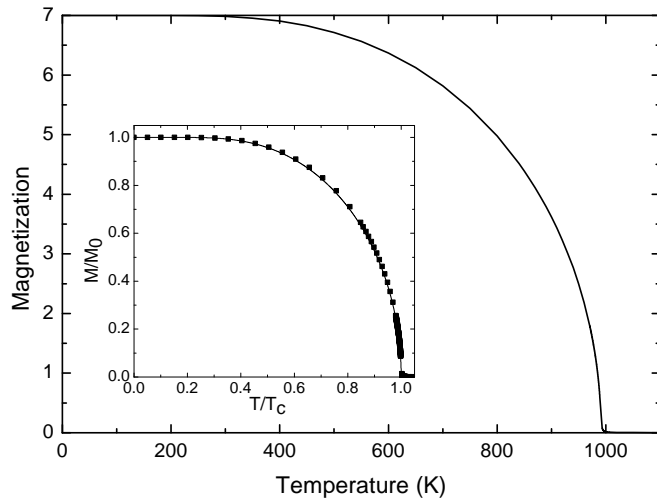


FIG. 4: Magnetization of Na_{27} (in units of μ_B) as a function of temperature. The inset shows the dependence of the reduced magnetization \bar{M} upon the reduced temperature \bar{T}_C . Full line: mean field given by Eq. (28) with $T_C = 989.5$ K, $M_0 = 7\mu_B$ and $B_{\text{ext}} = 0$; solid squares: LSDA.

exponent can be extracted from the LSDA results.

Near zero temperature the mean field model predicts that the magnetization deviates from its saturation value by a term $2 \exp(-2/\bar{T}_C)$. In Fig. (6) the behavior of the magnetization near zero temperature is depicted. We see that both models, MMF and LSDA, follow the same law but with different parameters.

It is well known that the calculation of magnetic properties require high numerical precision, in particular for the simulations performed close to the critical temperature $T = T_C$. In this work, we have checked that the convergence of the KS procedure can be achieved if one uses a precision criterium as small as 10^{-7} for the KS energies. This point is clearly illustrated in Fig. (7) where the magnetization, computed with different numerical precision, is shown close to the critical temperature.

Another point of interest concerns the role played by electron correlations on the magnetic properties. In Fig.(8) we show the magnetization of Na_{27} calculated including or not (*i.e.* V_x^σ instead of V_{xc}^σ in Eq. (5)) the correlation term in the LSDA model. It is clearly seen that the critical temperature is strongly enhanced (more than two times higher) when electron correlations are absent. The reason correlation effects favor the unmagnetized state is simple:

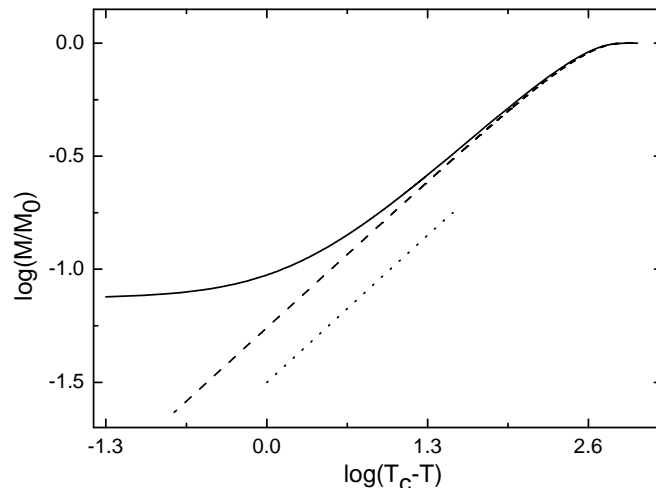


FIG. 5: Critical behavior of the reduced magnetization of Na_{27} close to the critical temperature. Mean-field result: dashed line; LSDA: full line. The dotted line represents the curve $\bar{M} \propto (1 - \bar{T}_C)^{1/2}$. It is drawn to guide the eyes for appreciating the asymptotic behavior of the magnetization in the mean-field model.

If only the exchange term is included (symbol X in Fig. (8)), the exclusion principle keeps electrons of parallel spin separated spatially, while electrons of antiparallel spin are spatially uncorrelated. In passing from the nonmagnetic to the ferromagnetic state, the large potential energy associated with these uncorrelated pairs is lost. In the correct (correlated, symbol XC in Fig. (8)) wave function, however, even electrons of antiparallel spins will avoid one another somewhat, and so there will be so much potential energy to be lost. Therefore, correlation should favor unmagnetized states, i.e., should decrease the Curie temperature of the system. This is the trend which is observed in Fig. (8).

We have also checked the modification of the results due to an explicit temperature dependence of the exchange thermodynamic potential energy given in Eq.(27). As seen on figure (8) the magnetization is only slightly modified. Due to its smallness this correction will be neglected in the following.

In Fig.(9) the spin densities of states as functions of temperature are depicted. For the sake of clarity the bar energy levels (*i.e.* KS energies) have been convoluted with a Lorentzian profile of 0.086 eV FWHM. One clearly sees that the thermal demagnetization is due to the

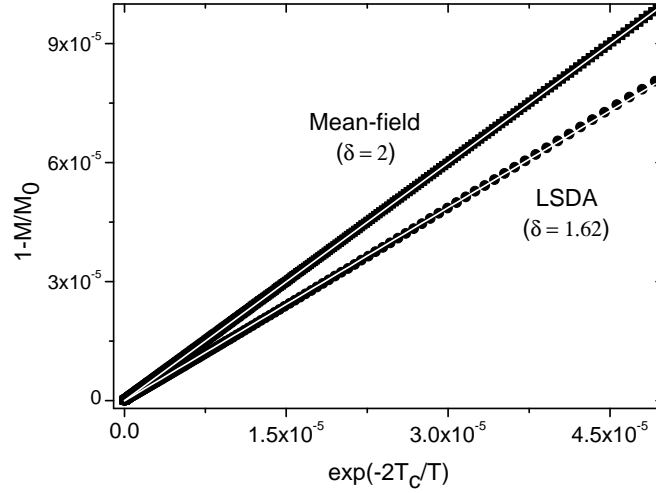


FIG. 6: Critical behavior of the reduced magnetization of Na_{27} close to zero temperature. The solid lines are linear fit to the points and $1 - \bar{M} = \delta \exp(-2/\bar{T}_C)$. Mean-field result: solid squares and $\delta = 2$; LSDA: solid circles and $\delta = 1.62$.

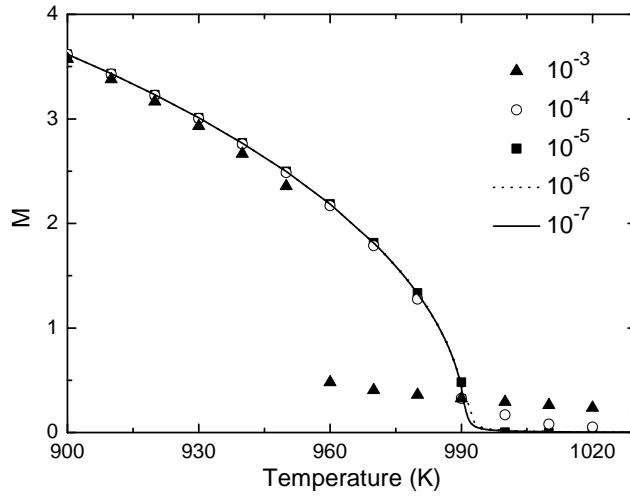


FIG. 7: Na_{27} magnetization (close to the critical temperature) as a function of temperature calculated at different numerical precision.

variation with increasing temperature of the chemical potential (the solid line moves from top to bottom), of the KS energies (the spin down(up) energies decrease(increase)) and the

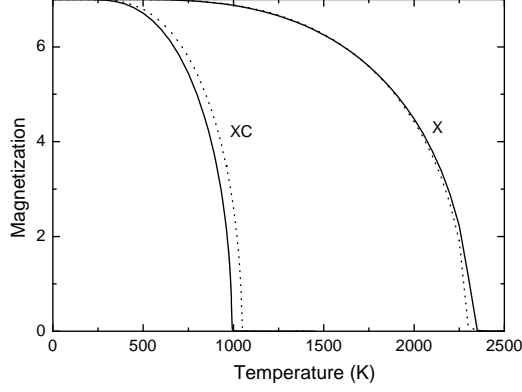


FIG. 8: Magnetization of Na_{27} with (XC) and without (X) electron correlations. Dotted line: corrected exchange term (see Eq.(27)).

Fermi occupation numbers. All the occupied orbitals of the ground state at zero temperature (five for this nanoparticle see Fig.(1)) and the LUMO (the horizontal dashed line in Fig.(9) shows the energy position of this orbital which is empty at $T = 0$ K) are playing a major role in the thermal evolution. More excited states above the LUMO are involved but their contribution is minor as compared to the one of the LUMO. It is worth noticing the position of the chemical potential (solid line in the figure) which is situated, according to the laws of quantum statistical mechanics, at equal distance in energy between the LUMO and the HOMO.

B. Charged clusters

Due to the problem of mass selection, most of the experiments on free mass-selected nanoparticles or clusters are carried out with charged species. We have computed the magnetization for two isoelectronic free open-shell sodium clusters having 27 valence electrons. Furthermore, it is also of interest to investigate the influence of the cluster charge on the magnetic properties. The results are presented in Fig. (10). With respect to the neutral case, the magnetization changes are weak, the critical temperature being slightly higher (lower) for the negatively (positively) charged cluster. As seen in the next subsection this result is consistent with the evolution of the temperature with the mass of the system.

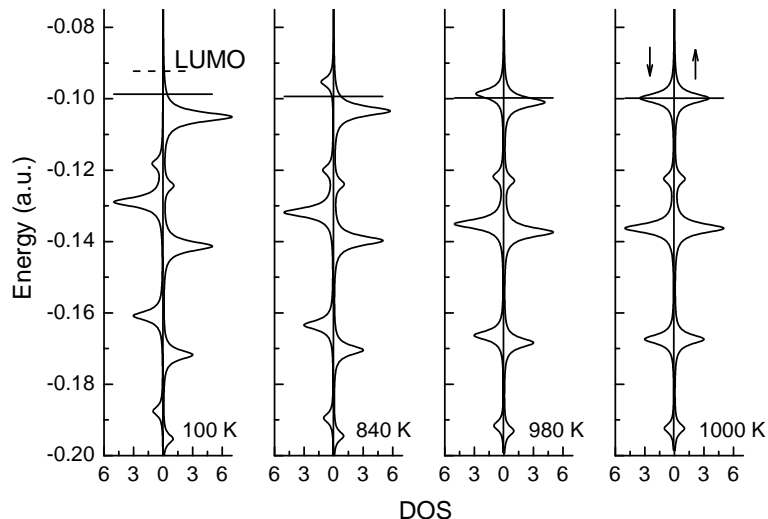


FIG. 9: Spin densities of states (SDOS) of Na_{27} as functions of temperature. For the sake of presentation and clarity, each energy level was convoluted with a Lorentzian profile of 0.086 eV FWHM. In each panel, the left side is for the spins down and the right side for the spins up, the horizontal solid line represents the position of the chemical potential μ . In the first panel (on the left) the horizontal dashed line represents the energy position of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) at $T = 100$ K.

C. Size evolution

Here we investigate the magnetism of partially filled f -shell nanoparticles. The reduced magnetization of Na_n with $n = 21..33$ as a function of $T_C - T$ is depicted in Fig. (11). These open electron systems correspond to the gradual filling of the f -shell. Of course, the two closed-shell clusters Na_{20} and Na_{34} bracketing this size interval are nonmagnetic. With the exception of 4 species (Na_n with $n = 21, 27, 32, 33$), all the curves are almost bunched together. This is true despite the fact that clusters having the same magnetization at zero temperature have their critical temperatures which differ notably (see the insert in Fig. (11) where the magnetization of Na_{23} and Na_{31} are shown). Surprisingly, if one represents the critical temperature as a function of the number of atoms (see Fig. (12)), the highest temperature does not correspond to Na_{27} (which has a half-filled f -shell and therefore the highest magnetization at $T = 0$ K) but is associated to Na_{26} . This is a clear size effect.

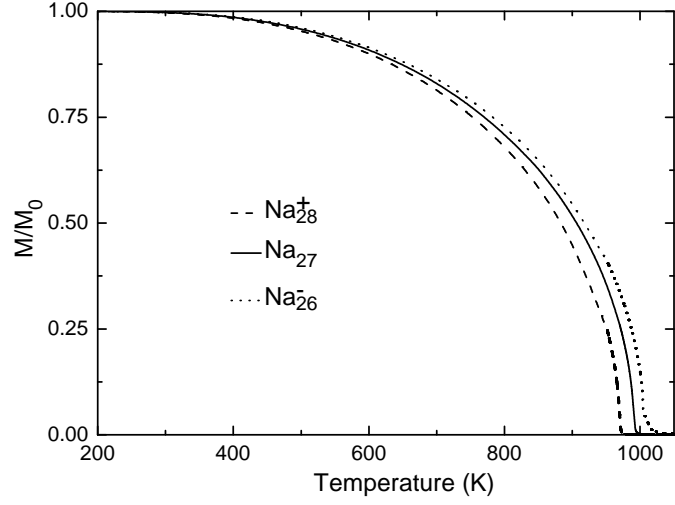


FIG. 10: Reduced magnetization of Na_{26}^- , Na_{27} and Na_{28}^+ as a function of temperature.

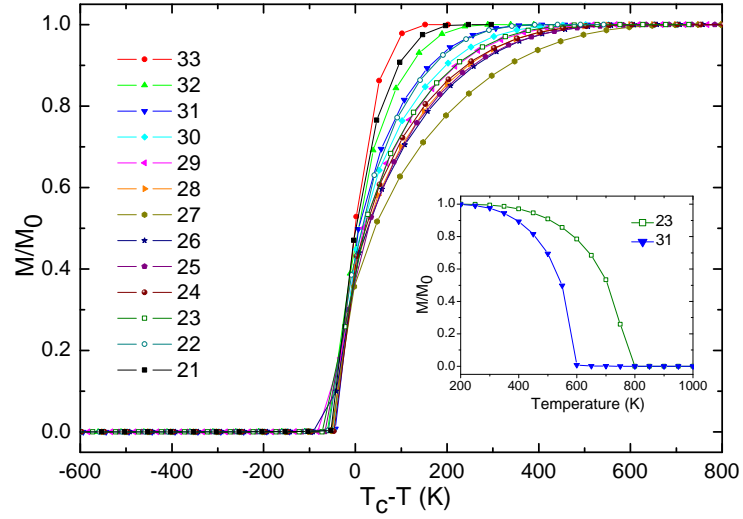


FIG. 11: Reduced magnetization of Na_n with $n = 21..33$ as a function of $T_C - T$. $M_0(n) = (n-20)\mu_B$ for $n = 21..27$ and $M_0(n) = (34 - n)\mu_B$ for $n = 27..33$. Inset: reduced magnetization of Na_{23} and Na_{31} as a function of T . The insert shows the reduced magnetization of two nanoparticles (Na_{23} and Na_{31}) having the same zero temperature magnetization $M_0 = 3\mu_B$ as a function of T .

Indeed, if one uses only the argument based on the number of aligned spins (which leads to associate the highest T_C to Na_{27}) one forgets the mass dependency of the critical temperature

(see below) which goes in the opposite direction. Let T_{ref} be the critical temperature for Na_{27} . This system constitutes our reference for the following discussion. In order to be more quantitative we have performed two complementary numerical simulations: (i) for a nanoparticle of 26 electrons (6 unpaired electrons) having the same volume as Na_{27} we have found a critical temperature larger than T_{ref} . This result is logical since the density, with respect to Na_{27} , is smaller; (ii) for a nanoparticle of 27 electrons (7 unpaired electrons) having the same volume as Na_{26} we have found a larger critical temperature. Once again, this result is logical since the density is now larger compared to the one of Na_{27} . Therefore, the fact that Na_{26} has a slightly larger critical temperature compared to Na_{27} is due to a combination of these two effects: size and number of unpaired electrons. Finally, let us stress that the subtle interplay between these two effects does not allow making any predictions in advance.

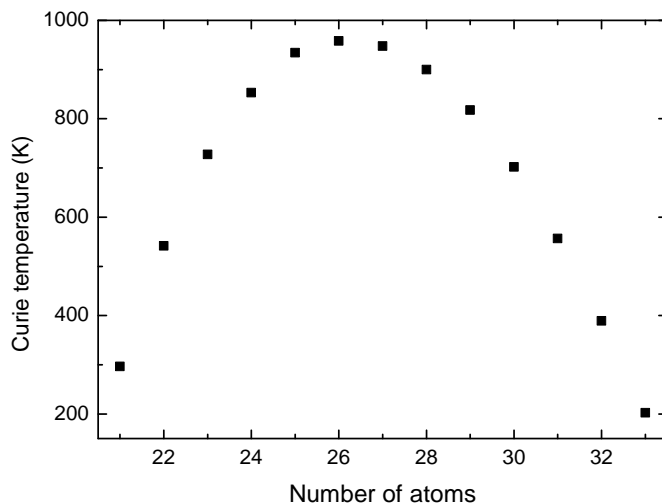


FIG. 12: Critical temperature of Na_n (with $n = 21..33$) as a function of n .

In the field of cluster physics a common size-dependent effect is related to the fraction of atoms (electrons) situated at the surface [39]. The fraction of electrons at the surface n_s scales, with the surface area divided by the volume, which is proportional to $n^{-1/3}$. Since sodium is paramagnetic in the bulk we must have $T_C \rightarrow 0$ when $n \rightarrow \infty$. The reduced magnetization for selected nanoparticles of increasing size ($n = 13, 27, 63, 191, 433$) is shown in Fig. (13). All the nanoparticles (except Na_{27}) have an half-filled d shell and $M_0 = 5\mu_B$.

As expected, the temperature range in which the system is magnetic diminishes strongly with increasing nanoparticle size and, in the bulk limit the magnetism disappears. Since

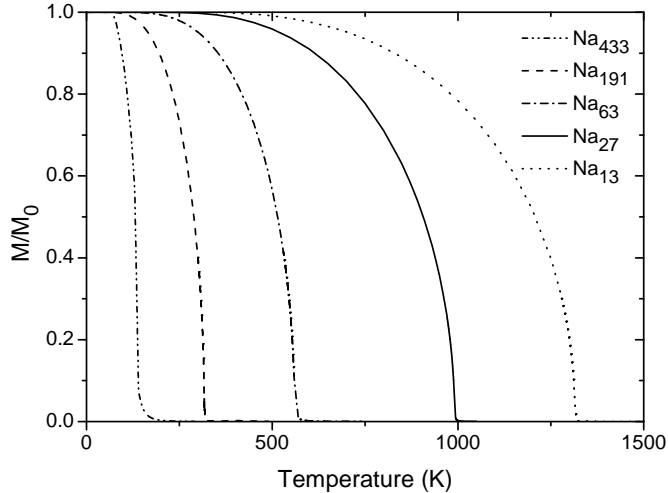


FIG. 13: Reduced magnetization as a function of temperature for half-filled d shell nanoparticles ($n = 13, 27, 63, 191, 433$): broken curves; Na_{27} : full line.

the magnetism studied here is related to the presence of electrons at the surface of the nanoparticle one may expect that the critical temperature scales with n_s and thus with $n^{-1/3}$. This behavior is clearly demonstrated in Fig. (14) where T_C is plotted against $n^{-1/3}$ for the same species as in Fig.(13).

D. Density

In Fig.(15) the magnetization of a nanoparticle containing 27 electrons as a function of temperature is shown for different bulk electron densities. We observe that the critical temperature decreases with the electron density. This trend is similar to the one observed for bulk ferromagnetic materials.

The physical explanation underlying this behavior is the following: exchange-correlation forces, which are responsible for the ferromagnetism, get more and more important when the density increases. Therefore, the thermal energy (with the associated critical temperature) needed to destroy the spin alignment equally increases.

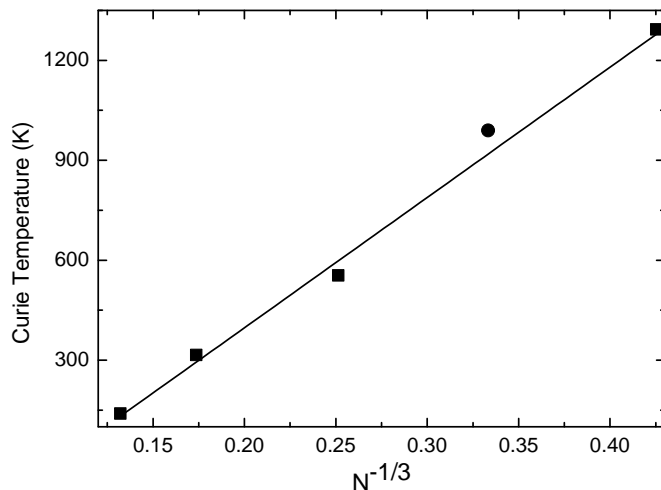


FIG. 14: Critical temperature of Na_n as a function of $n^{-1/3}$; Full squares $n = 13, 63, 191, 433$; Full dot: $n = 27$. The line represents a linear fit of the points.

It is also worth noticing that we observe the same effect as seen in Fig. (12): a higher spin density (small value of r_s) leads to stronger ferromagnetism (higher value of T_C). In Fig. (12) the volume of the nanoparticle is kept almost constant while the number of unpaired spins is varied leading to a change of the spin density.

E. Magnetic Field

We end this section by studying the influence of an external magnetic field applied along the z axis ($B_{\text{ext}} \neq 0$) to the cluster Na_{27} . Above the critical temperature the system becomes paramagnetic. In Fig.(16) the magnetization of Na_{27} as a function of B_{ext} for different temperatures is shown. It is worth noticing that the magnetization of Na_{27} is far from the saturation magnetization at $B_{\text{ext}} = 15$ Tesla.

The magnetic susceptibility is defined as $M = \chi B_{\text{ext}}$. This quantity is extracted from the linear behavior of the LSDA magnetization with respect to the external magnetic field. As we have seen previously, the LSDA results for the magnetization are very closed to the predictions of the molecular mean field model of Weiss (see Fig.(4)). The latter theory predicts that, above the critical temperature, the magnetic susceptibility χ is proportional to

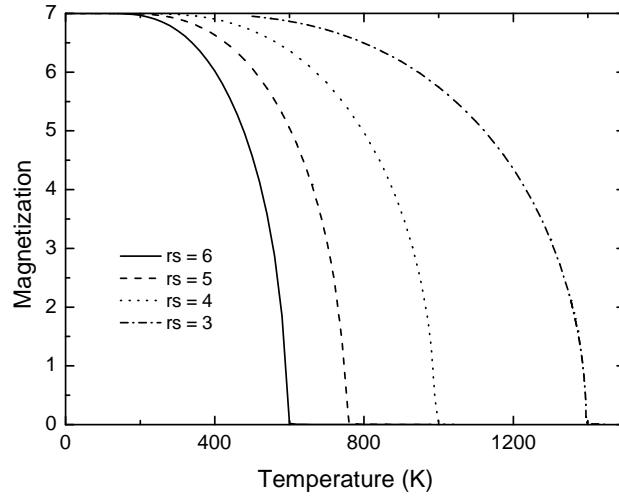


FIG. 15: Magnetization (in units of μ_B) of a nanoparticle containing 27 electrons as a function of temperature for different bulk electron densities $n_0 = \frac{3}{4\pi}r_s^{-3}$ with $r_s = 3, 4, 5, 6$.

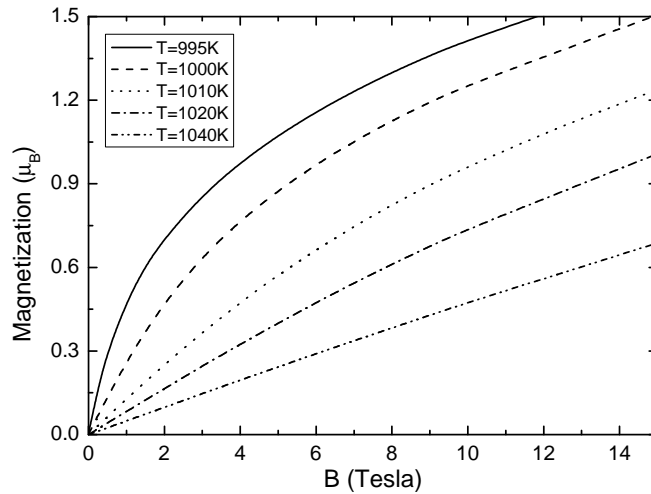


FIG. 16: Magnetization of Na_{27} (in units of μ_B) as a function of B_{ext} for different temperatures above T_C .

$1/(T - T_C)$ which constitutes the well-known Curie-Weiss law. Therefore, the LSDA model is also expected to verify this law. In Fig. (17) the inverse magnetic susceptibility $1/\chi$ is plotted against $T - T_C$. The linear behavior is clearly seen confirming the expected ten-

dency. Let us stress that this result is in agreement with recent experimental measurements performed on mass-selected platinum clusters [2].

It is also worth noticing that according to our previous discussion in (II C) the Stoner model using a parabolic band is not able to reproduce the Curie-Weiss law. Here, it is the discrete nature of the electron spectrum and therefore the finite size of the system which plays a crucial role in explaining this behavior.

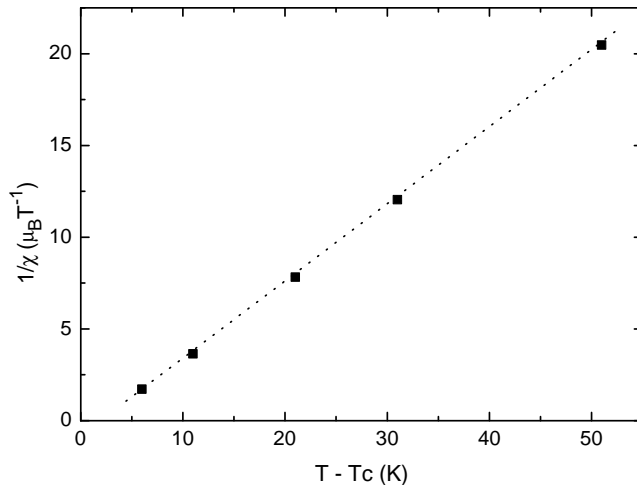


FIG. 17: Full squares: inverse LSDA Magnetic susceptibility of Na_{27} above de critical temperature as a function of $T - T_C$. The dotted line represents a linear fit of the points.

IV. CONCLUSIONS

Thermal magnetic properties of open-shell metallic nanoparticles of elements which are not magnetic in the bulk have been studied within the framework of the local spin density approximation at finite temperature and the jellium model. The magnetism of these nano-sized objects, which may be viewed as "superatoms", is only due to finite size effects and the electron spins are oriented in accordance with the Hund's law.

A magnetic critical phenomenon which has the characteristics of a second-order ferromagnetic-paramagnetic "phase transition" has been identified and studied. It constitutes the main result of this work.

The critical temperature vanishes in the bulk limit, scales with $N^{-1/3}$ and strongly depends on the electron correlations. Surprisingly, the LSDA reduced magnetization expressed in terms of T/T_C is almost identical to the one obtained from the molecular mean field approach of Weiss. Accordingly, it is found that the magnetic susceptibility above the critical temperature obeys the Curie-Weiss law which is verified by almost all bulk ferromagnetic materials. This result is in agreement with recent experimental measurements performed on small mass-selected platinum clusters [2]. This behavior seems to be due to the discrete character of the electron spectrum resulting from the finite size of the system.

In order to observe this magnetic critical phenomenon, it is important to be in a highly nonequilibrium regime where $T \gg T_i$. As described in [14, 15] such high electron temperature can be easily induced in noble and simple metal nanoparticles using ultrashort optical pulses.

V. ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank J. -Y. Bigot, F. Gautier and G. Manfredi.

-
- [1] J. P. Bucher, D. C. Douglass, and L. A. Bloomfield, "Magnetic properties of free cobalt clusters" *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3052 (1991).
 - [2] X. Liu et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 253401 (2006).
 - [3] M. Pereiro et al., *Phys. Rev. A* **75**, 063204 (2007).
 - [4] P. Crespo et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 087204 (2004).
 - [5] A. Sundaresan et al., *Phys. Rev. B* **74**, 161306(R) (2006).
 - [6] Shipra et al., *Sol. Stat. Comm.* **142**, 685 (2007).
 - [7] J. Fernandez-Rossier and J. J. Palacios, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 177204 (2007).
 - [8] E. Nielsen and R. Bhatt, *Phys. Rev. B* **76**, 176202 (2007).
 - [9] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).
 - [10] Itinerant magnetism in metals is caused by the exchange-correlation interaction between valence electrons. One simple and useful model for bulk itinerant magnetism is the Stoner model
 - [11] in which magnetism arise from a splitting between the up- and down spin bands and it

is favored when the density of states is high at the Fermi level. Although this model works reasonably well for magnetic properties at $T = 0$, it fails when applied to finite temperature properties. In particular it fails to reproduce the measured T_C (for Fe, Co and Ni about 5 times larger than the observed values) and the observed Curie-Weiss law above it. Improvements to this theory have been made that take into account the effect of spin fluctuations in a self consistent renormalized (SCR) manner [12].

- [11] E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A **165**, 372 (1938).
- [12] Tôru Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [13] The exchange interactions in metals among the conduction electrons themselves is often referred to as *itinerant exchange*.
- [14] J.-Y. Bigot, J.-C. Merle, O. Crégut, A. Daunois, Phys. Rev. Lett. **75**, 4702 (1995).
- [15] M. Maier et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 117405 (2006).
- [16] G. L. Eesley, Phys. Rev. Lett. **51**, 2140 (1983); R. W. Schoenlein et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 1680 (1987).
- [17] P. -A. Hervieux and J. -Y. Bigot, Phys. Rev. Lett. **92**, 197402 (2004).
- [18] S. Lundqvist and N. H. March, *Theory of the inhomogeneous electron gas* (Plenum, New York, 1983).
- [19] N. D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A1441 (1965).
- [20] W. Ekardt, Phys. Rev. B **29**, 1558 (1984).
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [22] U. Gupta and A. K. Rajagopal, Phys. Rep. **87**, 259 (1982).
- [23] W. Yang, Phys. Rev. A **38**, 5504 (1988).
- [24] M. Brack, O. Genzken and K. Hansen, Z. Phys. D **21**, 65 (1991).
- [25] L. D. Landau and E. M. Lifchitz, *Statistical physics* (Pergamon Press, Oxford, 1969).
- [26] M. Toda, R. Kubo and N. Saitô, *Statistical physics I* (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [27] M. I. Katsnelson and A. I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 7439 (2004).
- [28] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [29] P. Ballone, C. J. Umrigar and P. Delaly, Phys. Rev. B **45**, 6293 (1992).
- [30] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Body Systems* (Mc Graw-Hill, New-York, 1971).

- [31] S. Hong and G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **50**, 7284 (1994).
- [32] The general theory is developed in [31]. Here, we have used a simpler formulation given in [22] where only the kinetic part of the energy is taken into account in the Fermi-Dirac function.
- [33] R. C. Tolman, *The principles of Statistical Mechanics* (Dover Publications, Inc., New York, 1979).
- [34] For practical purposes, a useful fitting formula which reproduces the numerical solution of equation (20) for all T/T_F with a relative accuracy of 10^{-3} has been done in the appendix of: S. Micheau, F. A. Gutierrez, B. Pons and H. Jouin, *J. Phys. B* **38**, 3405 (2005). Note that, in the expression of $\alpha_4(t)$ the square brackets must be deleted.
- [35] P. Weiss, *J. Physique* **6**, 661 (1907).
- [36] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism* (Clarendon, Oxford, 2000).
- [37] E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena* (Calderon Press, Oxford, 1971).
- [38] Scaling techniques exist see for instance: K. Binder, *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [39] J. Jortner, *Z. Phys. D* **24**, 247 (1992).

Bibliographie

- [1] Robert G. Parr et Weitao Yang, "*Density functional theory of Atoms and Molecules*", Oxford University Press, New York 1989.
- [2] Reiner M. Dreizler et Eberhard K.U. Gross, "*Density functional theory, An approach to the Many-Body Problem*", Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1990.
- [3] Helmut Eschrig, "*The fundamentals of Density Functionnal Theory*", B.G. Verlagsgesellschaft, Stuttgart - Leipzig 1996.
- [4] C. Fiolhais, F. Nogueira et M. Marques, "*A primer in Density Functional Theory*", Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2003.
- [5] Bernard Diu, Claudine Guthman, Danielle Lederer et Bernard Roulet, "*Eléments de physique statistique*", Hermann, Paris 1985.
- [6] Burkard Hillebrands and Kamle Ouadjela, "*Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures I*", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2002.
- [7] Burkard Hillebrands and Kamle Ouadjela, "*Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures II*", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2003.
- [8] Gerald D. Mahan, "*Many particles physics*", Plenum Press, New York 1990.
- [9] Gerald D. Mahan et K. R. Subbaswamy, "*Local Density Theory of Polarizability*" Plenum Press, New York, 1990.
- [10] John D. Jackson, "*Classical Electrodynamics*", John Wiley and Sonns Inc., New York 1999.
- [11] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, "*Solid State Physics*", JHarcourt College Publishers, New York 1976.
- [12] J.P. Blaizot et G. Ripka, "*Quantum theory of Finite Systems*", MIT Press, Cambridge, Mass 1986.
- [13] M. Toda, R. Kubo et N. Saitô, "*Statistical physics I*", Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [14] P. M. Chaikin et T. C. Lubensky, "*Principles of condensed matter physics*", Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [15] E. Stanley, "*Introduction to phase transitions and critical phenomena*", Calderon Press, Oxford, 1971.
- [16] Paul Arnaud, "*Cours de chimie physique 3^{eme} édition*", Dunod, Paris, 1993.
- [17] Uwe Kreibig et Michael Vollmer, "*Optical Properties of Metal Clusters*", Springer-Verlag, Berlin et Heidelberg, 1995.
- [18] Lev Landau, Evguéni Lifchitz et L. Pitaevskii, "*Physique théorique*", MIR, Paris, 1990.
- [19] Lev Landau, Evguéni Lifchitz, L. Pitaevskii, et V. Berestetskii, "*Électrodynamique quantique*", MIR, Paris, 1989.

- [20] Lev Landau et Evguéni Lifchitz, "*Statistical physics*" vol. 5 et 9, third edition, Pergamon Press, New York, 1980.
- [21] Paul Strange, "*Relativistic Quantum Mechanics : With Applications in Condensed Matter and Atomic Physics*", Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [22] V. Devanathan, "*Angular Momentum Techniques in Quantum Mechanics*", Kluwer Academic Publishers, New York - Boston - Dordrecht - London - Moscow, 2002.
- [23] Albert Messiah, "*Mécanique quantique*", Dunot, Paris, 2003.
- [24] M. Abramovitch et I. Stegun "*Handbook of Mathematical functions*", Dover publications Inc., New York, 1972.
- [25] Leonard I. Schiff, "*Quantum mechanics*", McGraw-Hill Book Company, Tokyo, 1955.
- [26] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, "*Quantum mechanics*", McGraw-Hill Book Company, Tokyo, 1955.
- [27] David Pines et Philippe Nozières, "*The Theory of Quantum Liquids*", W.A. Benjamin, Inc., New York, 1966.
- [28] M. E. Casida, "*Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*" - vol. 4, J. M. Seminario - Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [29] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, et M. Petersilka, "*Topics in Current Chemistry*" (pp 81-172) Springer, Berlin, 1996.
- [30] S. Lundqvist et N. H. March, "*Theory of the inhomogeneous electron gas*" Plenum Press, New York, 1983.
- [31] G. Vignale et W. Kohn, "*Electronic Density Functional Theory*", Plenum Press, New York, 1997.
- [32] M. Ya. Amusia, "*Atomic Photoeffect*" Plenum, New York, 1990.
- [33] C. J. Joachain, "*Quantum Collision Theory*" North-Holland, Amsterdam, 1975.
- [34] Claude Cohen-Tannoudji, Jacques Dupont-Roc et Gilbert Grynberg, "*Processus d'interaction entre photons et atomes*" CNRS éditions, Paris, 2001.
- [35] Henrik Bruus et Karsten Flensberg, "*Many-body quantum theory in condensed matter physics*" Copenhagen, 2002.
- [36] Uichiro Mizutani, "*Introduction to the electron theory of metals*" Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [37] Tôru Moriya, "*Spin fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*" Springer Verlag, Berlin, 1985.
- [38] H.A. Bethe et R. Jackiw, "*Intermediate quantum mechanics*" The Benjamin Cummings Publishing Company, 1986.

Publications

DFT et théories multi-électroniques

- [39] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [40] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [41] S. Shlomo and G. Bertsh, Nucl. Phys. A **243**, 507 (1975).

- [42] P. Hohenberg et W. Kohn "*Inhomogeneous Electron Gas*" Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [43] N. D. Mermin "*Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas*" Phys. Rev. **137**, A1441 (1965).
- [44] M. Brack "*The physics of simple metal clusters : self-consistent jellium model and semiclassical approach*" Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993).
- [45] W. De Heer "*The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models*" Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993).
- [46] K. Clemenger "*Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters*" Phys Rev. B **32**, 1359 (1985).
- [47] V.O. Nesterenko, W. Kleinig et P.-G. Reinhard "*Landau fragmentation and deformation effects in dipole response of sodium clusters*" Eur. Phys. J. D **19**, 57 (2002).
- [48] B. Gervais, E. Giglio, A Ipatov et J. Douady "*Effective numerical method for theoretical studies of small atoms clusters*" Comp. Mat. Sc. **35**, 359 (2006).
- [49] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud et C. A. Ullrich "*Nonlinear electron dynamics in metal clusters*" Phys. Rep. **337**, 493 (2000).
- [50] J. P. Perdew et Alex Zunger "*Self-interaction correction to density-functionnal approximations for many-electron systems*" Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [51] J. P. Perdew, E. R. McMullen et Alex Zunger "*Density-functionnal theory of the correlation energy in atoms and ions : A simple analytic model and a challenge*" Phys. Rev. A **23**, 2785 (1981).
- [52] J. P. Perdew et Y. Wang "*Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*" Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [53] P. Ballone, C. J. Umrigar et P. Delaly "*Energies, densities, and pair correlation functions of jellium spheres by the variational Monte Carlo method*" Phys. Rev. B **45**, 6293 (1992).
- [54] A. Rubio et L. Serra "*Dielectric screening effects on the photoabsorption cross section of embedded metallic clusters*" Phys. Rev. B **48**, 18222 (1993).
- [55] S. V. Parter "*On the Legendre-Gauss-Lobatto Points and Weights*" J. Sci. Comp. **14**, 347 (1999).
- [56] C. A. Ullrich, P. -G. Reinhard et E. Suraud "*Simplified implementation of self-interaction correction in sodium clusters*" Phys. Rev. A, **62**, 053202 (2000).
- [57] J. F. Dobson, J. Wang et T. Gould "*Correlation energies of inhomogeneous many-electron systems*" Phys. Rev. B, **66**, 081108 (2002).
- [58] F. Furche et T.V. Voorhis "*Fluctuation-dissipation theorem density-functionnal theory*" J. Chem. Phys., **122**, 164106 (2005).
- [59] O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist "*Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functionnal formalis*" Phys. Rev. B, **13**, 4274 (1976).
- [60] G. B. Bachelet et M. Schlüter "*Relativistic non-conserving pseudopotentials*" Phys. Rev. B, **25**, 2103 (1982).
- [61] G. B. Bachelet, D. R. Hamann et M. Schlüter "*Pseudopotentials that work : From H to Pu*" Phys. Rev. B, **26**, 4199 (1982).
- [62] D. R. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang "*Norm-Conserving Pseudopotentials*" Phys. Rev. Lett, **43**, 1494 (1979).
- [63] L. Kleinman "*Relativistic norm-conserving pseudopotential*" Phys. Rev. B, **21**, 2630 (1980).
- [64] E. Runge et E. K. U. Gross "*Density-Functionnal Theory for Time-Dependent Systems*" Phys. Rev. Lett., **52**, 997 (1984).

- [65] R. van Leeuwen "Causality and Symmetry in Time-Dependent Density-Functional Theory" Phys. Rev. Lett., **80**, 1280 (1998).
- [66] J. Wang et S.-I. Chu "Multiphoton detachment of H-. II. Intensity-dependent photodetachment rates and threshold behavior-complex-scaling generalized pseudospectral method" Phys. Rev. A, **50**, 3208 (1994).
- [67] W. Kohn "Cyclotron Resonance and de Haas-van Alphen Oscillations of an Interacting Electron Gas" Phys. Rev., **123**, 1242 (1961).
- [68] P.A. Maksym et T. Chakraborty "Quantum dots in a Magnetic Field : Role of Electron-Electron Interactions" Phys. Rev. Lett., **65**, 108 (1990).
- [69] T. Sako, P.-A. Hervieux et G.H.F. Diercksen "Distribution of oscillator strength in Gaussian quantum dots : An energy flow from center-of-mass mode to internal modes" Phys. Rev. B, **74**, 045329 (2006).
- [70] M. Madjet, C. Guet et W.R. Johnson "Comparative study of exchange-correlation effects on the electronic and optical properties of alkali-metal clusters" Phys. Rev. A, **51**, 1327 (1995).
- [71] J. F. Dobson, Phys. Rev. Lett. **73**, 2244 (1994).
- [72] G. Vignale and M. Rasolt, Phys. Rev. Lett. **59**, 2360 (1987).
- [73] A. Zangwill and P. Soven, Phys. Rev. A **21**, 1561 (1980).
- [74] Z. Levine and P. Soven, Phys. Rev. Lett. **50**, 2074 (1983).
- [75] W. Eckardt, Phys. Rev. B **31**, 6360 (1985).
- [76] J. Lermé et al., Eur. Phys. J. D **4**, 95 (1998).
- [77] A. G. Eguiluz, Phys. Rev. Lett. **51**, 1907 (1983).
- [78] E. Lipparini and Ll. Serra, Phys. Rev. B **57**, R6830 (1998).
- [79] M. Petersilka et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 1212 (1996).
- [80] A. K. Rajagopal, Phys. Rev. B **17**, 2980 (1978).
- [81] M. I. Katsnelson and A. I. Lichtenstein, J. Phys. : Condens. Matter **16**, 7439 (2004).
- [82] L. Serra, F. Garcias, J. Navarro, N. Barbern, M. Barranco, and M. Pi "Electronic surface excitations of cavities in metals" Phys. Rev. B, **46**, 9369 (1992).
- [83] Y. Yin, P.-A. Hervieux, R.A. Jalabert, G. Manfredi, E. Maurat, et D. Weinmann "Spin-dependent dipole excitation in alkali-metal nanoparticles" soumis à Phys. Rev. B
- [84] W. Ekardt Phys. Rev. B **31** 6360 (1985).

Echange-Correlation à température finie

- [85] R. D. Cowan et J. Ashkin "*Extention of the Thomas-Fermi-Dirac Statistical Theory of the Atom to Finite Temperatures*" Phys. Rev. **105**, 144 (1957).
- [86] S. Hong et G. D. Mahan "*Temperature dependence of the Hartree-Fock approximation*" Phys. Rev. B **50**, 7284 (1994).
- [87] S. Hong et G. D. Mahan "*Correlation energy and its temperature dependence*" Phys. Rev. B **53**, 1215 (1996).
- [88] A. Görling et M. Levy "*Correlation-energy fonctionnal and its high-density limit obtained from a coupling-constant perturbation expansion*" Phys. Rev. B **47**, 13105 (1993).

- [89] S. Pittalis et S. Kurth *"The Optimized Effective Potential Method"* 37th IFF Spring School 2006 Institute of Solid State Research, Computational Condensed Matter Physics - Lectures Notes
- [90] U. Gupta et A. K. Rajagopal *"Inhomogeneous electron gas at nonzero temperatures : Exchange effects"* Phys. Rev. A **21**, 2064 (1980).
- [91] U. Gupta et A. K. Rajagopal *"Exchange-correlation potential for inhomogeneous electron systems at finite temperatures"* Phys. Rev. A **22**, 2792 (1980).
- [92] U. Gupta et A. K. Rajagopal, Phys. Rep. **87**, 259 (1982).
- [93] W. Yang Phys. Rev. A **38**, 5504 (1988).
- [94] C. Zener *"Interaction Between the d Shells in the Transition Metals"* Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [95] P.-A. Hervieux, A. Benabbas, V. Halté, and J.-Y. Bigot, Eur. Phys. J. D **24**, 185 (2003).
- [96] P.-A. Hervieux, and J.-Y. Bigot *"Surface Plasmon Dynamics of Simple Metal Clusters Excited with Femtosecond optical pulses"* Phys. Rev. Lett. **92**, 197402 (2004).

Fullerènes

- [97] L. F. Ruiz, P. -A. Hervieux, J. Hanssen, M. F. Politis, et F. Martin, Int. J. Quantum Chem. **86**, 106 (2002).
- [98] D. Bauer, F. Ceccherini, A. Macchi, and F. Cornolti, Phys. Rev. A **64**, 063203 (2001).
- [99] E. Cormier, P.-A. Hervieux, R. Wiehle, B. Witzel and H. Helm, Eur. Phys. J. D **26**, 83 (2003).
- [100] W. Rudolph, P. Dorn, X. Liu, N. Vretenar and R. Stock, Applied Surface Science **208-209**, 327 (2003).
- [101] E. E. B. Campbell, K. Hansen, K. Hoffmann, G. Korn, M. Tchapyguine, M. Wittmann, and I. V. Hertel, Phys. Rev. Lett. **84**, 2128 (2000).
- [102] L. Hackermüller, K. Hornberger, B. Brezger, A. Zeilinger et M. Arndt, *"Decoherence of matter waves by thermal emission of radiation"* Nature **427**, 711 (2004).
- [103] M.J. Puska et R.M. Nieminen, *"Photoabsorption of atoms inside C₆₀"* Phys. Rev. A **47**, 1181 (1993).
- [104] O. Frank et J.-M. Rost, *"Diffraction effects in the photoionisation of clusters"* Chem. Phys. Lett. **271**, 367 (1997).
- [105] Y.B. Xu, M.Q. Tan et U. Becker, *"Oscillations in the photoionisation cross-section of C₆₀"* Phys. Rev. Lett. **76**, 3538 (1996).
- [106] L. Hackermüller, K. Hornberger, B. Brezger, A. Zeilinger et M. Arndt, *"Decoherence of matter waves by thermal emission of radiation"* Nature **427**, 711 (2004).
- [107] K. Hornberger, L. Hackermüller, et M. Arndt, *"Influence of molecular temperature on the coherence of fullerenes in a near-field interferometer"* Phys. Rev. A **71**, 023601 (2005).

Agrégats, thermodynamique, physique du solide et autre

- [108] P. Crespo, et al., *"Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles"* Phys. Rev. Lett. **93**, 087204 (2004).
- [109] X. Liu et al., *"Structure and Magnetization of Small Monodisperse Platinum Clusters"* Phys. Rev. Lett. **97**, 253401 (2006).
- [110] M. Pereiro, D Baldomir et J. E. Arias, *"Unexpected magnetism of small silver clusters"* Phys. Rev. A **75**, 063204 (2007).
- [111] P. Weiss, J. Physique **6**, 661 (1907).

- [112] L. Jiang et Hai-Lung Tsai, "Improved Two-Temperature Model and Its Application in Ultrashort Laser Heating of Metal Films" *J. of Heat Transfer* **127**, 1167 (2005).
- [113] E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A165**, 372 (1938).
- [114] J. Jortner, *Z Phys. D* **24**, 247 (1992).
- [115] W. E. Klotzbücher et G. A. Ozin, "Optical Spectra of Hafnium, Tungsten, Rhenium, and Ruthenium Atoms and Other Heavy Transition-Metal Atoms and Small Clusters ($Zr_{1,2}$, $Pd_{1,2}$, $Au_{1,2,3}$) in Noble Gas Matrices Improved Two-Temperature Model and Its Application in Ultrashort Laser Heating of Metal Films" *Inorganic Chemistry* **19**, 3767 (1980).
- [116] R.H.M. Groeneveld et al., *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995).
- [117] J.M. Weber et al., *Chem. Phys.* **239**, 271 (1998).
- [118] T. Q. Qiu et al., *Int. J. Heat Mass Transfer* **37**, 2799 (1994).
- [119] J. G. Fujimoto et al., *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1837 (1984); L. Jiang and H. -L. Tsai, *J. Heat Transfer* **127**, 1167 (2005).
- [120] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
- [121] K. Hornberger, "Thermal limitation of far-field matter-wave interference" *Phys. Rev. A* **73**, 052102 (2006).
- [122] S.M. Badalyan, A. Matos-Abiague, G. Vignale et J Fabian "Anisotropic plasmons in a two-dimensional electron gas with spin-orbit interaction" *Phys. Rev. B* **79**, 205305 (2009).

Expériences de désaimantation ultrarapide

- [123] W. F. Brown "Relaxational Behavior of Fine Magnetic Particles" *J. Appl. Phys.* **30**, 130S (1959).
- [124] J. Wang, C. Sun, J. Kono, A. Oiwa, H. Munekata, Ł. Cywiński, and L. J. Sham "Ultrafast Quenching of Ferromagnetism in InMnAs Induced by Intense Laser Irradiation" *Phys. Rev. Lett.* **95**, 167401 (2005).
- [125] J. Wang, Ł. Cywiński, C. Sun, J. Kono, H. Munekata, and L. J. Sham "Femtosecond demagnetization and hot-hole relaxation in ferromagnetic $Ga_{1-x}Mn_xAs$ " *Phys. Rev. B* **77**, 235308 (2008).
- [126] E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot "Ultrafast Spin Dynamics in Ferromagnetic Nickel" *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4250 (1996).
- [127] A. Laraoui, V. Halté, M. Vomir, J. Venuat, M. Albrecht, E. Beaurepaire, and J.-Y. Bigot "Ultrafast spin dynamics of an individual $CoPt_3$ ferromagnetic dot" *Eur. Phys. J. D* **43**, 251 (2007).
- [128] L. Guidoni, E. Beaurepaire, and J.-Y. Bigot "Magneto-optics in the Ultrafast regime : thermalization of Spin Populations in Ferromagnetic Films" *Phys. Rev. Lett.* **89**, 017401 (2002).
- [129] M. Vomir, L.H.F. Andrade, E. Beaurepaire, A. Albrecht, et J.-Y. Bigot "Ultrafast magnetization dynamics investigated in real space (invited)" *J. App. Phys.* **99**, 08A501 (2006).
- [130] J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, J. Hohlfeld, and E. Matthias "Magnetization dynamics of Ni and Co films on Cu(001) and of bulk nickel surfaces" *Phys. Rev. B* **99**, R6608 (1999).
- [131] B. Koopmans, M. van Kampen, J.T. Kohlhepp and W. J. de jonge "Ultrafast Magneto-Optics in Nickel : Magnetism or Optics?" *Phys. Rev. Lett.* **85**, 844 (2000).
- [132] B. Koopmans, M. van Kampen, and W. J. de jonge "Experimental access to femtosecond spin dynamics" *J. Phys. Cond. Mat.* **15**, S723 (2003).
- [133] M. Cinchetti, M. Sánchez Albaneda, D. Hoffman, T. Roth, J.-P. Wüstenberg, M. Krau, O. Andreyev, H. C. Schneider, M. Bauer, and M. Aeschlimann "spin-Flip Processes and Ultrafast Magnetization Dynamics in Co : Unifying the Microscopic and Macroscopic View of Femtosecond Magnetism" *Phys. Rev. Lett.* **97**, 177201 (2006).

- [134] A. Scholl, L. Baumgarten, R. Jacquemin et W. Eberhardt "Ultrafast Spin Dynamics of Ferromagnetic Thin Films Observed by fs Spin-Resolved Two-Photon Photoemission" *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5146 (1997).
- [137] H.-S. Rhie, H. A. Dürr, et W. Eberhardt "Femtosecond Electron and Spin Dynamics in Ni/W(110) Films" *Phys. Rev. Lett.* **90**, 247201 (2003).
- [136] C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, R. Mitzner, T. Quast, K. Holldack, S. Khan, C. Lupulescu, E. F. Aziz, M. Wietstruk, H. A. Dürr, and W. Eberhardt "Femtosecond modification of electron localization and transfer of angular momentum in nickel" *Nature Materials* **6**, 740 (2007).
- [137] H.-S. Rhie, H. A. Dürr, and W. Eberhardt "Femtosecond Electron and Spin Dynamics in Ni/W(110) Films" *Phys. Rev. Lett.* **90**, 247201 (2003).
- [138] C.D. Stanciu, F. Hansteen, A.V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsukamoto, A. Itoh et Th. Rasing "All-Optical Magnetic Recording with Circularly Polarized Light" *Phys. Rev. Lett.* **99**, 047601 (2007).
- [139] C.D. Stanciu, F. Hansteen, A.V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsukamoto, A. Itoh et Th. Rasing "Ultrafast Interaction of the Angular Momentum of Photons with Spins in the Metallic Amorphous Alloy GdFeCo" *Phys. Rev. Lett.* **98**, 277401 (2007).
- [140] J. Wang, I. Cotoros, K.M. Dani, X. Liu, J.K. Furdyna et D.S. Chemla "Ultrafast Enhancement of Ferromagnetism via Photoexcited Holes in GaMnAs" *Phys. Rev. Lett.* **98**, 217401 (2007).
- [141] Th. Gerrits, H. A. M. van den Berg, J. Hohlfeld, L. Bär, et Th. Rasing, "Ultrafast precessional magnetization reversal by picosecond magnetic field pulse shaping" *Nature* **418**, 509 (2002).
- [142] L. Xiaodong, X. Zhen, G. Ruixin, H. Haining, C. Zhifeng, W. Zixin, D. Jun, Z. Shiming et L. Tianshu, "Dynamics of magnetization, reversal, and ultrafast demagnetization of TbFeCo amorphous films" *Appl. Phys. Lett.* **92**, 232501 (2009).
- [143] H. Chih-Hao, C. Tai-Yen et S.H. Dong, "Size-Dependent Ultrafast Magnetization Dynamics in Iron Oxide (Fe_3O_4) Nanocrystals" *Nano Lett.* **8**, 571 (2008).
- [144] E. Beaurepaire, G.M. Turner, S.M. Harrel, M.C. Beard, J.-Y. Bigot et C.A. Schmuttenmaer, "Coherent terahertz emission from ferromagnetic films excited by femtosecond laser pulses" *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3465 (2004).
- [145] E. Carpena, E. Mancini, C. Dallera, M. Brenna, E. Puppini et S. De Silvestri "Dynamics of electron-magnon interaction and ultrafast demagnetization in thin iron films" *Phys. Rev. B* **78**, 174422 (2008).
- [146] K.-H. Speidel, S. Schielke, O. Kenn, J. Leske, D. Hohn, G. Müller, R. Ernst, N. Gemein, M. Offer, J. Gerber, P. Maier-Komor, M. Toulemonde, "*Evidence for the ion-induced electronic spike on fs and nm scales from transient field measurements*" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **225** 604 (2004).

Théories pour la désaimantation ultrarapide

- [147] W. Hübner et G.P. Zhang "Ultrafast spin dynamics in nickel" *Phys. Rev. B* **58**, R5920 (1998).
- [148] G. P. Zhang, et W. Hübner "Femtosecond spin dynamics in the time domain" *J. Appl. Phys. Lett.* **85**, 5657 (1999).
- [149] G. P. Zhang, and W. Hübner "Laser-Induced ultrafast Demagnetization in Ferromagnetic Metals" *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3025 (2000).
- [150] R. Gómez and W. Hübner "The role of spin-orbit coupling in optically induced ultrafast magnetic dynamics" *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, S709 (2003).
- [151] R. Go´mez-Abal, O. Ney, K. Satitkovitchai, G. Zhang, et W. Hübner "All-Optical Subpicosecond Magnetic Switching in NiO(001)" *Phys. Rev. Lett.* **92**, 227402 (2004).

- [152] G. Zhang, W. Hübner, E. Beaupaire, et J.-Y. Bigot "Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures I" *Topics Appl. Phys.* **83**, 245 (2002).
- [153] B. Koopmans "Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures II" *Topics Appl. Phys.* **87**, 253 (2003).
- [154] B. Koopmans, J. J. M. Ruigrok, F. Dalla Longua, and W. J. M. de Jonge "Unifying Ultrafast Magnetization Dynamics" *Phys. Rev. Lett.* **95**, 26207 (2005).
- [155] Ł. Cywiński, and L. J. Sham "Ultrafast demagnetization in the sp-d model : A theoretical study" *Phys. Rev. B* **76**, 045205 (2007).
- [156] E. Maurat, and P.-A. Hervieux "Finite Temperature Magnetism of Metallic Nanoparticles" soumis à PRB.
- [157] G.P. Zhang et T.F. George "Total angular momentum conservation in laser-induced femtosecond magnetism" *Phys. Rev. B* **78**, 052407 (2002).
- [158] N. Kazantseva, U. Nowak, R. W. Chantrell, J. Holthfeld, et A. Rebei, *Europhys. Lett.* **81**, 27004 (2008).
- [159] T. Hartenstein, G. Lefkidis, W. Hübner, G.P. Zhang et Y. Bai "Time-resolved and energy-dispersed spin excitation in ferromagnets and clusters under influence of femtosecond laser pulses" *J. Appl. Phys.* **105**, 07D305 (2009).

Femtophysique

- [160] N. Del Fatti et C. Flytzanis, F. Vallée "Ultrafast induced electronsurface scattering in a confined metallic system" *Appl. Phys. B* **68**, 433 (1999).
- [161] B. Lamprecht, A. Leitner et F.R. Aussenegg *Appl. Phys. B* **64**, 269 (1997).
- [162] B. Lamprecht, A. Leitner et F.R. Aussenegg *Appl. Phys. B* **68**, 419 (1999).
- [163] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl et J. Felda *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4249 (1998).
- [164] F. Megi, M. Belkacem, M.A. Bouchene, E. Suraud et G. Zwicknagel *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 273 (2003).
- [165] D.F. Zaretsky, Ph.A. Korneev, S.V. Popruzhenko et W. Becker "Landau damping in thin films irradiated by a strong laser field" *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 4817 (2004).
- [166] R. A. Molina, D. Weinmann, et R. A. Jalabert "Oscillatory size dependence of the surface plasmon linewidth in metallic nanoparticles" *Phys. Rev. B* **65**, 155427 (2002).
- [167] "Collective Electron Dynamics in Metallic and Semiconductor Nanostructures" G. Manfredi, P.-A. Hervieux, Y. Yin et N. Crouseilles, dans "Advances in the atomic-scale modeling of nanosystems and nanostructured materials", *Lecture Notes in Physics* (Springer, Heidelberg, 2009), ed. C. Massobrio, H. Bulou, and C. Goyenex.
- [168] G. Manfredi et P.-A. Hervieux "Finite-size and nonlinear effects on the ultrafast electron transport in thin metal films" *Phys. Rev. B* **72**, 155421 (2005).
- [169] J.-Y. Bigot, V. Halté, J.-C. Merle et A. Daunois "Electron dynamics in metallic nanoparticles" (Invited Paper in the Special Issue « Electron Dynamics in Metals ») *Chem. Phys.* **251**, 181 (2000).

Théories du Spin-Orbite

- [170] M. R. Pederson and S.N. Khanna "Magnetic anisotropy barrier for spin tunneling in $Mn_{12}O_{12}$ molecules" *Phys. Rev. B*, **60**, 9566 (1999).
- [171] A. V. Postnikov, J. Kortus and M. R. Pederson "Density functionnal studies of molecular magnets" *Phys. stat. sol. (b)* **243**, 2533 (2006).

- [172] M. Douglas and N. M. Kroll "Quantum electrodynamic corrections to the fine structure of helium" *Ann. Phys. (N.Y.)* **82**, 89 (1974).
- [173] J. C. Boettger "Approximate two-electron spin-orbit coupling term for density-functional-theory DFT calculations using the Douglas-Kroll-Hess transformation" *Phys. Rev. B* **62**, 7809 (2000).
- [174] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders "Relativistic regular two-component Hamiltonians" *J. Chem. Phys.* **99**, 4597 (1993).
- [175] T. Nakajima and K. Hirao "A new relativistic theory : a relativistic scheme by eliminating small components (RESC)" *Chem. Phys. Lett.* **302**, 383 (1999).

Collisions e-e et correlation dynamique

- [176] A. Doms, P.-G. Reinhard and E. Suraud "Theoretical Estimation of the Importance of Two-Electron Collisions for Relaxation in Metal Clusters" *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5524 (1998).
- [177] P. V. Elyutin and B.V. Pavlov-Verevkin "Bohr billiard : Decay in the chaotic Hamiltonian system with two integrals of motion" *Phys. Rev. E* **56**, 5044 (1997).
- [178] P.M. Echenique, J.M. Pitarke, E.V. Chulkov and A. Rubio "Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals" *Chem. Phys.* **251**, 1 (2000).
- [179] P. Lavić, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique and B. Gumhalter "Ultrafast dynamics and decoherence of quasiparticles in surface bands : Preasymptotic decay and dephasing of quasiparticle states" *Phys. Rev. B* **76**, 045420 (2007).
- [180] G. Vignale et W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2037 (1996).
- [181] R. D'Agosta et G. Vignale "Relaxation in Time-Dependent Current-Density-Functionnal Theory" *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016405 (2006).
- [182] E. K. U. Gross et W. Kohn, *Adv. Quant. Chem.* **21**, 255 (1990).
- [183] T. V. Shahbazyan, I. E. Perakis et J.-Y. Bigot, "Size-Dependent Surface Plasmon Dynamics in Metal Nanoparticles" *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3120 (1998).
- [184] V. Halté, J. Guille, J.-C. Merle, I. Perakis et J.-Y. Bigot, "Electron dynamics in silver nanoparticles : Comparison between thin films and glass embedded nanoparticles" *Phys. Rev. B* **60**, 11738 (1999).
- [185] V. Halté, A. Benabbas, et J.-Y. Bigot "Surface plasmon dynamics in arrays of subwavelength holes : the role of optical interband transitions" *Opt. Exp.* **16**, 11611 (2008).
- [186] E. Giglio, P.-G. Reinhard et E. Suraud "Impact of the two-body collisions on explosion dynamics of irradiated clusters" *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **34**, L253 (2001).
- [187] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, and M. Broyer, "*Size-Dependent Electron-Electron Interactions in Metal Nanoparticles*" *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2200 (2000).
- [188] G. Vignale, C. A. Ullrich, et S. Conti "*Time-Dependent Density Functional Theory Beyond the Adiabatic Local Density Approximation*" *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4878 (1997).
- [189] I. V. Tokatly, "*Quantum many-body dynamics in a Lagrangian frame : II. Geometric formulation of timedependent density functional theory*" *Phys. Rev. B.* **71**, 165105 (2005).
- [190] C. A. Ullrich, et I. V. Tokatly "Nonadiabatic electron dynamics in time-dependent density-functional theory" *Phys. Rev. B,* **73**, 235102 (2006).

Thèses

- [191] Eric Giglio "Dynamique moléculaire dans les agrégats métalliques violemment excités : Approche semi-classique" **2002**, Toulouse, Université Paul Sabatier.

- [192] Guillaume Weick "Quantum dissipation and decoherence of collective excitations in metallic nanoparticles" **2006**, Strasbourg, Université Louis Pasteur.
- [193] Valérie Halté "Dynamique femtoseconde des populations électroniques dans des nanoparticules d'argent" **1998**, Strasbourg, Université Louis Pasteur.

Table des figures

1.1	Potentiel écranté	9
1.2	Oscillations de Friedel	9
1.3	Configuration électronique pour un agrégat de 27 atomes	13
1.4	Etude en énergie de la déformation du jellium	14
1.5	Déformation d'un jellium couche ouverte	14
1.7	Aimantation	15
1.6	Variation de la différence d'énergie pour deux systèmes para/ferromagnétique pour un agrégat de 27 atomes ayant la densité de l'argent	15
1.8	Aimantation pour un agrégat Ag_{27} incluant l'écrantage des électrons d	16
1.9	Effet de la matrice diélectrique	17
1.10	Evolution des moment angulaires en fonction de la température	18
1.11	Fluctuations grand-canonique	18
1.12	Grandeurs Thermodynamiques	19
1.13	Comportement caractéristique d'une transition du second ordre	19
1.14	Nombre d'itérations avant convergence des calculs	20
1.15	Effet d'un champ magnétique extérieur	20
1.16	Loi de Curie-Weiss pour $T > T_C$	21
1.17	Influence de la corrélation, de l'auto-interaction et de la température	22
1.18	Evolution du potentiel d'échange en fonction de la température	23
1.19	Influence de la température sur l'échange.	24
1.20	Rôle de la précision des calculs	24
1.21	Rôle de la charge	25
1.22	Rôle de la masse	25
1.23	Loi d'échelle - vers le paramagnétisme <i>bulk</i>	25
1.24	Etude de l'aimantation pour une couche f en fonction de la température.	26
1.25	Effet de la densité de Spin	26
1.26	Densité d'états de spin Ag_{27}	27
1.27	Evolution de la densité radiale d'aimantation en fonction de la température - Ag_{27}	28
1.28	Effet de la perturbation de la densité ionique sur la courbe d'aimantation	29
2.1	Section efficace de photo-absorption	38
2.2	TDLDA face à l'expérience.	38
2.3	TDLDA - C_{60}	41

2.4	Modèle à deux températures pour le C_{60} .	41
2.5	TDLDA - C_{60} , détails autour du plasmon π .	42
2.6	TDLDA - C_{60} , section efficace de photoionisation à haute énergie.	42
2.7	TDLSDA - σ_{mn} pour Na_{27} , détail dans la région du plasmon de surface	47
2.8	TDLSDA - σ_{mn} pour Na_{27}	48
2.9	TDSLDA - σ_{mm} pour Na_{27}	48
2.10	Variation de l'aimantation en fonction de la température Na_{27}	48
2.11	TDLSDA - Na_6^+	49
3.1	Exemple d'oscillations dues au couplage spin-orbite	52
3.2	Première observation de la désaimantation en 1996	54
3.3	Désaimantation due au couplage spin-orbite d'après Hübner <i>et col.</i>	54
3.4	Modèle à deux températures	57
3.5	Courbe de désaimantation en fonction de la température	57
3.6	Polarisation du faisceau laser	58
3.7	Variation de l'aimantation en fonction du nombre quantique j de l'état initial.	62
3.8	Variation de l'aimantation de spin en fonction du nombre quantique j de l'état initial.	63
3.9	Dipôle d'un agrégat Ag_7^{2+} sans couplage spin-orbite.	71
3.10	Dipôle d'un agrégat Ag_7^{2+} avec couplage spin-orbite.	72
3.11	Niveaux d'énergie de l'agrégat Ag_{10}^{2+} .	73
3.12	Etude en température de Ag_7^{2+} .	73
3.14	Spectres pour Ag_7^{2+} .	74
3.13	Etat fondamental de Ag_7^{2+} .	74
3.15	Evolution des moments angulaires pour Ag_7^{2+} , fluence du laser $\mathcal{F} = 2$ ou 4 mJ.c^{-2} , $\Delta \sim 18 \text{ fs}$, polarisation linéaire	76
3.16	Evolution de l'aimantation de Ag_7^{2+} en fonction de la polarisation de l'impulsion laser	77
3.17	Evolution des moments angulaires - Ag_7^{2+} - fluence du laser $\mathcal{F} = 4 \text{ mJ.cm}^{-2}$, $\Delta \sim 18 \text{ fs}$, polarisation circulaire droite	77
3.18	Transitions optiques envisageables pour Ag_7^{2+}	78
3.19	Evolution des projections angulaires des électrons $ 1\rangle$ et $ 2\rangle$ pour une polarisation circulaire gauche	79
3.20	Effet d'une impulsion laser polarisée circulaire gauche - Ag_7^{2+}	80
3.21	Influence de la fréquence du laser sur la désaimantation - Ag_7^{2+}	81
3.22	Evolution de l'aimantation de Ag_7^{2+} pour une impulsion laser de 36 fs polarisée σ^+	81
3.23	Effet d'une impulsion laser de durée $\Delta \sim 36 \text{ fs}$.	82
3.24	déphasage de $\frac{\pi}{2}$ entre les projections x et y du dipole pour une polarisation σ^+ .	82
3.25	Effet de la polarisation - σ^+ ou σ^- pour Ag_{15}^{2+} .	83

3.26	Variation de l'aimantation (en unités μ_B) en fonction de la constante de couplage spin-orbite.	83
3.27	Effet de la variation de la constante de couplage spin-orbite.	84
3.28	Spectres en puissance du manganèse et du rhénium.	85
3.29	Etude en température du rhénium.	85
3.31	Energie des orbitales de l'état fondamental du rhénium.	86
3.30	Rhénium - Evolution des moments angulaires - laser π	86
3.32	Rhénium - Evolution des projections - laser π	87
3.33	Variation de l'aimantation de spin pour le nickel massif par un laser polarisée linéairement d'après Hübner <i>et al.</i> [157].	88
3.34	Rhénium - Transitions optiques à partir des états de moment angulaire orbital nul pour un laser polarisé π	89
3.35	Rhénium - Evolution des moments angulaires pour des lasers polarisés circulairement.	90
3.36	Rhénium - Variation de l'énergie absorbée en fonction de la nature de l'impulsion laser pour une polarisation circulaire.	90
3.37	Puits à confinement harmonique - Théorème de Kohn.	92
3.38	Puits harmonique - niveaux d'énergie	92
3.39	Puits harmonique - Evolution des moments angulaires - laser σ^+	93
3.40	Puits harmonique - Evolution de l'énergie totale - laser σ^+	93
3.41	Effet des collisions - transfert de moment angulaire	94
3.42	Effets des collisions de surface	95
A.1	Modèle à deux températures pour l'Argent.	101
A.2	Modèle à deux températures pour le Sodium.	101
A.3	Constantes diélectriques	106
A.4	Comportement à base température	109
A.5	Exposant critique	109
A.6	Théorie de Stoner des Bandes	111
A.7	Stoner et le Nickel	111
A.8	Diffusion d'un électron excité avec la mer de Fermi	119
A.9	Schéma collisionnel	120

Liste des tableaux

1.1	Effet de l'écrantage et de la matrice	16
1.2	Différentes valeurs d'énergies, en fonction du modèle et du système à température nulle	22
3.1	Différentes valeurs expérimentales et théoriques publiées en relation avec la désaimantation ultra rapide	56
3.2	Couplage des moments angulaires de deux électrons	59
3.3	Règles de sélection pour un électron sur la projection du moment angulaire en fonction des polarisations.	60
3.4	Variation de l'aimantation en fonction de la transition optique considérée	62
3.5	Variation de l'aimantation en fonction du nombre quantique j de l'état initial et du type de polarisation.	63
3.6	Variation de l'aimantation de spin en fonction du nombre quantique j de l'état initial et du type de polarisation.	64
3.7	Partie angulaire du couplage spin-orbite pour les composantes de moment angulaire orbital $L = 2$	69
3.8	Composantes angulaires des fonctions d'onde pour les états ${}^2S_{\frac{1}{2}}$, ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ et ${}^2P_{\frac{3}{2}}$	75
3.9	Etat fondamental de Ag_7^{2+}	76
3.10	Poids pour les transitions dipolaires	78
3.11	Etat fondamental du rhénium	87
A.1	Constantes pour le pseudo-potentiel du Rhénuim	117