

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat ABBAS Sétif

Faculté des sciences

جامعة فرحات عباس - سطيف

كلية العلوم



## THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique

Par

Yacine TARIKET

### THÈME

**Etude ab-initio des propriétés physiques des  
nanostructures semi-conductrices et métalliques**

Soutenue le 26 décembre 2020 à 10h00

Devant le jury composé de :

BOUHEMADOU	Abdelmadjid	Professeur	Univ. de Sétif	Président
MAHTOUT	Sofiane	Professeur	Univ. de Béjaia	Rapporteur
KASSALI	Kamel	Professeur	Univ. de Sétif	Examineur
BELABBAS	Imad	Professeur	Univ. de Béjaia	Examineur
GUECHI	Nacir	M.C.A	Univ. de Sétif	Examineur
GHARBI	Abdelhakim	Professeur	Univ. de Béjaia	Examineur

**THÈSE**

de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Spécialité : Physique**

Par

**Yacine TARIKET**

**THÈME**

---

**Etude ab-initio des propriétés physiques des  
nanostructures semi-conductrices et métalliques**

---

Soulever de nouvelles questions, de nouvelles possibilités, regarder d'anciens problèmes sous un nouvel angle nécessite une imagination créative et marque de réels progrès en sciences.

*Albert Einstein*

Le travail exposé dans cette thèse a fait l'objet des communications suivantes :

2019

**3<sup>ème</sup> Congrès International de Physique et de Chimie Quantique (CIPCQ'19)**

*Y. Tariket, S. Mahtout* « Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanomatériaux de Germanium dopés aux alcalino-terreux  $MGe_n$  ( $M = Ca, Sr, Cs$  et  $Ba$ ) pour  $n = 1 - 12$  : Calculs ab initio par voie de la DFT » Bejaia

2018

**12<sup>ème</sup> Congrès National de la Physique et de ses Applications (CNPA'18)**

*Y. Tariket, S. Mahtout, F. Rabilloud* « Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanomatériaux métalliques  $CuNi_n$  ( $n = 1 - 14$ ) : Calculs ab-initio par voie de la DFT » Alger

**1<sup>er</sup> Séminaire National de Physique et Chimie des Matériaux (SNPCM'18)**

*Y. Tariket, S. Mahtout* « Étude à travers la DFT des propriétés structurales, électroniques magnétiques des nanomatériaux métalliques  $CuNi_n$  ( $n = 1 - 14$ ) » Skikda

2016

*S. Mahtout, Y. Tariket* « Electronic and magnetic properties of  $CrGe_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ) clusters: A DFT study » *Chemical Physics* **472** 270-277 (2016)

## Remerciements

Ce travail de thèse a été fait au laboratoire de physique théorique de la faculté des sciences exactes de l'université de Bejaia en collaboration avec le département de Physique de la faculté des sciences de l'université de Sétif.

Je tiens à remercier le P<sup>r</sup> *S. Mahtout*, un ami puis un collègue qui est finalement devenu mon promoteur de m'avoir accueilli au sein de son équipe et d'avoir mis à ma disposition les moyens techniques et informatiques qui ont permis la réalisation de ce travail.

Je remercie également le P<sup>r</sup> *A. Bouhemadou* qui nous a ouvert les portes de l'université de Sétif en nous offrant un accueil des plus chaleureux.

Je souhaite personnellement exprimer ma gratitude au P<sup>r</sup> *I. Belabbas* pour les nombreuses discussions fructueuses et pour sa contribution technique.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait les membres du jury en acceptant d'en faire partie pour juger ce travail.

J'adresse ma profonde reconnaissance à ma famille, ma femme et mes enfants pour leur présence à mes cotés à tous moments.

Mes remerciements vont finalement à ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

# Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	iv
Table des figures	vii
Liste des tableaux	ix
<b>Introduction générale</b>	<b>xi</b>
<b>Chapitre 1 Clusters et matériaux d'intérêts</b>	
I-1. Clusters et nanostructures	2
I-1-1. Définition des clusters	2
I-1-2. Classification des clusters	3
I-1-3. Fabrication des clusters	5
I-2. Matériaux d'intérêts	6
I-2-1. Germanium Ge	7
I-2-2. Chrome Cr	8
I-2-3. Calcium Ca	10
I-2-4. Strontium Sr	12
I-2-5. Cesium Cs	14
I-2-6. Baryum Ba	16
I-2-7. Cuivre Cu	19
I-2-8. Nickel Ni	21
Références du chapitre 1	24
<b>Chapitre 2 Aperçu sur le cadre théorique</b>	
II-1. Introduction	26
II-2. Approximation de <i>Born-Oppenheimer</i> (BOA)	27
II-3. Approche de <i>Hartree</i>	28
II-4. Approximation de <i>Hartree-Fock</i> (HFA)	31
II-4-1. Principe d'exclusion de Pauli et déterminant de Slater	31
II-4-2. Equations de Hartree-Fock	33
II-4-3. Approximations du terme d'échange	38
II-4-4. Approximation $X\alpha$	40

II-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	42
II-5-1. Densité électronique	43
II-5-2. Théorèmes de <i>Hohenberg et Kohn</i>	43
II-5-3. Equations de <i>Kohn-Sham</i>	44
II-5-4. Approximation du potentiel d'échange-corrélation	44
II-5-5. Concept du cycle auto-cohérent (SCF)	46
II-6. Les pseudopotentiels	47
II-7. Dynamique moléculaire	51
II-7-1. Méthode de la plus grande pente (Steepest Descent SD)	53
II-7-2. Méthode du gradient conjugué (Conjugate Gradients CG)	53
II-7-3. Méthode du recuit simulé (Simulated Annealing SA)	54
II-7-4. Principe de détermination des structures les plus stables	55
Références du chapitre 2	56

### **Chapitre 3 Description du code de calcul SIESTA**

III-1. Introduction	58
III-2. Méthodes de calculs	58
III-3. Codes (langages) de calculs	59
III-4. Code de calcul SIESTA	60
Références du chapitre 3	66

### **Chapitre 4 Clusters de germanium dopés au chrome CrGe<sub>n</sub>**

IV-1. Introduction	68
IV-2. État de l'art : Clusters de germanium purs et dopés	68
IV-3. Méthode de calcul	69
IV-4. Résultats des calculs et discussions	
IV-4-1. Propriétés structurales	70
IV-4-2. Propriétés électroniques	76
IV-4-3. Propriétés magnétiques	82
IV-5. Conclusion	84
Références du chapitre IV	85

## **Chapitre 5 Clusters de germanium dopés aux alcalin et alcalino-terreux**

### **MGe<sub>n</sub> (M = Ca, Sr, Cs et Ba)**

V-1. Introduction	88
V-2. État de l'art : Clusters de germanium dopés aux alcalin et alcalino-terreux	88
V-3. Méthode de calcul	89
V-4. Résultats des calculs et discussions	
V-4-1. Propriétés structurales	90
V-4-2. Propriétés électroniques	94
V-4-3. Propriétés magnétiques	101
V-5. Conclusion	102
Références du chapitre V	104

## **Chapitre 6 Clusters de nickel dopés au cuivre CuNi<sub>n</sub>**

VI-1. Introduction	106
VI-2. État de l'art : Clusters de nickel purs et dopés	106
VI-3. Méthode de calcul	107
VI-4. Résultats des calculs et discussions	
VI-4-1. Propriétés structurales	108
VI-4-2. Propriétés électroniques	112
VI-4-3. Propriétés magnétiques	118
VI-5. Conclusion	120
Références du chapitre VI	121
<b>Conclusion générale</b>	<b>123</b>

# Table des figures

I-1	Différentes formes de clusters	3
II-1	Cycle auto-cohérent lors de calculs <i>DFT</i>	46
II-2	Différents choix d'implémentation de la <i>DFT</i>	47
II-3	Illustration du potentiel tous-électron (lignes continues), Pseudopotentiel (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes	48
II-4	Hypersurface énergie-coordonnées	52
II-5	Comparaison entre le recuit simulé et la conjugate gradients	54
II-6	Principe d'optimisation structurale par dynamique moléculaire	55
III-1	Partie du fichier d'entrée CuNi14.fdf ou on définit le nombre, les types d'atomes ainsi que la taille des bases de projection	63
III-2	Partie du fichier d'entrée CuNi14.fdf ou on définit les critères du cycle auto-cohérent et de dynamique moléculaire.	64
III-3	Partie du fichier d'entrée CuNi14.fdf ou on définit les positions de chaque atome dans une base cartésiennes.	64
IV-1	Structures de plus basse énergie des clusters $Ge_{n+1}$ ( $15 \leq n \leq 29$ )	71
IV-2	Structures de plus basse énergie et leurs isomères pour les clusters $CrGe_n$ ( $15 \leq n \leq 29$ ).	72
IV-3	Energie de liaison par atome en fonction de la taille des clusters $Ge_{n+1}$ et $CrGe_n$ ( $15 \leq n \leq 29$ ).	77
IV-4	Deuxième différence en énergie en fonction de la taille des clusters $Ge_{n+1}$ et $CrGe_n$ ( $15 \leq n \leq 29$ ).	78
IV-5	(a) Potentiel d'ionisation vertical ( <i>VIP</i> ), (b) Affinité électronique verticale ( <i>VEA</i> ), (c) dureté chimique $\eta$ en fonction de la taille des clusters $CrGe_n$ ( $15 \leq n \leq 29$ ).	80
IV-6	Gap HOMO-LUMO en fonction de la taille des clusters $Ge_{n+1}$ et $CrGe_n$ ( $15 \leq n \leq 29$ ).	82
IV-7	Moment magnétique total en fonction de la taille des clusters $CrGe_n$ ( $15 \leq n \leq 29$ ).	83
V-1	Structures de plus basse énergie des clusters $Ge_{n+1}$ ( $1 \leq n \leq 12$ ).	90
V-2	Structures de plus basse énergie des clusters $MGe_n$ ( $M = Ca, Sr, Cs$ et $Ba$ )	91

V-3	Energie de liaison par atome en fonction de la taille des clusters $MGe_n$ pour ( $M = Ca, Sr, Cs$ et $Ba$ ) ( $1 \leq n \leq 6$ ).	94
V-4	Energie de liaison par atome en fonction de la taille des clusters $Ge_{n+1}$ et $CsGe_n$ ( $1 \leq n \leq 12$ ).	96
V-5	Deuxième différence en énergie en fonction de la taille des clusters $Ge_{n+1}$ et $CsGe_n$ ( $1 \leq n \leq 12$ ).	97
V-6	Potentiel d'ionisation vertical ( <i>VIP</i> ) et Affinité électronique verticale ( <i>VEA</i> ) en fonction de la taille des clusters $CsGe_n$ ( $1 \leq n \leq 12$ )	98
V-7	Dureté chimique $\eta$ en fonction de la taille des clusters $CsGe_n$ ( $1 \leq n \leq 12$ )	98
V-8	Potentiel d'ionisation adiabatique ( <i>AIP</i> ) en fonction de la taille des clusters $CsGe_n$ ( $1 \leq n \leq 12$ ).	99
V-9	Gap HOMO-LUMO en fonction de la taille des clusters $Ge_{n+1}$ et $CsGe_n$ ( $1 \leq n \leq 12$ ).	100
VI-1	Structures les plus stables et leurs isomères pour les clusters purs $Ni_{n+1}$ ( $n = 1-14$ ).	109
VI-2	Structures les plus stables et leurs isomères pour les clusters dopés $CuNi_n$ ( $n = 1-14$ ).	110
VI-3	Energie de liaison par atome $E_{b/atom}$ en fonction de la taille pour les clusters purs $Ni_{n+1}$ et dopés $CuNi_n$ ( $n = 1-14$ ).	113
VI-4	Deuxième différence en énergie en fonction de la taille des clusters $Ni_{n+1}$ et $CuNi_n$ ( $n = 1-14$ ).	114
VI-5	(a) Potentiel d'ionisation vertical <i>VIP</i> en fonction de la taille des clusters $CuNi_n$ ( $n = 1-14$ ).	116
VI-5	(b) Potentiel d'ionisation adiabatique ( <i>AIP</i> ) en fonction de la taille des clusters $CuNi_n$ ( $n=1-14$ ).	116
VI-6	Gap HOMO-LUMO en fonction de la taille des clusters $Ni_{n+1}$ et $CuNi_n$ ( $n = 1-14$ ).	117
VI-7	Moment magnétique total en fonction de la taille des clusters $Ni_{n+1}$ et $CuNi_n$ ( $n = 1-14$ ).	118

## Liste des tableaux

I-1	Classification des clusters selon leurs nombre d'atomes N	4
I-2	Propriétés du Germanium	7
I-3	Énergies d'ionisation et isotopes naturels du Germanium	8
I-4	Propriétés du Chrome	9
I-5	Énergies d'ionisation et isotopes naturels du Chrome	10
I-6	Propriétés du Calcium	11
I-7	Énergies d'ionisation et isotopes naturels du Calcium	12
I-8	Propriétés du Strontium	13
I-9	Énergies d'ionisation et isotopes naturels du Strontium	14
I-10	Propriétés du césium	15
I-11	Énergies d'ionisation et isotopes naturels du césium	16
I-12	Propriétés du baryum	17
I-13	Énergies d'ionisation et isotopes naturels du baryum	18
I-14	Propriétés du Cuivre	19
I-15	Énergies d'ionisation et isotopes naturels du cuivre	20
I-16	Propriétés du Nickel	22
I-17	Énergies d'ionisation et isotopes naturels du nickel	23
III-1	Codes de calculs avec DFT les plus utilisés en physique des matériaux	60
IV-1	longueur de liaison ( $a$ ), énergie de liaison ( $E_b$ ), Potentiel d'ionisation vertical ( $VIP$ ) et Affinité électronique verticale ( $VEA$ ) pour le dimmer $Ge_2$	70
IV-2	longueur de liaison moyenne $a$ (Å) et nombre de coordination moyen ( $N_c$ ) pour les clusters purs $Ge_{n+1}$ ( $15 \leq n \leq 29$ ). Longueur de liaison moyenne entre l'atome Cr et les atomes Ge voisins $a_{Cr-Ge}$ (Å), longueur de liaison moyenne entre les atomes Ge $a_{Ge-Ge}$ (Å) et nombre de coordination moyen du Cr $N_c(Cr)$ pour les clusters les plus stables $CrGe_n$ ( $15 \leq n \leq 29$ ).	73
IV-3	Energie de liaison par atome $E_b$ (eV/atom) et gap HOMO-LUMO $\Delta E$ (eV) pour les clusters purs les plus stables $Ge_{n+1}$ ( $15 \leq n \leq 29$ ). Energie de liaison par atome $E_b$ (eV/atom), gap HOMO-LUMO $\Delta E$ (eV), moment magnétique total $\mu$ ( $\mu_B$ ), Potentiel d'ionisation vertical ( $VIP$ ) (eV), Affinité électronique verticale ( $VEA$ ) (eV) et dureté chimique $\eta$ (eV) pour les clusters $CrGe_n$ ( $15 \leq n \leq 29$ ). Les structures les plus stables sont désignées par $CrGe_n(a)$ .	75

V-1	Energie de liaison par atome $E_b$ (eV/atom), gap HOMO-LUMO $\Delta E$ (eV), deuxième différence en énergie $\Delta_2 E$ (eV), Potentiel d'ionisation vertical ( <i>VIP</i> ) (eV), Affinité électronique verticale ( <i>VEA</i> ) (eV) et dureté chimique $\eta$ (eV) pour les clusters purs les plus stables $\text{Ge}_{n+1}$ ( $1 \leq n \leq 12$ ).	95
V-2	Energie de liaison par atome $E_b$ (eV/atom), gap HOMO-LUMO $\Delta E$ (eV), deuxième différence en énergie $\Delta_2 E$ (eV), Potentiel d'ionisation vertical ( <i>VIP</i> ) (eV), Affinité électronique verticale ( <i>VEA</i> ) (eV) et dureté chimique $\eta$ (eV) pour les clusters dopés les plus stables $\text{CsGe}_n$ ( $1 \leq n \leq 12$ ).	95
VI-1	longueur de liaison ( $R$ ), Potentiel d'ionisation vertical ( <i>VIP</i> ) et moment magnétique ( $\mu$ ) pour les clusters $\text{Cu}_2$ , $\text{Ni}_2$ et $\text{CuNi}$ comparés avec les résultats théoriques et expérimentaux rapportés dans la bibliographie.	108
VI-2	longueur de liaison moyenne $a$ (Å) et nombre de coordination moyen ( $N_c$ ) pour les clusters les plus stables purs $\text{Ni}_{n+1}$ et dopés $\text{CuNi}_n$ .	111
VI-3	Energie de liaison par atome $E_b$ (eV/atome), gap HOMO-LUMO $\Delta E$ (eV), deuxième différence en énergie $\Delta_2 E$ (eV) et moment magnétique total $\mu$ ( $\mu_B$ ) pour les clusters $\text{Ni}_{n+1}$ ( $n=1-14$ ).	115
VI-4	Energie de liaison par atome $E_b$ (eV/atome), gap HOMO-LUMO $\Delta E$ (eV), deuxième différence en énergie $\Delta_2 E$ (eV), Potentiel d'ionisation vertical ( <i>VIP</i> )(eV), Potentiel d'ionisation adiabatique ( <i>AIP</i> )(eV) et moment magnétique total $\mu$ ( $\mu_B$ ) pour les clusters $\text{CuNi}_n$ ( $n = 1-14$ )	115

## Introduction générale

Nanotechnologie, ce mot qui relevait y a pas longtemps de la science fiction est devenu ces dernières années un concept incontournable de notre quotidien. Elle est définie par l'ensemble des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre. L'économie d'énergie et le gain d'espace étaient initialement les raisons majeures de cette révolution technologique, mais les nouvelles possibilités qu'elle offre dans diverses disciplines telles que l'électronique, l'informatique, la mécanique et même la médecine ont fait d'elle un domaine de recherche très convoité.

« Pourquoi ne pourrions-nous pas écrire l'intégralité de l' Encyclopædia Britannica sur une tête d'épingle? », cette affirmation faite par *Richard Feynman* à la société américaine de physique en 1959 qui été à l'époque impossible semble aujourd'hui parfaitement faisable. Il imagine alors un monde où les atomes seraient manipulés un par un et agencés en structures cohérentes de très petite taille. La notion de cluster est née à cette époque, même si ce mot n'a été attribué pour la première fois qu'en 1966 par *F. Albert Cotton* à des complexes polynucléaires d'atomes métalliques. Leurs propriétés qui dépendent étroitement de leurs tailles, structures et composants diffèrent de celles des atomes mais aussi des massifs. Ce qui représente un défi intéressant aux expérimentateurs et théoriciens car un effort considérable est encore nécessaire pour apprivoiser et exploiter tout le potentiel offert par les clusters.

Beaucoup de travaux ont été menés dans le cas des clusters de petite taille de Germanium purs et dopés. Une étude ab-initio combinée à des observations à l'échelle atomique faite par *Bals* et al [22-Ch4] sur les clusters de germanium purs de taille inférieure à 25 atomes met en évidence certaines formes correspondant à des structures stables telles que des prismes trigonaux et des heptagones. Une étude par la DFT menée par *Zhao* et *Wang* montre que le dopage par un atome de fer améliore la stabilité des clusters de germanium de taille comprise entre 9 et 16 atomes [14-Ch4]. Par contre, le dopage par un atome d'aluminium réduit la stabilité des petits clusters de germanium comparé aux purs démontrée par l'étude comparative faite par *Shi* et al [10-Ch4] sur les clusters  $\text{AlGe}_n$ .

Une comparaison des conséquences du dopage par des atomes métalliques (W, Os et Zn) sur les propriétés des clusters de germanium et silicium de taille  $n = 12$  est faite par *J. Lu* et *S. Nagase* [19-Ch5]. Une grande stabilité chimique des clusters est obtenue pour des

structures présentant les symétries particulières icosaédrique et endoédrique. *V. Kumar* [22-Ch5] a comparé les effets du dopage au baryum et strontium sur des clusters de silicium et de germanium de taille moyenne. Ses travaux montrent que le dopage engendre une distorsion de toutes les structures de clusters purs. De plus les clusters dopés les plus stables adoptent souvent des structures polyèdre et décaèdre.

Les effets du dopage par des métaux de transition sur des clusters métalliques ont été étudiés par *Ricardo-Chàvez* et al. [14-Ch6]. Ils ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des clusters  $\text{NiCu}_n$  de petite taille avec la DFT. Leur étude montre que l'atome dopant Ni garde ces propriétés magnétiques lorsqu'il est inséré dans des clusters  $\text{Cu}_n$  même dans le cas où la structure de plus basse énergie présente une polarisation de spin quasi-nulle. Les propriétés électroniques des clusters  $\text{NiCu}_n$  ont aussi fait l'objet d'études avec des calculs ab-initio pour les tailles  $n = 1-12$  par *Han* [16-Ch6]. Il a remarqué que dans les structures les plus stables, l'atome Ni préfère toujours le site qui présente un nombre de coordination le plus élevé, cet atome se retrouve donc au centre des clusters lorsque leurs tailles augmentent. De plus, la présence du dopant Ni dans les clusters influence considérablement leurs propriétés électroniques et magnétiques quoique leur moment magnétique est toujours situé au niveau de l'atome Ni.

Cette thèse représente notre modeste contribution à l'étude des propriétés de certains clusters. Elle repose sur une étude ab-initio de modélisation au sein de la DFT implémentée dans le code de calcul SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms) qui permet aussi une optimisation des structures par dynamique moléculaire. Après une première partie consacrée aux différentes approches nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger et au formalisme mathématique de la DFT, deux thématiques distinctes ont été développées :

- d'une part, des clusters de germanium purs et dopés ont été abordés ; au chapitre 4 pour l'étude du dopage au chrome sur les propriétés des clusters  $\text{CrGe}_n$  pour les tailles ( $15 \leq n \leq 29$ ) et au chapitre 5 sur l'effet des alcalins et alcalino-terreux avec l'étude des propriétés des clusters  $\text{MGe}_n$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cs}$  et  $\text{Ba}$ ) pour les tailles ( $1 \leq n \leq 12$ ).
- D'autre part, les propriétés des clusters bimétalliques, particulièrement les clusters de nickel dopés au cuivre  $\text{CuNi}_n$  pour les tailles ( $1 \leq n \leq 14$ ) ont été traitées au chapitre 6.

A mesure que la taille des clusters à étudier augmente, les besoins en terme de temps sur machine croissent aussi. Nos calculs sont faits sur deux PC de bureau dotés de processeurs intel core i3. A titre d'exemple, pour un cluster de 6 atomes, les calculs de dynamique moléculaire pour la relaxation des structures prennent entre 2 et 5 jours sans arrêt selon les paramètres de convergence établis au chapitre 4. Néanmoins, il arrive parfois que des calculs ne puissent converger et la machine tourne sans cesse sans donner de résultats. On contourne ce problème en changeant généralement de structure de départ mais nous avons été contraints d'abandonner les calculs d'affinité électronique pour les clusters de nickel dopés au cuivre car des machines beaucoup plus puissantes seraient nécessaires pour le faire.

Finalement, une synthèse des résultats obtenus sur la modélisation des structures de différents systèmes ainsi que leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont récapitulés sous forme de conclusion générale.

# Chapitre 1

## Clusters et matériaux d'intérêts

### Sommaire

---

I-1. Clusters et nanostructures	2
I-1-1. Définition des clusters	2
I-1-2. Classification des clusters	3
I-1-3. Fabrication des clusters	5
I-2. Matériaux d'intérêts	6
I-2-1. Germanium Ge	7
I-2-2. Chrome Cr	8
I-2-3. Calcium Ca	10
I-2-4. Strontium Sr	12
I-2-5. Cesium Cs	14
I-2-6. Baryum Ba	16
I-2-7. Cuivre Cu	19
I-2-8. Nickel Ni	21
Références du chapitre 1	24

---

## I-1. Clusters et nanostructures

Le monde de l'infiniment petit a toujours fasciné l'homme, non seulement parce qu'il ne pouvait le voir mais parce qu'il est conscient que toute la matière et l'univers y sont conçus. Grâce à l'évolution technologique, ce monde a enfin ouvert ces portes. Certes progressivement mais la nanotechnologie arrive à trouver des solutions aux problèmes actuels par le biais de matériaux, composants et systèmes plus petits, plus légers, plus rapides et plus efficaces.

La nanotechnologie est donc une nouvelle science dédiée à la compréhension et à la maîtrise des propriétés de la matière à l'échelle nanométrique, soit la taille de quelques atomes. À ce niveau, la matière présente des propriétés souvent étonnantes et différentes de celles à l'état massif. Il est alors nécessaire d'essayer de mieux comprendre la constitution et le comportement de la matière à cette échelle.

La notion d'atome date de l'époque de la Grèce antique. C'est le plus petit fragment de la matière qu'on ne peut plus diviser. Les atomes se différencient par la forme, la taille et la masse, mais ce n'était à l'époque que pure spéculation. Ce n'est toutefois qu'en 1912 que l'université de Munich apporta la preuve directe de son existence après la diffraction de rayons X par un cristal de sulfate de cuivre. Enfin, dans les années 1980 fut créé le microscope à effet tunnel, capable non seulement de visualiser les atomes d'un cristal mais aussi de les faire glisser l'un sur l'autre.

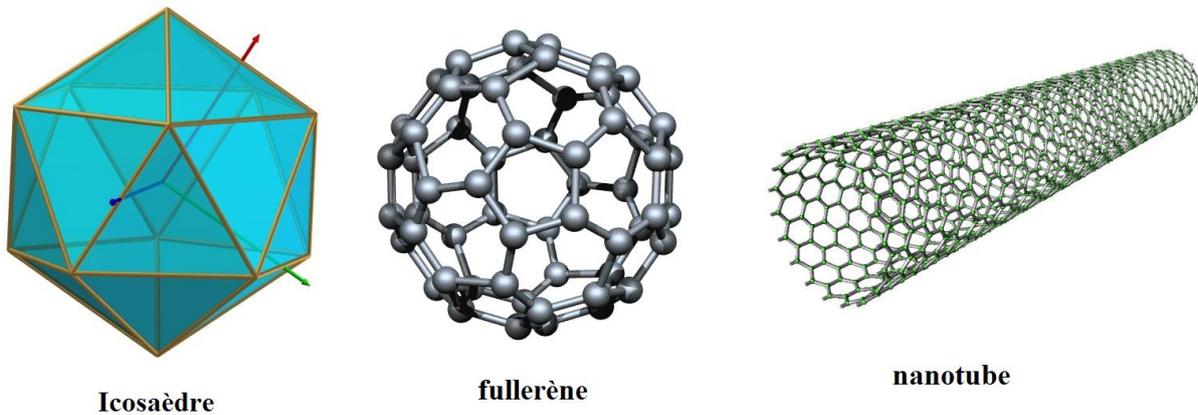
### I-1-1. Définition des clusters

Le mot « cluster » a été attribué pour la première fois en 1966 par *F. Albert Cotton* [1] à des complexes polynucléaires d'atomes métalliques liés les uns aux autres sous forme d'un arrangement polygonal ou polyédrique. C'est donc un agrégat formé de quelques dizaines à quelques dizaines de milliers d'atomes dont la taille varie de 1 à environ 10 nm. Au delà de cette taille on parle plutôt de nanoparticules. Le cluster est donc une structure intermédiaire entre l'atome isolé d'un côté et le massif de l'autre.

Le solide massif présente souvent une structure cristalline où une forme géométrique particulière appelée maille qui se répète périodiquement tout le long du cristal. Les atomes

exhibent alors un arrangement qui fait que chacun est entouré par le même nombre de proches voisins. La molécule présente quasiment les mêmes propriétés que le massif lui correspondant. Elle présente une géométrie et une composition bien définies. On lui trouve aussi un nombre réduit d'isomères qui sont des structures de différentes formes mais obtenues avec le même nombre d'atomes.

Pour les clusters, par contre, on arrive à trouver un nombre incroyable d'isomères. On cite l'exemple de  $Ar_{13}$  où *Davis et al.* [2] trouvèrent une centaine d'isomère possibles, On peut ainsi obtenir des structures inconnues dans les solides massifs : icosaèdre à symétrie d'ordre 5 (Un icosaèdre est un polyèdre régulier formé de 20 faces qui sont des triangles équilatéraux), structure en cage (fullerènes) et nanotubes, qui sont particulièrement stables.



**Figure (I-1) Différentes formes de clusters**

### **I-1-2. Classification des clusters**

Le cluster se distingue complètement du massif car la notion de maille qui se répète est introuvable ! Il ne correspond pas aussi à une molécule car il présente des propriétés souvent différentes de celle du massif. Certains affirment même que le cluster est un nouvel état de la matière en plus des états solide, liquide et gazeux. Cependant, ce qui est surprenant avec les clusters, c'est que leurs propriétés peuvent changer radicalement proportionnellement au nombre d'atomes qui les constitue. Des clusters de quelques atomes de mercure sont isolants alors que le mercure est naturellement conducteur !

Les propriétés d'un cluster sont étroitement liées au nombre d'atomes qui le constitue. On les classe selon leur nombre d'atomes suivant le tableau (I-1) :

<b>Tableau (I-1) :</b>			
Classification des clusters selon leur nombre d'atomes N [3]			
Nomenclature	Très petits clusters	Petits clusters	Grands clusters
Nombre d'atome N	$2 \leq N \leq 20$	$20 \leq N \leq 500$	$500 \leq N \leq 10^7$

Cependant, en considérant la nature des liaisons interatomiques qui sont fonction de la configuration électronique de chaque élément chimique, on distingue dans les clusters les quatre types de liaisons : métallique, ionique, covalente et van der Waals qu'on retrouve habituellement dans les molécules et les massifs. On classe alors les clusters selon la nature des liaisons existantes entre ces atomes.

**Liaisons de Van der Waals :** Elles sont typiques des gaz rares où aucun électron de valence n'est disponible. Ces atomes peuvent pourtant former des liaisons via l'interaction de leurs moments dipolaires instantanés et induits. Les moments dipolaires instantanés peuvent se créer suite aux fluctuations quantiques de la densité électronique autour des noyaux.

**Liaisons métalliques :** Les électrons de valence ne sont plus localisés auprès de leurs noyaux atomiques d'origine. Ceux-ci forment un gaz d'électrons baignant dans les ions constitués par les noyaux et leurs électrons de cœur. Ces liaisons sont caractéristiques des métaux d'où leurs noms.

**Liaisons ioniques :** La liaison ionique résulte d'interactions électrostatiques entre ions de charges opposées. Dans ce cas, la perte ou le gain d'électrons permet aux ions d'atteindre la configuration électronique d'un gaz rare.

**Liaisons covalentes :** La liaison covalente est obtenue par le recouvrement d'orbitales atomiques associées aux électrons de valence des atomes liés. C'est le cas des clusters de silicium et de germanium. Le fullerène  $C_{60}$  représenté dans la fig. (I-1) est aussi un exemple de cluster covalent.

### I-1-3. Fabrication des clusters

Plusieurs procédés sont actuellement utilisés pour la fabrication des clusters, ils sont regroupés en trois catégories.

- **Procédés par voie physique :**

L'élaboration des clusters commence à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau en fusion. Les méthodes de fusion sont très variées. La fusion par arc ou par laser est souvent utilisée mais on utilise aussi l'induction par un champ magnétique haute fréquence. Cette vapeur est refroidie par collisions avec un gaz neutre pulvérisé à très haute pression (supersonic jets). La vapeur est ensuite recueillie le plus rapidement possible sur une paroi froide. On contrôle la croissance des grains solides ou l'agglomération de ces derniers en jouant sur la pulvérisation du gaz neutre.

- **Procédés par voie chimique :**

Les procédés chimiques font que des réactifs permettant de contrôler la germination, la croissance, la composition et la forme des grains interviennent dans des réactions chimiques. Ces réactions peuvent s'effectuer en phases vapeur ou liquide.

Le dépôt chimique CVD, (Chemical Vapor Deposition) est la méthode la plus répandue en phase vapeur. Des matériaux sont introduits sous forme gazeuse dans un réacteur permettant leurs dissociations, soit par activation thermique en chauffant à des températures entre 800 et 1500°C, soit par des champs électriques et magnétiques appliqués au mélange gazeux. Les espèces ainsi créées pourront réagir chimiquement entre elles et venir se déposer en fines couches ou en cluster sur le substrat. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces.

La synthèse par voie liquide est adaptée aux grands volumes et à une production de masse de nanomatériaux. Le procédé sol-gel est le plus prometteur. Il consiste à transformer en un solide (gélifier) une solution à base de précurseurs en phase liquide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse puis condensation). Nombre de nouveaux matériaux hybrides

sont ainsi développés, en particulier pour leurs propriétés optiques. Seuls inconvénients : le coût encore élevé des matériaux de base et le faible rendement actuel.

- **Procédés par voie mécanique**

La technique dite de mécano-synthèse, consiste à broyer des poudres micrométriques de plusieurs alliages dans un broyeur à haute énergie. Cela engendre la réduction des tailles des grains de matière et leur homogénéisation par une succession de collage (soudage) décollage (décohésion) des particules. Le travail mécanique peut aussi induire une transition d'une phase cristalline en une nouvelle phase amorphe souvent très difficile à obtenir par d'autres méthodes. Enfin, l'activation de réactions chimiques peut également être induite par l'extrême division de la matière à de haute température très localisées.

## **I-2. Matériaux d'intérêts**

L'étude des propriétés physico-chimique des petits clusters à connu un intérêt croissant ces vingt dernières années après que les techniques de calculs et l'outil informatique aient connus une progression remarquable. Un intérêt particulier est porté aux clusters métalliques pour leur rôle de catalyseur lors de réactions chimiques diverses ainsi que leurs propriétés optiques et magnétiques captivantes.

Dans notre travail de thèse, nous nous sommes consacrés à l'étude ab-initio basée sur la DFT (Density Functional Theorie) des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de deux types de clusters. Du germanium dopé au chrome et certains alcalino-terreux (Cs, Ba, Ca et Sr) en premier lieu puis du nickel dopé au cuivre. Le germanium sous sa forme cristalline est utilisé comme semi conducteur depuis plus de cinquante ans. On le retrouve actuellement dans beaucoup de composants informatiques. Quant aux métaux de transitions, l'intérêt que l'homme leur porte remonte à plus de trois mille ans ou peut être même plus. On les trouve partout, métallurgie, électronique, informatique, industrie des pigments, ... Une brève description et propriétés des éléments que nous avons utilisés dans notre étude, soient Ge, Cr, Cs, Ba, Ca, Sr, Ni et Cu seront présentés ci-dessous.

### I-2-1. Germanium Ge

Le germanium est un métalloïde semi-conducteur avec la structure cristalline du diamant. C'est l'un des rares éléments dont le volume augmente lorsqu'il passe de l'état liquide à l'état solide. Il a été découvert par *C. Winkler* en 1889 et utilisé dans les transistors à partir de 1948. Il a été remplacé par le silicium comme substrat semi-conducteur vers les années 70 mais continu d'être utilisé à ce jour dans les catalyseurs et surtout pour la fibre optique.

<b>Tableau (I-2) : Propriétés du Germanium [4]</b>	
<b>Informations générales</b>	
Nom, symbole, numéro	Germanium, Ge, 32
Série chimique	métalloïde
Groupe, période, bloc	14, 4, p
Masse volumique	5,323 g·cm <sup>-3</sup> (25 °C)
Dureté	6
Couleur	gris blanc
<b>Propriétés atomiques</b>	
Masse atomique	72,64 ± 0,02 u
Rayon atomique (calc)	125 pm (125 pm)
Rayon de covalence	120 ± 4 pm
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 4
État(s) d'oxydation	4, 2
Structure cristalline	diamant
Paramètre de maille	5,6512 Å
<b>Propriétés physiques</b>	
État ordinaire	solide diamagnétique
Point de fusion	938,25 °C
Point d'ébullition	2 833 °C
<b>Divers</b>	
Électronégativité (Pauling)	2,01
Chaleur massique	320 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Conductivité électrique	1,45 S·m <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	59,9 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

Le germanium possède 32 isotopes connus, de nombre de masse variant de 58 à 89, cinq sont naturels, le plus abondant étant  $^{74}\text{Ge}$ . Il possède aussi 13 isomères nucléaires. L'énergie nécessaire pour lui extraire des électrons sont indiquées dans le tableau (I-3)

<b>Tableau (I-3) [4]</b>			
<b>Énergies d'ionisation et isotopes naturels du Germanium</b>			
<b>Énergies d'ionisation</b>			
1 <sup>re</sup> : 7,89943 eV		2 <sup>e</sup> : 15,93461 eV	
3 <sup>e</sup> : 34,2241 eV		4 <sup>e</sup> : 45,7131 eV	
5 <sup>e</sup> : 93,5 eV			
<b>Isotopes les plus stables</b>			
<b>Isotopes</b>	<b>Abond Natur</b>	<b>Période (années)</b>	<b>MD</b>
$^{70}\text{Ge}$	21,23 %	stable avec 38 neutrons	
$^{72}\text{Ge}$	27,66 %	stable avec 40 neutrons	
$^{73}\text{Ge}$	7,76 %	$>1,8 \times 10^{23}$	$\beta^-$
$^{74}\text{Ge}$	<b>35,94 %</b>	stable avec 42 neutrons	
$^{76}\text{Ge}$	7,61 %	$\sim 1 \times 10^{21}$	$2\beta^-$

Actuellement, les alliages de silicium-germanium sont de plus en plus employés pour la fabrication de circuits intégrés à grande vitesse : les circuits utilisant les propriétés des jonctions Si-SiGe sont en effet beaucoup plus rapides que ceux utilisant le silicium seul. Les alliages SiGe commencent à remplacer l'arséniure de gallium GaAs dans les appareils de communication sans fil. Signalons aussi que le germanium est le substrat des wafers pour les cellules photovoltaïques de haute efficacité, aux applications essentiellement spatiales : les robots martiens sont alimentés avec de telles cellules. La plupart des informations le concernant sont regroupées dans les tableaux (I-2) ci-dessous.

### I-2-2. Chrome Cr

Le chrome fait partie des métaux de transitions, il présente une structure cubique centrée. Il a la particularité de résister à la corrosion et au ternissement d'où sa large utilisation en métallurgie pour le placage au chrome (chromage). Son utilisation remonte à

l'antiquité pour la fabrication d'épées et flèches. Mais par la suite, le chrome fut principalement utilisé comme pigment dans la peinture.

<b>Tableau (I-4) : Propriétés du Chrome [4]</b>	
<b>Informations générales</b>	
<b>Nom, symbole, numéro</b>	Chrome, Cr, 24
<b>Série chimique</b>	Métal de transition
<b>Groupe, période, bloc</b>	6, 4, d
<b>Masse volumique</b>	7,15 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C)
<b>Dureté</b>	7,5
<b>Couleur</b>	Blanc-argenté
<b>Propriétés atomiques</b>	
<b>Masse atomique</b>	51,9961 ± 0,0006 u
<b>Rayon atomique (calc)</b>	140 pm (166 pm)
<b>Rayon de covalence</b>	139 ± 5 pm
<b>Configuration électronique</b>	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s
<b>Électrons par niveau d'énergie</b>	2, 8, 13, 1
<b>État(s) d'oxydation</b>	6, 3, 2
<b>Structure cristalline</b>	cubique centré
<b>Paramètre de maille</b>	2,88 Å
<b>Propriétés physiques</b>	
<b>État ordinaire</b>	Solide
<b>Point de fusion</b>	1 907 °C
<b>Point d'ébullition</b>	2 671 °C
<b>Divers</b>	
<b>Électronégativité (Pauling)</b>	1,66
<b>Chaleur massique</b>	450 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
<b>Conductivité électrique</b>	7,74×10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>
<b>Conductivité thermique</b>	93,7 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

Les aciers à forte teneur en chrome (18%) sont inoxydables. Certains alliages permettent de réaliser des aimants permanents, des résistances chauffantes et des couples thermoélectriques. Il est aussi utilisé comme catalyseur dans certaines hydrogénations. Le chrome possède quatre isotopes naturels stables sur un total de 26 de nombre de masse variant entre 42 et 67, il possède aussi deux isomères nucléaires. La plupart des informations relatives au chrome sont regroupées dans les tableaux (I-4) et (I-5) ci-dessous.

<b>Tableau (I-5) [4]</b>					
<b>Énergies d'ionisation et isotopes naturels du Chrome</b>					
<b>Énergies d'ionisation</b>					
1 <sup>re</sup> : 6,76651 eV		2 <sup>e</sup> : 16,4857 eV			
3 <sup>e</sup> : 30,96 eV		4 <sup>e</sup> : 49,16 eV			
5 <sup>e</sup> : 69,46 eV		6 <sup>e</sup> : 90,6349 eV			
<b>Isotopes les plus stables</b>					
<b>Iso</b>	<b>AN</b>	<b>Période</b>	<b>MD</b>	<b>ED(MeV)</b>	<b>PD</b>
<sup>50</sup> Cr	4,31 %		stable avec 26 neutrons		
<sup>51</sup> Cr	{syn.}	>27,7025 j	ε	0,753	<sup>51</sup> V
<sup>52</sup> Cr	<b>83,789 %</b>		stable avec 28 neutrons		
<sup>53</sup> Cr	9,501 %		stable avec 29 neutrons		
<sup>54</sup> Cr	2,365 %		stable avec 30 neutrons		

### I-2-3. Calcium Ca

C'est un métal alcalino-terreux gris-blanc et assez dur. Sa structure cristalline est cubique à faces centrées (cfc). Il n'existe pas à l'état de corps pur dans la nature mais peut être produit par électrolyse du fluorure de calcium ou plus couramment par réduction sous vide de la chaux (CaO) par de la poudre d'aluminium.

24 isotopes sont connus pour le calcium de nombre de masse variant entre 34 et 57, mais aucun isomère nucléaire connu. Six de ces isotopes sont stables, <sup>40</sup>Ca, <sup>42</sup>Ca, <sup>43</sup>Ca, <sup>44</sup>Ca, <sup>46</sup>Ca et <sup>48</sup>Ca. Le calcium 40 représente 97% du calcium naturel.

Récemment, l'industrie étudie des prototypes de batteries à anodes de calcium pour remplacer les batteries lithium-ion utilisées dans les téléphones portables et beaucoup d'autres appareils électroniques car elles présentent un grand risque explosif, mais jusqu'en 2018,

l'électrolyte approprié manquait encore. En 2019 à l'Institut Helmholtz d'Ulm en Allemagne, Zhirong Zhao-Karger & al. [5] ont pu associer deux composés de calcium et de fluor pour obtenir un nouveau type de sel de calcium. Non seulement ce matériau se montre meilleur conducteur d'électricité que tous les électrolytes calciques connus jusqu'alors, mais de plus, il le fait avec une tension supérieure à celle des autres électrolytes à base de calcium. On espère pouvoir ainsi produire des batteries peu coûteuses et efficaces pouvant stocker l'électricité issues de sources intermittentes (éoliennes et solaires). La plupart des informations relatives au calcium sont regroupées dans les tableaux (I-6) et (I-7) ci-dessous.

<b>Tableau (I-6) : Propriétés du Calcium [4]</b>	
<b>Informations générales</b>	
<b>Nom, symbole, numéro</b>	Calcium, Ca, 20
<b>Série chimique</b>	Métal alcalino-terreux
<b>Groupe, période, bloc</b>	2, 4, s
<b>Masse volumique</b>	1,54 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C)
<b>Dureté</b>	1,75
<b>Couleur</b>	Argenté métallique
<b>Propriétés atomiques</b>	
<b>Masse atomique</b>	40,078 ± 0,004 u
<b>Rayon atomique (calc)</b>	180 pm (194 pm)
<b>Rayon de covalence</b>	176 ± 10 pm
<b>Configuration électronique</b>	[Ar] 4s <sup>2</sup>
<b>Électrons par niveau d'énergie</b>	2, 8, 8, 2
<b>État(s) d'oxydation</b>	2
<b>Structure cristalline</b>	cubique faces centrés
<b>Propriétés physiques</b>	
<b>État ordinaire</b>	Solide
<b>Point de fusion</b>	842 °C
<b>Point d'ébullition</b>	1484 °C
<b>Divers</b>	
<b>Électronégativité (Pauling)</b>	1
<b>Chaleur massique</b>	632 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
<b>Conductivité électrique</b>	29,8×10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>
<b>Conductivité thermique</b>	201 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

Tableau (I-7) [4] Énergies d'ionisation et isotopes naturels du Calcium					
Énergies d'ionisation					
1 <sup>re</sup> : 6,11316 eV		2 <sup>e</sup> : 11,87172 eV			
3 <sup>e</sup> : 50,9131 eV		4 <sup>e</sup> : 67,27 eV			
5 <sup>e</sup> : 84,50 eV		6 <sup>e</sup> : 108,78 eV			
Isotopes les plus stables					
Iso	AN	Période	MD	Ed MeV	PD
<sup>40</sup> Ca	<b>96,941 %</b>	stable avec 20 neutrons			
<sup>41</sup> Ca	{syn.} trace	103 000 a	ε	0,421	<sup>41</sup> K
<sup>42</sup> Ca	0,647 %	stable avec 22 neutrons			
<sup>43</sup> Ca	0,135 %	stable avec 23 neutrons			
<sup>44</sup> Ca	2,086 %	stable avec 24 neutrons			
<sup>46</sup> Ca	0,004 %	stable avec 26 neutrons			
<sup>48</sup> Ca	0,187 %	4,3×10 <sup>19</sup> a	2β-	4,272	<sup>48</sup> Ti

#### I-2-4. Strontium Sr

Le strontium, comme le calcium, est un alcalino-terreux. Il est de couleur gris-jaune, mou et malléable de structure cristalline cubique à faces centrées (cfc). Au contact avec l'air, il forme un film d'oxyde protecteur. Il se trouve dans des minéraux tels que la strontianite SrCO<sub>3</sub> (son oxyde) identifié dans une mine d'Écosse près de Strontian, en 1790 par Thomas Charles Hope. Il s'enflamme et brûle facilement dans l'air et réagit avec l'eau pour produire de l'hydroxyde de strontium, corrosif, et de l'hydrogène.

Le strontium possède 35 isotopes connus de nombre de masse variant entre 73 et 107, et six isomères nucléaires. Quatre isotopes sont stables et représentent la totalité du strontium naturel : <sup>84</sup>Sr (0,56 %), <sup>86</sup>Sr (9,86 %), <sup>87</sup>Sr (7,0 %) et <sup>88</sup>Sr (82,58 %).

Le strontium est utilisé dans les verres spéciaux pour téléviseurs et moniteurs, les feux d'artifice et les fusées de détresse pour donner une teinte rouge. Il est aussi utilisé en petite quantité dans un alliage de plomb, éventuellement combiné à l'étain et/ou au cadmium pour contribuer à durcir les plaques et grilles de plomb dans les batteries au plomb [6]. En métallurgie, il est ajouté comme pigment de surface à l'aluminium (sous forme de

polyphosphate, dans le but de protéger l'acier de la corrosion [7]. Le strontium pourrai devenir un « dopant » de nouveaux catalyseurs (oxydes de pérovskite) actuellement testés pour diminuer le coût des pots catalytiques, en limitant l'appel au platine, rare et cher [8]. Les informations relatives au strontium sont regroupées dans les tableaux (I-8) et (I-9) ci-dessous.

<b>Tableau (I-8) : Propriétés du Strontium [4]</b>	
<b>Informations générales</b>	
<b>Nom, symbole, numéro</b>	Strontium, Sr, 28
<b>Série chimique</b>	Métal alcalino-terreux
<b>Groupe, période, bloc</b>	2, 5, s
<b>Masse volumique</b>	2,64 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C)
<b>Dureté</b>	1,5
<b>Couleur</b>	Blanc argenté métallique
<b>Propriétés atomiques</b>	
<b>Masse atomique</b>	87,62 ± 0,01 u
<b>Rayon atomique (calc)</b>	219 pm
<b>Rayon de covalence</b>	195 ± 10 pm
<b>Configuration électronique</b>	[Kr] 5s <sup>2</sup>
<b>Électrons par niveau d'énergie</b>	2, 8, 18, 8, 2
<b>État(s) d'oxydation</b>	2
<b>Structure cristalline</b>	cubique faces centrés
<b>Propriétés physiques</b>	
<b>État ordinaire</b>	Solide (paramagnétique)
<b>Point de fusion</b>	777 °C
<b>Point d'ébullition</b>	1382 °C
<b>Divers</b>	
<b>Électronégativité (Pauling)</b>	0,95
<b>Chaleur massique</b>	300 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
<b>Conductivité électrique</b>	7,62×10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>
<b>Conductivité thermique</b>	35,3 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

Tableau (I-9) [4]					
Énergies d'ionisation et isotopes naturels du Strontium					
Énergies d'ionisation					
1 <sup>re</sup> : 5,69485 eV		2 <sup>e</sup> : 11,0301 eV			
3 <sup>e</sup> : 42,89 eV		4 <sup>e</sup> : 57 eV			
5 <sup>e</sup> : 71,6 eV		6 <sup>e</sup> : 90,8 eV			
Isotopes les plus stables					
Iso	AN	Période	MD	Ed MeV	PD
<sup>84</sup> Sr	0,56 %	stable avec 46 neutrons			
<sup>86</sup> Sr	9,86 %	stable avec 48 neutrons			
<sup>87</sup> Sr	7,0 %	stable avec 49 neutrons			
<sup>88</sup> Sr	<b>82,58 %</b>	stable avec 50 neutrons			
<sup>90</sup> Sr	{syn.}	28,78 a	β-	0,546	<sup>90</sup> Y

### I-2-5. Cesium Cs

Le césium est un métal très mou, ductile et de couleur argentée. Il a une température de fusion proche de l'ambiante (28,44°C) comme le mercure et le gallium. Il peut même demeurer liquide par surfusion. A l'état solide, il cristallise sous une structure cubique centrée (CC). Le césium a été découvert par Robert Wilhelm Bunsen et Gustav Robert Kirchhoff en 1860. Il doit son nom à la présence, dans son spectre d'émission, de deux raies bleues (du latin caesium = bleu ciel) qui ont permis de l'identifier comme nouvel élément grâce au spectroscope qu'ils avaient mis au point l'année précédente.

Le césium est le plus alcalin des métaux alcalins, il engendre une base (C<sub>s</sub>OH) parmi les plus fortes connues, assez pour attaquer le verre et permet de graver le silicium de façon anisotrope (Ceci permet de graver des motifs pyramidaux ou des sillons réguliers en micromécanique). Il est particulièrement réactif avec l'air et donne un superoxyde. Sa réaction avec l'eau est explosive et peut avoir lieu à une température aussi basse que -116°C.

Le césium possède 40 isotopes (un record pour un élément !) avec un nombre de masse qui varie de 112 à 151 ainsi que 17 isomères nucléaires, mais un seul isotope est naturel, le <sup>133</sup>Cs (78 neutrons). Ces isotopes sont produits dans des réactions nucléaires, soit

naturellement (supernovae), soit artificiellement (explosions, réacteurs nucléaires) ou lors d'accidents nucléaires (catastrophe de Tchernobyl, par exemple).

Les isotopes  $^{134}\text{Cs}$  (2 ans de demi-vie) et  $^{137}\text{Cs}$  (émetteur gamma, 30 ans de demi-vie) sont des produits de fission de l'uranium dans les réacteurs nucléaires. Ils sont alors très utilisés dans les études hydrologiques et écologiques pour évaluer les effets de contamination de l'atmosphère induite par l'utilisation des bombes atomiques et essais nucléaires.

<b>Tableau (I-10) : Propriétés du césium [4]</b>	
<b>Informations générales</b>	
Nom, symbole, numéro	césium, Cs, 55
Série chimique	Métal alcalin
Groupe, période, bloc	1, 6, s
Masse volumique	1,873 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C)
Dureté	0,2
Couleur	argenté doré
<b>Propriétés atomiques</b>	
Masse atomique	132,9 u
Rayon atomique (calc)	260 (298) pm
Rayon de covalence	244 ± 11 pm
Configuration électronique	[Xe] 6s <sup>1</sup>
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 18, 8, 1
État(s) d'oxydation	1
Structure cristalline	cubique centré
<b>Propriétés physiques</b>	
État ordinaire	Solide
Point de fusion	28,44 °C
Point d'ébullition	671 °C
<b>Divers</b>	
Électronégativité (Pauling)	0,79
Chaleur massique	240 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Conductivité électrique	4,89×10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	35,9 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

De tous les métaux, le césium a l'électronégativité la plus faible, d'où son utilisation pour l'effet photoélectrique, en particulier pour l'endoscopie et comme propulseur dans les moteurs ioniques. Il intervient « dans le temps » avec les horloges atomiques et c'est l'application la plus connue du césium. En effet, les horloges les plus précises sont les horloges à fontaine de césium permettant d'atteindre une précision d'une seconde pour 1,6 million d'années ! La précision de cette mesure a notamment trouvé application dans le Système mondial de localisation (GPS), dont le système de navigation utilise les signaux transmis par l'horloge atomique des satellites en orbite autour du globe. Les informations relatives au césium sont regroupées dans les tableaux (I-10) et (I-11).

Tableau (I-11) [4]					
Énergies d'ionisation et isotopes naturels du césium					
Énergies d'ionisation					
1 <sup>re</sup> : 3,893905 eV			2 <sup>e</sup> : 23,15744 eV		
Isotopes les plus stables					
Iso	AN	Période	MD	Ed MeV	PD
<sup>133</sup> Cs	100 %	stable avec 78 neutrons			
			ε	1,229	<sup>134</sup> Xe
<sup>134</sup> Cs	{syn.}	2,0648 a	β-	2,059	<sup>134</sup> Ba
<sup>135</sup> Cs	{syn.} trace	2,3 Ma	β-	0,269	<sup>135</sup> Ba
<sup>137</sup> Cs	{syn.}	30,15 a	β-	1,176	<sup>137</sup> Ba

### I-2-6. Baryum Ba

Membre de la famille des alcalino-terreux, le baryum se trouve dans la nature sous la forme de minéraux, notamment en compagnie du magnésium, manganèse, calcium ou strontium. Le métal mou et argenté fut isolé par Berzelius en 1808, puis purifié par Guntz en 1901 par électrolyse. Contrairement à son nom (du grec *barys*, lourd), ce n'est pas le métal qui est lourd, mais son sulfate, qui est un des sels les plus insolubles.

Le baryum métallique cristallise sous une structure cubique centrée (CC). Il s'enflamme facilement par friction, et l'eau ne l'éteindra pas, au contraire, le dihydrogène produit peut s'enflammer ou exploser. Le baryum possède 40 isotopes connus de nombre de

masse variant entre 114 et 153, et 10 isomères nucléaires. Parmi eux, six isotopes sont stables,  $^{132}\text{Ba}$ ,  $^{134}\text{Ba}$ ,  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{136}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  et  $^{138}\text{Ba}$ . Un septième isotope,  $^{130}\text{Ba}$ , est théoriquement instable mais si peu radioactif que moins d'un noyau sur cent milliards a disparu depuis leur synthèse dans les supernovas, c'est donc un radio-isotope primordial de très longue demi-vie comprise entre  $0,5$  et  $2,7 \times 10^{21}$  années (environ 100 milliards de fois l'âge de l'univers).

<b>Tableau (I-12) : Propriétés du baryum [4]</b>	
<b>Informations générales</b>	
<b>Nom, symbole, numéro</b>	baryum, Ba, 56
<b>Série chimique</b>	Métal alcalino-terreux
<b>Groupe, période, bloc</b>	2, 6, s
<b>Masse volumique</b>	$3,62 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20 °C)
<b>Dureté</b>	1,25
<b>Couleur</b>	blanc-argenté
<b>Propriétés atomiques</b>	
<b>Masse atomique</b>	137,327 u
<b>Rayon atomique (calc)</b>	215 (253) pm
<b>Rayon de covalence</b>	$215 \pm 11$ pm
<b>Configuration électronique</b>	[Xe] $6s^2$
<b>Électrons par niveau d'énergie</b>	2, 8, 18, 18, 8, 2
<b>État(s) d'oxydation</b>	2
<b>Structure cristalline</b>	cubique centré
<b>Propriétés physiques</b>	
<b>État ordinaire</b>	Solide
<b>Point de fusion</b>	727 °C
<b>Point d'ébullition</b>	1897 °C
<b>Divers</b>	
<b>Électronégativité (Pauling)</b>	0,89
<b>Chaleur massique</b>	$204 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
<b>Conductivité électrique</b>	$10 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$
<b>Conductivité thermique</b>	$18,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Le baryum pur est utilisé pour le piégeage des gaz résiduels dans les tubes cathodiques ou comme révélateur de présence d'air dans les capteurs solaires thermiques à tube sous vide. Par contre, ce sont les sels de baryum qui ont de nombreuses applications, Le chlorure de baryum est utilisé en pyrotechnie et dans les fusées éclairantes pour colorer les flammes en vert-jaune caractéristique. Le sulfate est le sel le plus insoluble connu même à l'épreuve des acides de l'estomac, à cause de sa grande opacité aux rayons X il est utilisé en radiologie du tube digestif. Le baryum abaisse le seuil d'extraction des électrons dans les tubes hyperfréquences où la source d'électrons est une cathode poreuse de tungstène enduite d'oxyde de baryum, la durée de vie de la cathode est aussi prolongée.

Plus d'un milliard de composants à base de titanate de baryum sont produits par an comme condensateurs de type chips, soudables sur circuit imprimé. C'est en effet le diélectrique principal avec des substitutions au strontium ou zirconium dans la maille cristalline de type pérovskite. Sa constante diélectrique est importante  $\epsilon = 1\ 500$  à  $2\ 000$  à température ordinaire, et monte à des valeurs importantes de l'ordre de  $\epsilon = 12\ 000$  au voisinage de la température de Curie ( $120\ ^\circ\text{C}$ ) qui accompagne la transition de sa structure. Les informations relatives au baryum sont regroupées dans les tableaux (I-12) et (I-13).

<b>Tableau (I-13) [4]</b>					
<b>Énergies d'ionisation et isotopes naturels du baryum</b>					
<b>Énergies d'ionisation</b>					
1 <sup>re</sup> : 5,211664 eV			2 <sup>e</sup> : 10,00383 eV		
<b>Isotopes les plus stables</b>					
<b>Iso</b>	<b>AN</b>	<b>Période</b>	<b>MD</b>	<b>Ed MeV</b>	<b>PD</b>
<sup>130</sup> Ba	0,106 %	(0,5-2,7)×10 <sup>21</sup> a	2ε	2,620	<sup>130</sup> Xe
<sup>132</sup> Ba	0,101 %	stable avec 76 neutrons			
<sup>133</sup> Ba	{syn.}	10,53 a	ε	0,517	<sup>133</sup> Cs
<sup>134</sup> Ba	2,417 %	stable avec 78 neutrons			
<sup>135</sup> Ba	6,592 %	stable avec 79 neutrons			
<sup>136</sup> Ba	7,854 %	stable avec 80 neutrons			
<sup>137</sup> Ba	11,23 %	stable avec 81 neutrons			
<sup>138</sup> Ba	<b>71,7 %</b>	stable avec 82 neutrons			

## I-2-7. Cuivre Cu

Le cuivre est le plus ancien métal utilisé par l'homme, il est de la même famille que l'argent et l'or possédant un caractère de noblesse qui s'explique par leurs couleurs particulières mais aussi par leurs faibles réactivités ou relatives inerties chimiques. Le cuivre possède un éclat métallique rouge saumon résultant de sa structure électronique qui constitue une exception à la loi de Madelung. N'ayant qu'un électron dans la sous-couche 4s au lieu de deux, l'énergie d'un photon de lumière bleue ou violette est suffisante pour qu'un électron de la couche *d* l'absorbe et effectue une transition vers la couche *s* qui n'est occupée qu'à moitié.

<b>Tableau (I-14) : Propriétés du Cuivre [4]</b>	
<b>Informations générales</b>	
<b>Nom, symbole, numéro</b>	Cuivre, Cu, 29
<b>Série chimique</b>	Métaux de transition
<b>Groupe, période, bloc</b>	11, 4, d
<b>Masse volumique</b>	8,96 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C)
<b>Dureté</b>	3
<b>Couleur</b>	Rouge brun
<b>Propriétés atomiques</b>	
<b>Masse atomique</b>	63,546 ± 0,003 u
<b>Rayon atomique (calc)</b>	135 pm (145 pm)
<b>Rayon de covalence</b>	132 ± 4 pm
<b>Configuration électronique</b>	[Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>
<b>Électrons par niveau d'énergie</b>	2, 8, 18, 1
<b>État(s) d'oxydation</b>	2, 1
<b>Structure cristalline</b>	Cubique à faces centrées
<b>Propriétés physiques</b>	
<b>État ordinaire</b>	Solide
<b>Point de fusion</b>	1 084,62 °C
<b>Point d'ébullition</b>	2 562 °C
<b>Divers</b>	
<b>Électronégativité (Pauling)</b>	1,9
<b>Chaleur massique</b>	380 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
<b>Conductivité électrique</b>	59,6×10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>
<b>Conductivité thermique</b>	401 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

Ce métal rougeâtre est amagnétique, il possède une exceptionnelle conductivité électrique. Elle a été prise depuis 1913 comme référence par la Commission Électrotechnique Internationale et la résistivité du cuivre, d'une valeur de  $1,724 \mu\Omega.cm$  à l'état recuit, est l'étalon de cette mesure. Seul l'argent a des performances légèrement meilleures sur ce point. Le cuivre est alors utilisé abondamment dans l'industrie de la construction électrique, dans la distribution de l'énergie électrique, dans la fabrication du matériel électrique et des composants électroniques. Le cuivre est aussi un excellent conducteur thermique, cette propriété est mise à profit pour chauffer ou refroidir rapidement un liquide ou un gaz : chauffe-eau ou chaudières, radiateurs, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques, thermiques, nucléaires. Les tableaux (I-14) et (I-15) résument la plupart des informations relatives au cuivre.

Le cuivre possède deux isotopes stables,  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  qui constituent l'ensemble du cuivre naturel dans une proportion d'environ 70/30. Les 27 autres isotopes sont radioactifs et ne sont produits qu'artificiellement. Le plus stable des radioisotopes d'entre eux est  $^{67}\text{Cu}$  avec une demi-vie de 61,83 heures. La plupart des autres ont une demi-vie inférieure à une minute.

<b>Tableau (I-15) [4]</b>					
<b>Énergies d'ionisation et isotopes naturels du Cuivre</b>					
<b>Énergies d'ionisation</b>					
1 <sup>re</sup> : 7,72638 eV		2 <sup>e</sup> : 20,2924 eV			
3 <sup>e</sup> : 36,841 eV		4 <sup>e</sup> : 57,38 eV			
5 <sup>e</sup> : 79,8 eV		6 <sup>e</sup> : 103 eV			
<b>Isotopes les plus stables</b>					
Iso	AN	Période	MD	ED(MeV)	PD
$^{63}\text{Cu}$	69,17 %	stable avec 34 neutrons			
$^{64}\text{Cu}$ {syn.}		12,70 h	~42,7% $\epsilon$	1,675	$^{64}\text{Ni}$
			~38,9% $\beta^-$	0,578	$^{64}\text{Zn}$
			~17,9% $\beta^+$	0,653	$^{64}\text{Ni}$
			~0,5% $\gamma/\text{CI}$	1,354	$^{64}\text{Cu}$
$^{65}\text{Cu}$	30,83 %	stable avec 36 neutrons			
$^{67}\text{Cu}$ {syn.}		2,58 h	$\beta^-$	0,6	$^{67}\text{Zn}$

### I-2-8. Nickel Ni

Le nickel fait partie des métaux de transition, il est classé juste avant le cuivre dans le tableau périodique. C'est un métal blanc argenté assez dur, le plus dur des métaux après le chrome mais malléable et ductile, en particulier plus malléable que le cobalt. Ces propriétés mécaniques sont voisines de celles du fer ou on peut aisément le laminier ou l'étirer en fils assez fins. Contrairement au cuivre et à beaucoup d'autres métaux, le nickel est ferromagnétique jusqu'à une température de 355°C, seuls trois autres éléments possèdent cette propriété: le fer, le cobalt et le gadolinium.

Le nickel massif présente une structure stable cubique à faces centrées avec une distance interatomique de 2,50 Å. Une autre phase hexagonale apparaît après chauffage entre 220°C et 440°C mais peut persister jusqu'à la température ordinaire sous certaines conditions. Cette phase instable présente une distance interatomique de 2,62 Å déterminée par diffraction électronique qui est donc supérieure à celle du nickel massif [9].

Dans le tableau (I-16) regroupant les informations relative au nickel, on voit que l'atome de nickel possède deux configurations électroniques,  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$  et  $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$ , qui sont très proches en énergie mais néanmoins différentes ! Les manuels de chimie indiquent que la première configuration électronique correspond à celle de l'état fondamental car la règle de Klechkowski prévoit que la sous-couche 4s sera remplie avant la 3d. Les deux ensembles des énergies correspondant aux deux configurations se recouvrent, et l'énergie moyenne des états de la configuration  $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$  est inférieure à celle des états de la configuration  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ . Pour cette raison, les publications des calculs de la structure atomique considèrent que l'état électronique fondamental du nickel est  $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$ .

Le nickel possède 31 isotopes ainsi que sept isomères nucléaires. On trouve dans la nature cinq isotopes stables ou quasi stables :  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  et  $^{64}\text{Ni}$ , le plus abondant étant  $^{58}\text{Ni}$  (abondance naturelle de 68,077 %). 26 radio-isotopes ont été caractérisés, le plus stable étant  $^{59}\text{Ni}$  avec une demi-vie de 76 000 années, suivi de  $^{63}\text{Ni}$  (100,1 années) et de  $^{56}\text{Ni}$  (6,077 jours). Tous les autres radio-isotopes ont une demi-vie inférieure à 60 heures et la plupart inférieure à 30 secondes. (Tableau (I-17)) .

<b>Tableau (I-16) : Propriétés du Nickel [4]</b>	
<b>Informations générales</b>	
<b>Nom, symbole, numéro</b>	Nickel, Ni, 28
<b>Série chimique</b>	métaux de transition
<b>Groupe, période, bloc</b>	10, 4, d
<b>Masse volumique</b>	8,902 g·cm <sup>-3</sup> (25 °C)
<b>Dureté</b>	4
<b>Couleur</b>	Blanc argenté, reflet gris
<b>Propriétés atomiques</b>	
<b>Masse atomique</b>	58,6934 ± 0,0002 u
<b>Rayon atomique (calc)</b>	135 pm (149 pm)
<b>Rayon de covalence</b>	124 ± 4 pm
<b>Configuration électronique</b>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup> ou [Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>9</sup>
<b>Électrons par niveau d'énergie</b>	2, 8, 16, 2
<b>État(s) d'oxydation</b>	2, 3
<b>Structure cristalline</b>	Cubique à faces centrées
<b>Propriétés physiques</b>	
<b>État ordinaire</b>	solide (ferromagnétique)
<b>Point de fusion</b>	1 455 °C
<b>Point d'ébullition</b>	2 913 °C
<b>Divers</b>	
<b>Électronégativité (Pauling)</b>	1,91
<b>Chaleur massique</b>	440 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> à 20 °C <sup>3</sup>
<b>Conductivité électrique</b>	14,3×10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>
<b>Conductivité thermique</b>	90,7 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

Le nickel est présent dans un grand nombre d'alliages. En principe, il peut s'allier avec tous les métaux, sauf avec le plomb, l'argent, le thorium et les métaux alcalins. Quant aux alliages de nickel proprement dits, on en distingue trois catégories : les alliages fer-nickel utilisés pour le blindage magnétique, écrans cathodiques, physique des lasers, cryogénie, etc, les alliages cuivre-nickel pour leur résistance à la corrosion en milieu marin et les

superalliages dans les turboréacteurs, chaudières et moteurs d'avion. Les résistances chauffantes des grille-pain contiennent aussi du nickel. Dans le domaine de l'électronique, le nickel est utilisé dans certaines batteries rechargeables comme celles de nos téléphones ou ordinateurs portables. Ces batteries contiennent le plus souvent des poudres de nickel, qui permettent également de réaliser des accumulateurs alcalins ou des piles à combustible

<b>Tableau (I-9) [4]</b>					
<b>Énergies d'ionisation et isotopes naturels du Nickel</b>					
<b>Énergies d'ionisation</b>					
1 <sup>re</sup> : 7,6398 eV		2 <sup>e</sup> : 18,16884 eV			
3 <sup>e</sup> : 35,19 eV		4 <sup>e</sup> : 54,9 eV			
5 <sup>e</sup> : 76,06 eV		6 <sup>e</sup> : 108 eV			
<b>Isotopes les plus stables</b>					
<b>Iso</b>	<b>AN</b>	<b>Période</b>	<b>MD</b>	<b>ED (MeV)</b>	<b>PD</b>
<sup>56</sup> Ni	{syn.}	6,077 j	ε	2,136	<sup>56</sup> Co
<sup>58</sup> Ni	<b>68,0769 %</b>	stable avec 30 neutrons			
<sup>59</sup> Ni	{syn.} trace	76 000 a	ε	1,072	<sup>59</sup> Co
<sup>60</sup> Ni	26,10 % <sup>6</sup>	stable avec 32 neutrons			
<sup>61</sup> Ni	1,13 % <sup>6</sup>	stable avec 33 neutrons			
<sup>62</sup> Ni	3,59 % <sup>6</sup>	stable avec 34 neutrons			
<sup>63</sup> Ni	{syn.}	100,1 a	β-	2,137	<sup>63</sup> Cu
<sup>64</sup> Ni	0,91 % <sup>6</sup>	stable avec 36 neutrons			

**Références :**

- [1] *F. A. Cotton*, Q. Rev. Chem. Soc, **20**, 389 (1966)
- [2] *H. L. Davis, J. Jellinek, and R. S. Berry*, J. Chem. Phys. **86**, 6456 (1987)
- [3] *U. Kreibig and M. Vollmer*, Optical Properties of Metal Clusters, volume **25** Springer Series in Metal Science (1993)
- [4] <https://fr.wikipedia.org/wiki>
- [5] *Zhirong Zhao-Karger & al.* Towards stable and efficient electrolytes for room-temperature rechargeable calcium batteries, Energy Environ. Sci. **12**, 3496 (2019)
- [6] *Y. A. Yassine, S. Saissi, E. Zentalla, A. Aguzir, E. Saad, A. Ibnlfassi ... & L. Bouirden.* Mécanismes de durcissement structural des alliages plomb-cadmium-strontium-étain pour grilles de batterie. Metallurgical Research & Technology, **114(3)**, 313 (2017)
- [7] *Y. Liu, X. Zhou, S. B. Lyon, R. Emad, T. Hashimoto, A. Gholinia ... & D. Francis.* An organic coating pigmented with strontium aluminium polyphosphate for corrosion protection of zinc alloy coated steel. Progress in Organic Coatings, **102**, 29-36 (2017)
- [8] *Chang Hwan Kim, Gongshin Qi, Kevin Dahlberg and Wei Li.* Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NO<sub>x</sub> in Simulated Diesel Exhaust Science **327**, 1624-1627 (2010)
- [9] *C. Bonnelle and F. Vergand Jacquot.* C.R. Acad. Sci. Paris **252**, 1448 (1961)

## Chapitre 2

# Aperçu sur le cadre théorique

## Sommaire

---

II-1. Introduction	26
II-2. Approximation de <i>Born-Oppenheimer</i> (BOA)	27
II-3. Approche de <i>Hartree</i>	28
II-4. Approximation de <i>Hartree-Fock</i> (HFA)	31
II-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	42
II-6. Les pseudopotentiels	47
II-7. Dynamique moléculaire	51
Références du chapitre 2	56

---

## II-1. Introduction

Les propriétés physiques d'un système solide telles que la structure géométrique et les modes de vibrations dépendent de sa structure électronique qui se déduit de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (*TISE*) :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II-1})$$

Avec  $H$  l'opérateur hamiltonien,  $\Psi$  la fonction d'onde du système et  $E$  son énergie.

Il est important de savoir que l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes sont les seuls systèmes atomiques, pour lesquels il est possible d'obtenir des fonctions d'ondes exactes par résolution directe de l'équation de Schrödinger. Déjà pour l'hélium, on se heurte dans cette voie à des obstacles quasiment insurmontables. La raison de ces difficultés devient claire, si l'on considère l'opérateur hamiltonien de l'atome d'hélium :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - K\left(\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) \quad (\text{II-2})$$

La différence essentielle entre cet hamiltonien et celui d'un atome hydrogénoïde réside dans le dernier terme exprimant la répulsion entre électrons. Sa valeur étant fonction des coordonnées des deux électrons ( $\vec{r}_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ ), la séparation de celui-ci en une somme d'hamiltoniens mono-électroniques sous la forme  $H = \sum_i H_i$  s'avère alors impossible.

C'est la raison pour laquelle la résolution de l'équation de Schrödinger (II-1) ne peut être effectuée d'une manière analytique exacte.

Imaginons alors la difficulté rencontrée lorsqu'on veut étudier des électrons dans un atome poly-électronique ou un cristal ; avec un hamiltonien sous la forme :

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_l \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (\text{II-3})$$

ou les coordonnées  $\vec{r}_i$  se réfèrent aux électrons et  $\vec{R}_l$  aux noyaux (dans le cas de l'atome poly-électronique, le noyau est choisi comme origine des coordonnées).

Il est donc nécessaire de faire des approximations pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger d'un système complexe. Dans la suite de ce chapitre nous suivrons les différentes approches conduisant à la formulation de la théorie de la fonctionnelle densité électronique (DFT). La première que nous ferons est dite approximation de *Born-Oppenheimer* (BOA).

## II-2. Approximation de *Born-Oppenheimer* (BOA)

L'hamiltonien de l'équation (II-3) correspondant aux électrons d'un cristal, a pu être séparé de celui des noyaux grâce au fait que ces derniers infiniment plus lourds que les électrons et par conséquent, à les considérés comme des charges positives ponctuelles figées sur les nœuds des réseaux cristallins [1]. La fonction d'onde totale du système s'écrit alors :

$$\Psi(r, R) = \Psi_{elec}(r)\Psi_{nucl}(R) \quad (\text{II-4})$$

En général, l'étude d'un solide cristallin constitué d'un nombre  $N$  de noyaux (de masse  $M$  et de charge  $Ze$ ) et d'un nombre  $N$  d'électrons est basée sur une résolution d'un système à  $N+N$  particules soit à  $3N+3N$  variables. L'hamiltonien total décrivant l'ensemble des interactions mutuelles est exprimé sous la forme suivante :

$$H = T_{elec} + T_{nucl} + U_{elec-elec} + U_{elec-nucl} + U_{nucl-nucl} \quad (\text{II-5})$$

$$T_{elec} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i : \text{Opérateur énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_{nucl} = -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_l : \text{Opérateur énergie cinétique des noyaux.}$$

$$U_{elec-elec} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction électron-électron}$$

$$U_{elec-nucl} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_l \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} : \text{Interaction électron-noyau}$$

$$U_{nucl-nucl} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \sum_{n \neq l} \frac{Z_l Z_n}{|\vec{R}_l - \vec{R}_n|} : \text{Interaction noyau-noyau}$$

Cette approximation consiste à ramener le problème à plusieurs corps (électrons-noyaux) en un problème à électrons seuls en dissociant l'effet des noyaux exprimé sous la forme d'une interaction externe  $U_{ext}$ . L'équation (II-5) s'écrit alors sous la forme :

$$H = T_{elec} + U_{elec-elec} + U_{ext} \quad (\text{II-6})$$

Le terme  $U_{ext}$  représente le potentiel externe engendré par les  $N$  noyaux du système qui affecte chacun de ses électrons

### II-3. Approche de *Hartree*

La méthode du champ self-consistent proposée en 1927 par *Hartree* était l'un des meilleurs procédés de résolution des problèmes de la physique quantique à  $N$  corps [2]. Son principe consiste en ce que l'interaction de chaque électron du cristal avec tous les autres est remplacée par l'interaction avec un champ moyen créé par la totalité des autres électrons. Cela permet de remplacer le potentiel de répulsion – dernier terme de l'équation (II-3) – qui dépend des coordonnées de deux électrons à la fois, par une expression définissant l'interaction électronique en tant qu'une fonction des coordonnées de chaque électron isolé. Ce potentiel doit naturellement produire le même effet que l'ensemble des interactions de tous les autres électrons. Cette méthode est utilisée pour étudier les atomes poly-électroniques mais elle peut aussi être appliquée à une molécule ou un cristal.

Dans cette méthode, la fonction d'onde du système d'électrons du cristal s'écrit comme produit des fonctions d'onde de chaque électron

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-7})$$

Cette relation suggère l'inter-indépendance des fonctions  $\psi_i(\vec{r}_i)$ , ce qui équivaut à l'indépendance du mouvement de chacun des électrons de celui des autres, ceci n'est bien entendu pas tout à fait correcte, l'expression (II-7) n'est autre qu'une fonction approchée. Selon le principe variationnel, l'énergie  $E$  d'un système, calculée avec une fonction approchée, sera toujours supérieure à l'énergie réelle de ce système.

$$E_H = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (\int d\tau \equiv \int d\nu \sum(\sigma) \text{intégrale sur l'espace et le spin}) \quad (\text{II-8-a})$$

$$E_H = \int \Psi^* \left\{ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_l \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi d\tau \quad (\text{II-8-b})$$

$$E_H = \sum_i \left\{ \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} \right] \psi_i(\vec{r}_i) d\tau_i + \frac{e^2}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \iint |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau_i d\tau_j \right\} \quad (\text{II-8-c})$$

$$\text{Soit } E_H = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \quad (\text{II-8-d})$$

$$\text{avec } H_i = \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} \right] \psi_i(\vec{r}_i) d\tau_i \quad (\text{II-9-a})$$

$$\text{ou } H_i = \int \psi_i^*(\vec{r}_i) h_i \psi_i(\vec{r}_i) d\tau_i \quad (\text{II-9-b})$$

$$\text{avec } h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|}. \quad (\text{II-9-c})$$

$$J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau_i d\tau_j \quad (\text{II-9-d})$$

$H_i$  est dite intégrale de cœur, c'est la somme de l'énergie cinétique d'un électron dans l'orbitale  $\psi_i(\vec{r}_i)$  et de l'énergie potentielle de son attraction par les noyaux du cristal.

$J_{ij}$  est l'intégrale coulombienne, énergie moyenne de répulsion électrostatique des électrons occupant les orbitales  $\psi_i(\vec{r}_i)$  et  $\psi_j(\vec{r}_j)$ .

Les fonctions  $\psi_i$  sont déduites du minimum de l'énergie totale (II-8) avec la condition supplémentaire d'orthogonalité des fonctions

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{II-10})$$

$$\delta[E - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} (\int \psi_i^* \psi_j d\tau - \delta_{ij})] = 0 \quad (\text{II-11})$$

Les coefficients  $\epsilon_{ij}$  sont dits facteurs de Lagrange.

Si on appliquait sur les fonctions d'ondes une transformation unitaire convenablement choisie, la matrice d'énergie  $\epsilon_{ij}$  peut être diagonalisée (on aura alors:  $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}$ ) sans que l'expression de l'énergie totale  $E_H$  varie. Le principe variationnel s'écrira sous la forme:

$$\delta[E_H - \sum_i \epsilon_i (\int \psi_i^* \psi_i d\tau - 1)] = 0 \quad (\text{II-12})$$

En faisant varier (II-8) selon les fonctions  $\psi_i(\vec{r}_i)$  on obtient l'expression :

$$\delta E = \sum_i \int \delta \psi_i^*(\vec{r}_i) \left\{ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int \frac{1}{r_{ij}} |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau_j \right\} \psi_i d\tau_i \quad (\text{II-13})$$

En remplaçant cette expression dans (II-12) on trouve :

$$\sum_i \int \delta\psi_i^*(\vec{r}_i) \left\{ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int \frac{1}{r_{ij}} |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau_j - \epsilon_i \right\} \psi_i d\tau_i = 0 \quad (\text{II-14})$$

dans laquelle le premier membre n'est nul, quelles que soient les variations de toutes les  $\delta\psi_i(\vec{r}_i)$ , que lorsque les coefficients associés à toutes les  $\delta\psi_i(\vec{r}_i)$  sont simultanément nuls, c'est-à-dire lorsque se vérifient les équations :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int \frac{1}{r_{ij}} |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau_j \right] \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-15})$$

Ces équations intégral-différentielles obtenues par *Hartree* sont également appelées équations mono-électroniques.  $\epsilon_i$  définit l'énergie d'un électron logé sur l' $i^{\text{ème}}$  orbitale  $\psi_i(\vec{r}_i)$  avec l'hamiltonien de *Hartree* donné entre crochets dans l'équation (II-15), celui-ci diffère de l'hamiltonien exacte par le fait que l'interaction électrostatique des électrons y est remplacée par le potentiel effectif:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int \frac{1}{r_{ij}} |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau_j \quad (\text{II-16})$$

Correspondant à l'interaction électrostatique moyenne de l' $i^{\text{ème}}$  électron avec l'ensemble des autres électrons, c'est donc le potentiel que subit cet  $i^{\text{ème}}$  électron.

$V_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$  dépend du mouvement de tous les autres électrons mais dépend aussi indirectement du mouvement de l'électron situé à  $\vec{r}_i$  puisqu'il influe sur le mouvement des autres électrons, ceci a conduit à l'appeler champ self-consistent ou auto-cohérent.

Retournons aux équations (II-15), en multipliant à gauche par  $\psi_i(\vec{r}_i)$  et en intégrant la relation obtenue sur tout l'espace, nous déduisons l'expression des énergies mono-électroniques  $\epsilon_i$  qui se mettront alors sous la forme:

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{j \neq i} J_{ij} \quad (\text{II-17})$$

Ce qui permet d'écrire l'énergie totale (II-8) comme étant la somme des énergies mono-électroniques  $\epsilon_i$  diminuée par l'énergie d'interaction entre les différents électrons

$$E_H = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \quad (\text{II-18})$$

Chacune des équations du système (II-15) renferme les coordonnées d'un seul électron, mais pour l'établir, il faut connaître d'avance le potentiel  $V_{eff}(\vec{r}_i)$  qui dépend des fonctions recherchées  $\psi_j(\vec{r}_j)$ . Cette difficulté ne peut être levée que par recours à la méthode itérative. En guise de fonctions d'onde initiales  $\psi_j(\vec{r}_j)$  on utilise des orbitales d'essais quelconques  $\psi_j^{(0)}$  (par exemple, celle de l'atome hydrogénoïde lors de l'étude d'un atome poly-électronique). Avec ce lot initial de fonctions, on résout les équations (II-15) pour chaque valeur de  $i$ . Les fonctions  $\psi_j^{(1)}$  trouvées sont utilisées pour déterminer les énergies d'interaction électronique correspondantes. On passe d'une approximation à une autre jusqu'à ce qu'il y ait coïncidence selon la précision préalablement fixée.

### Remarque

Le principal inconvénient des équations de *Hartree* est qu'elles ne tiennent pas compte du principe d'exclusion de *Pauli* [3]. En plus, d'après la fonction d'onde électronique sous forme de produit, les corrélations entre électrons ne sont pas prises en considération car les électrons ont tendance à s'éloigner le plus possible les uns des autres (corrélation coulombienne).

Signalons aussi que la résolution n'est possible que par intégration numérique, alors les fonctions d'ondes sont présentées non pas sous une forme analytique, mais en table de valeurs numériques, ce qui les rendent très difficiles à manipuler dans un quelconque problème physique.

## II-4. Approximation de *Hartree-Fock* (HFA)

### II-4-1. Principe d'exclusion de *Pauli* et déterminant de *Slater*

Une fonction d'onde poly-électronique présentée, d'après (II-7), comme le produit de fonctions mono-électroniques suppose implicitement que les électrons sont distribués de façon unique : électron  $i$  à la position  $\vec{r}_i$ , électron  $j$  à la position  $\vec{r}_j$  et ainsi de suite. Cette fonction d'onde a l'inconvénient d'ignorer le principe de *Pauli* qui lui impose d'être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons.

En effet, les électrons qui sont des fermions (particules à spin demi-entier) sont des particules indiscernables. Si nous disposons de  $N$  électrons, nous aurons  $N!$  possibilités équiprobables de les distribués sur les  $N$  positions  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ . Désignons par  $\psi_j(\vec{q}_k)$  la fonction d'onde d'un électron  $j$  de coordonnées  $\vec{q}_k$  (avec  $\vec{r}_k$  coordonnées d'espace et  $\sigma_k$  coordonnées de spin), pour avoir une fonction d'onde  $\Psi$  qui obéit au principe de *Pauli*, nous pouvant l'écrire sous forme d'un déterminant

$$\Psi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{q}_1) & \dots & \psi_N(\vec{q}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{q}_N) & \dots & \psi_N(\vec{q}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-19})$$

ou le facteur  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est rajouté pour normaliser  $\Psi$  lorsque les  $\psi_j$  préalablement choisies orthogonales sont en plus normées, elles sont dites spin-orbitales et s'écrivent sous la forme  $\psi_j(\vec{q}_k) = \psi_j(\vec{r}_k) \cdot \sigma_k$  stipulant qu'il n'y a pas d'interaction spin-orbite,  $\sigma_k$  étant égale à  $\alpha \equiv \uparrow$ ,  $\beta \equiv \downarrow$

En effet, dans le cas d'un système à deux électrons, la fonction (II-7) prend la forme :

$$\Psi' = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2)$$

L'opérateur permutation des deux électrons conduit à une nouvelle fonction :

$$\Psi'' = \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1)$$

$\Psi'$  n'étant pas égale à  $\Psi''$ , par combinaison linéaire de  $\Psi'$  et  $\Psi''$  on obtient la fonction d'onde antisymétrique :

$$\Psi = \Psi' - \Psi'' = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1) \quad (\text{II-20})$$

Il est facile de ce rendre compte que la permutation des deux électrons dans (II-20) conduit au changement de signe associé à  $\Psi$ , ce qui constitue la condition d'antisymétrie. Il est plus pratique d'écrire l'expression de  $\Psi$  sous forme d'un déterminant de second ordre :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad (\text{II-21-a})$$

ou lorsque les  $\psi_j(\vec{q}_k)$  et  $\Psi$  sont normées

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad (\text{II-21-b})$$

La façon (II-19) d'écrire la fonction d'onde fut introduite pour la première fois par *Slater* en 1930, d'où son appellation déterminant de Slater [4]. Sous cette forme, il est facile de voir que la fonction d'onde satisfait le principe de *Pauli*. En effet, si deux électrons sont interchangés, deux colonnes du déterminant seront interchangées et celui-ci change de signe. Si deux électrons sont à la même position, deux colonnes seront identiques et le déterminant s'annule.

Il est à noter que deux électrons ayant les mêmes coordonnées spatiales et ne diffèrent l'un de l'autre que par leur spin sont appelés appariés. Un système qui ne comporte que des électrons appariés est dit à couches complètes ou fermées, il contient un nombre pair d'électrons et décrit par un seul déterminant de Slater sous la forme:

$$\Psi = [(2N)!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\alpha & \psi_1(\vec{r}_1)\beta \dots & \psi_{2N}(\vec{r}_1)\beta \\ \psi_1(\vec{r}_2)\alpha & \psi_1(\vec{r}_2)\beta \dots & \psi_{2N}(\vec{r}_2)\beta \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_{2N})\alpha & \psi_1(\vec{r}_{2N})\beta \dots & \psi_{2N}(\vec{r}_{2N})\beta \end{vmatrix} \quad (\text{II-22})$$

#### II-4-2. Equations de *Hartree-Fock*

En 1930, Fock a perfectionné la méthode de Hartree en utilisant la représentation de la fonction d'onde sous forme du déterminant de Slater (II-19) au lieu de la forme produit (II-7) [5]. Les orbitales spatiales sont encore déduites de la condition d'énergie totale du système à l'aide du principe variationnel.

Considérons tout d'abord l'expression de l'énergie totale d'un système à couches ouvertes (cas général) dans laquelle l'opérateur  $H$  a la forme (II-3) et la fonction d'onde totale un déterminant de Slater (II-19). A chaque spin-orbitale  $\psi_j(\vec{q}_k)$  est associé un nombre  $n_j$  correspondant au nombre d'électrons qu'elle contient :  $n_j$  est égale à 1 pour une spin-orbitale occupée et à 0 pour une spin-orbitale vide.

$$E_{HF} = \sum_i n_i \int \psi_i^*(\vec{q}_1) h_i \psi_i(\vec{q}_1) d\tau_1 + \frac{e^2}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} n_i n_j \iint \frac{1}{r_{ij}} \psi_i^*(\vec{q}_1) \psi_j^*(\vec{q}_2) [ \psi_i(\vec{q}_1) \psi_j(\vec{q}_2) - \psi_j(\vec{q}_1) \psi_i(\vec{q}_2) ] d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II-23})$$

Où l'intégration comprend aussi une sommation sur le spin :  $\int d\tau \equiv \int dv \sum(\sigma)$

$\vec{q}_1$  coordonnées de l'électron observé et  $\vec{q}_2$  la variable d'intégration.

$$\begin{aligned}
E_{HF} = & \sum_i n_i \int \psi_i^*(\vec{q}_1) h_i \psi_i(\vec{q}_1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} n_i n_j \iint \frac{1}{r_{12}} |\psi_i(\vec{q}_1)|^2 |\psi_j(\vec{q}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \\
& - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} n_i n_j \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_i^*(\vec{q}_1) \psi_i(\vec{q}_2) \psi_j^*(\vec{q}_2) \psi_j(\vec{q}_1) d\tau_1 d\tau_2
\end{aligned} \tag{II-24}$$

On note que si le terme  $i = j$  est rajouté aux deux sommes, la valeur totale de l'énergie ne changera pas car les deux termes sont égaux et de signes opposés, donc ils se compensent. Soit :

$$E_{HF} = \sum_i n_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j (J_{ij} - K_{ij}) \tag{II-25}$$

avec  $H_i$  et  $J_{ij}$  qui gardent leurs définitions citées dans la méthode de Hartree et  $K_{ij}$  donné par :

$$K_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_i^*(\vec{q}_1) \psi_i(\vec{q}_2) \psi_j^*(\vec{q}_2) \psi_j(\vec{q}_1) d\tau_1 d\tau_2 \tag{II-26}$$

L'expression (II-25) se distingue de l'énergie totale du système dans la méthode de *Hartree* par l'apparition d'intégrales d'échanges, la somme sur  $K_{ij}$  est dite énergie d'échange. Cela est fait pour tenir compte de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde (II-19) et constitue une modification importante par rapport à la méthode de *Hartree*.

Si l'on prend en considération le principe de *Pauli*, deux électrons à spin parallèles ne peuvent se trouver en un même point de l'espace. Par conséquent, la distance moyenne séparent les électrons sera dans ce cas plus grande et l'énergie électrostatique de répulsion plus faible d'une quantité correspondant à l'énergie d'échange, cette dernière est appelée aussi interaction d'échange à cause des produits du type  $\psi_i^*(\vec{q}_2) \psi_i(\vec{q}_1)$  au lieu de  $|\psi_i(\vec{q}_1)|^2$  et n'admet pas d'analogie classique.

Les fonctions  $\psi_j(\vec{q})$  sont déduites en faisant appel au principe variationnel :

$$\delta[E - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} (\int \psi_i^* \psi_j d\tau - \delta_{ij})] = 0 \tag{II-27}$$

Qu'on écrit aussi dans notre cas sous la forme:

$$\delta[E - \sum_i \sum_j n_i n_j \epsilon_{ij} (\int \psi_i^* \psi_j d\tau - \delta_{ij})] = 0 \tag{II-28}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_i \int n_i \delta \psi_i^*(\vec{q}_1) \left[ h_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j n_j \int \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{q}_2)|^2 d\tau_2 \right. \\
\text{d'ou:} & \left. - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j n_j \int \frac{1}{r_{12}} \psi_i^*(\vec{q}_1) \psi_j^*(\vec{q}_2) \psi_j(\vec{q}_1) \psi_i(\vec{q}_2) d\tau_2 \right. \\
& \left. - \varepsilon_i \int \psi_i(\vec{q}_1) d\tau_1 = 0 \right.
\end{aligned} \tag{II-29}$$

L'équation (II-29) n'est satisfaite pour n'importe quelle variation  $\delta \psi_i^*(\vec{q}_1)$  que lorsque les coefficients qui leurs sont associés sont simultanément nuls, autrement dit :

$$\begin{aligned}
& \left[ h_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j n_j \int \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{q}_2)|^2 d\tau_2 \right] \psi_i(\vec{q}_1) \\
& - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j n_j \int \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\vec{q}_2) \psi_i(\vec{q}_2) d\tau_2 \psi_j(\vec{q}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{q}_1)
\end{aligned} \tag{II-30}$$

Il est important de remarquer que le terme de droite de (II-30) est hermitien, autrement dit, les spin-orbitales déduites de (II-30) ne sont pas uniques, elles peuvent être sujet à toutes transformations unitaires sans toute fois changer la valeur du déterminant (II-19).

*T.C.Koopmans* [6] a précisé qu'en général, la quantité  $\varepsilon_i \psi_i(\vec{q}_1)$  dans (II-30) doit être remplacée par  $\sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j(\vec{q}_1)$ , mais un choix particulier de spin-orbitales est possible pour lequel ce terme est diagonal  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$ . A cause de l'orthogonalité des fonctions de spin, la sommation dans le terme de gauche de (II-30) se réduit aux électrons ayant le même spin. Tenant compte de ceci, on peut remplacer les coordonnées  $\vec{q}_1$  par  $\vec{r}_1$  sans faire apparaître explicitement le spin, on écrit finalement l'équation (II-30) sous sa forme la plus connue, dite équations de *Hartree-Fock* :

$$\begin{aligned}
& \left[ h_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j n_j \int \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\tau_2 \right] \psi_i(\vec{r}_1) \\
& - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j (spin//) n_j \int \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\vec{r}_2) \psi_i(\vec{r}_2) d\tau_2 \psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1)
\end{aligned} \tag{II-31}$$

Les équations (II-31) diffèrent du système d'équations de *Hartree* (II-15) par l'apparition du terme d'échange, les équations de *Hartree* sont donc un cas particulier des équations de *Hartree-Fock* et sont déduites de ces dernières en négligeant le terme d'échange. La résolution se fait de la même manière que celle de *Hartree* et les solutions sont aussi présentées sous forme de tables numériques.

- **Théorème de Koopmans**

Revenons maintenant aux paramètres  $\varepsilon_i$  introduits jusque là de manière formelle comme paramètres de Lagrange. Ils découlent de l'équation (II-31) en multipliant à droite par  $\psi_i^*(\vec{r}_1)$  et en intégrant sur  $d\tau_1$ , on obtient :

$$E_{HF} = \int \psi_i^*(\vec{r}_1) h_i \psi_i(\vec{r}_1) d\tau_1 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j n_j \iint \frac{1}{r_{12}} |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j (spin//) n_j \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) \psi_j^*(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (II-32)$$

Dans cette expression ainsi que dans celle de Hartree  $\varepsilon_i$  correspond à l'énergie totale d'un électron occupant l'orbitale  $\psi_i$ . L'appellation de  $\varepsilon_i$  énergie mono-particulaire se justifie par le théorème de *Koopmans* :

Considérons le changement d'énergie d'un système d'électrons lorsqu'on lui en soustrait un seul, disons que l'on extrait l'électron  $i$  sans que les spin-orbitales  $\psi_j$  correspondantes aux autres subissent un changement, la différence d'énergie est donnée par :

$$\Delta E = E_{HF}(n_i = 1) - E_{HF}(n_i = 0) \quad (II-33-a)$$

Si nous regardons les équations (II-24) et (II-32) nous concluons par le fait que :

$$\varepsilon_i = \Delta E = E_{HF}(n_i = 1) - E_{HF}(n_i = 0) \quad (II-33-b)$$

$\varepsilon_i$  est donc l'énergie de l'électron logé sur l'orbitale  $\psi_i$  qui est aussi assimilable à l'énergie d'ionisation de l'orbitale  $i$ , de plus l'énergie nécessaire pour déplacer un électron de l'orbitale  $\psi_j$  vers l'orbitale  $\psi_i$  est la différence  $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ , ainsi, les bandes d'énergies dans le solide sont usuellement déterminées grâce aux équations de *Hartree-Fock* en tenant compte du théorème de *Koopmans* se basant principalement sur le fait que lors de l'extraction d'un électron ou son déplacement, les spin-orbitales correspondant aux autres électrons ne sont pas affectées.

- **Trou de Fermi**

Regardons d'un peu plus près le terme d'échange dans l'équation de *Hartree-Fock* (II-31), équation que nous aurions pu mettre sous la forme :

$$\left[ h_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j n_j \int \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\tau_2 + V_{EX}(\vec{r}_1) \right] \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (II-34)$$

Le potentiel d'échange est donné par:

$$V_{EX}(\vec{r}_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sum_j (spin//) n_j \int \frac{1}{r_{12}} \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) d\tau_2}{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1)} \quad (\text{II-35})$$

C'est le potentiel crée par une charge :

$$\rho = -e \frac{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2)}{\psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_1)} \quad (\text{II-36})$$

de grandeur  $e$  distribuée sur une sphère entourant l'électron se trouvant en  $\vec{r}_1$ , cette charge qu'on peut appelée charge d'échange possède le même spin que la spin-orbitale  $\psi_i$  et a une densité de charge à la position  $\vec{r}_1$  de l'électron juste assez grande pour neutraliser la charge de  $\psi_i$  en ce point; ce trou est souvent appelé trou de *Fermi* (*Fermi hole*), ce trou voyage avec l'électron a travers le cristal et représente essentiellement une sphère d'influence empêchant d'autres électrons dans la distribution des spins parallèles d'y pénétrer. Pour avoir une idée sur les dimensions de ce trou, on évalue son rayon  $R$  en supposant que la densité de la charge d'échange est constante et égale à la densité de charge de la spin-orbitale  $\psi_i(\vec{r}_1)$  à la position  $\vec{r}_1$  de l'électron et nulle en dehors du trou, le volume de la sphère par la densité de charge est égale à la charge de l'électron:

$$\frac{4}{3}\pi.R^3|\psi_i(\vec{r}_1)|^2 = e \Leftrightarrow \frac{4}{3}\pi.R^3\rho(\vec{r}_1) = e \text{ d'ou: } R = \left(\frac{3e}{4\pi}\right)^{1/3} \rho(\vec{r}_1)^{-1/3}$$

Ce rayon est plus petit que celui d'un atome, ce qui est tout à fait prévisible car le trou n'entoure qu'un seul électron alors que l'atome en possède plusieurs. Citons comme exemple le cas de l'atome d'Argon, lorsqu'un électron se trouve sur l'orbitale 3s située à une distance approximative  $r = 1,2$  u.a du noyau, le rayon du trou de Fermi est  $R = 0,9$  u.a.

### • Corrélation, Trou de *Coulomb*

Nous avons décrit l'échange entre deux électrons de même spin par une tendance à s'éloigner le plus possible l'un de l'autre. Il est assimilé à un trou appelé trou de *Fermi*, qui voyage avec l'électron a travers le cristal et représente essentiellement une sphère d'influence empêchant d'autres électrons dans la distribution des spins parallèles d'y pénétrer.

Qu'en est-il des électrons de spin opposés ? Dans l'approche de *Hartree-Fock* à priori, ils se déplacent comme si leurs mouvements étaient indépendants. Ils peuvent donc pénétrer le trou de *Fermi*. L'origine de cette corrélation est l'interaction coulombienne entre les électrons car ils ont des charges de même signe. Comme un trou de *Fermi* excluant les électrons de spin parallèle dans une même région de l'espace, on doit imaginer un trou de corrélation pour les électrons de spin opposés qu'on appellera trou de coulomb en vertu de son origine. On parlera finalement d'un même trou d'échange-corrélation qui se déplacera avec l'électron pour empêcher les autres de même spin ainsi que de spin opposé d'y pénétrer.

### II-4-3. Approximations du terme d'échange

L'équation de Hartree-Fock (II-32) peut être utilisée dans le cas d'un atome poly électronique sans grande difficulté, mais dans le cas d'un cristal, le terme d'échange rend les calculs quasiment irréalisables. En 1951, Slater a proposé deux simplifications de ce terme dans le but de rendre les calculs plus pratique [7].

La première élimine la dépendance de  $V_{EX}$  en chaque spin-orbitale  $\psi_i$  de sorte qu'il faut une équation de *Hartree-Fock* pour chaque valeur de  $i$ , Slater a donc proposé de remplacer ce potentiel par sa moyenne sur toutes les spin-orbitales  $\psi_i$  soit  $\bar{V}_{EX}$ .

La densité de charge à la position  $\vec{q}_1$  due à la spin-orbitale  $\psi_i$  est:  $n_i \psi_i^*(\vec{q}_1) \psi_i(\vec{q}_1)$  et la densité totale en cette position est:  $\sum_K n_K \psi_K^*(\vec{q}_1) \psi_K(\vec{q}_1)$ , en conséquence, la probabilité pour qu'un électron en  $\vec{q}_1$  soit dans la spin-orbitale  $\psi_i$  est:

$$\frac{n_i \psi_i^*(\vec{q}_1) \psi_i(\vec{q}_1)}{\sum_K n_K \psi_K^*(\vec{q}_1) \psi_K(\vec{q}_1)}$$

$\bar{V}_{EX}$  est donc donné par:

$$\bar{V}_{EX}(\vec{r}_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sum_{i,j} n_i n_j \int \frac{1}{r_{12}} \psi_i^*(\vec{q}_1) \psi_j^*(\vec{q}_2) \psi_j(\vec{q}_1) \psi_i(\vec{q}_2) d\tau_2}{\sum_K n_K \psi_K^*(\vec{q}_1) \psi_K(\vec{q}_1)} \quad (\text{II-37})$$

En remplaçant (II-37) dans (II-34), nous pourrions dire que le but préalablement fixé de réduire l'équation de Schrödinger d'un système à  $N$  particules en une somme d'équations mono-électroniques est atteint car le dernier terme  $\bar{V}_{EX}$  indépendant de  $i$  contient une part importante des interactions électron-électron.

Il n'est pas toujours simple d'utiliser  $\bar{V}_{EX}$  dans un calcul, mais l'évaluation de ce dernier n'est pas difficile dans le cas d'un gaz d'électrons libres où les fonctions d'ondes sont des ondes planes  $\frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$  correspondant à une densité de charge de spin  $\uparrow$  :

$$\rho_{\uparrow} = -e \sum_{\vec{k}\uparrow} | (N\Omega)^{-1/2} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) |^2 \quad (\text{II-38})$$

Avec la même expression pour le spin  $\downarrow$  ou  $N\Omega$  correspond au volume du cristal, l'expression (II-37) se réduit à :

$$V_{XS\uparrow}(\vec{r}_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} 6 \left( \frac{3}{4\pi} \frac{n_{\uparrow}}{N\Omega} \right)^{1/3} \quad (\text{II-39})$$

avec une expression similaire pour le spin  $\downarrow$  ou  $n_{\uparrow}$  le nombre total d'électrons de spin  $\uparrow$ .

Lorsque les électrons ne sont plus libres mais représentés par des spin-orbitales  $\psi_j$ , Slater suggéra de garder l'expression (II-39) dans laquelle il remplaça l'expression (II-38) de  $\rho_{\uparrow}$  par :

$$\rho_{\uparrow}(\vec{r}) = -e \sum_{j\uparrow} | \psi_j(\vec{r}) |^2 \quad (\text{II-40})$$

l'expression (II-39) prend donc la forme :

$$V_{XS\uparrow}(\vec{r}_1) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} 3 \left( \frac{6 \cdot \rho_{\uparrow}}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-41})$$

avec une expression similaire pour le spin  $\downarrow$

Durant les années qui ont suivi 1951, de nombreux calculs ont été effectués en utilisant l'équation de *Hartree-Fock* avec le potentiel d'échange (II-41) de Slater sous la forme :

$$\left[ h_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j n_j \int \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\tau_2 + \frac{e}{4\pi\epsilon_0} 3 \left( \frac{6}{\pi} (-e) \sum_{j\uparrow} |\psi_j(\vec{r}_1)|^2 \right)^{1/3} \right] \psi_{i\uparrow}(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_{i\uparrow}(\vec{r}_1) \quad (\text{II-42})$$

Malgré les nombreux succès apportés par la résolution de cette dernière équation dite de *Hartree-Fock-Slater*, certains auteurs ont émis des doutes quant à la justesse des valeurs données par (II-42); en particulier, *R.Gaspar*, *W.Kohn* et *L.J.Sham* qui ont pondéré  $V_{XS}$  de Slater par un facteur  $\frac{2}{3}$ , ceci a conduit les chercheurs à considérer ce facteur comme un coefficient ajustable afin de tenir compte des corrélations [8]. Cette façon de faire est parfois appelée méthode  $X\alpha$ .

#### II-4-4. Approximation $X\alpha$

Depuis 1965, un nombre considérable de calculs ont été fait avec l'expression d'échange-corrélation sous la forme:

$$V_{x\alpha\uparrow}(\vec{r}_1) = \alpha V_{xS\uparrow}(\vec{r}_1) = \frac{3e}{4\pi\epsilon_0} \alpha \left( \frac{6 \cdot \rho \uparrow}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-43})$$

On appelle cette méthode  $X\alpha$  où le coefficient  $\alpha$  choisi est celui qui donne les meilleurs résultats.

Pour aboutir aux équations de *Hartree-Fock* (II-31), on commence par faire varier les spin-orbitales  $\psi_i$  dans l'expression de l'énergie totale (II-24) dans le but de rendre cette dernière minimale; dans cette expression, le potentiel d'échange-corrélation (II-35) est remplacé par sa moyenne donnée par (II-37), celle ci est finalement remplacée par son approximation statistique de gaz d'électrons libres (II-41). *Gaspar, Kohn et Sham* ont eux, inversé l'ordre des deux opérations de variation et remplacement du potentiel d'échange-corrélation par son approximation statistique. A la place de l'équation mono-électronique ou  $V_{xS\uparrow}(\vec{r}_1)$  est le potentiel d'échange-corrélation, ils trouvèrent seulement  $\frac{2}{3}$  de cette valeur; en d'autres termes, les deux opérations de variation de l'énergie totale et le remplacement du potentiel d'échange-corrélation par son approximation statistique ne commutent pas.

Si nous regardons d'un peu plus près l'expression de l'énergie  $E_{HF}$  donnée par (II-24) nous remarquerons qu'elle peu s'écrire sous la forme:

$$E_{HF} = \sum_i n_i \int \psi_i^*(\vec{q}_1) h_i \psi_i(\vec{q}_1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \frac{e_2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} n_i n_j \iint \frac{1}{n_2} |\psi_i(\vec{q}_1)|^2 |\psi_j(\vec{q}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II-44})$$

$$+ \frac{1}{2} \int \{ \rho \uparrow(\vec{q}_1) \bar{V}_{EX}^{\uparrow}(\vec{q}_1) + \rho \downarrow(\vec{q}_1) \bar{V}_{EX}^{\downarrow}(\vec{q}_1) \} d\tau_1$$

tel que  $\rho \uparrow(\vec{q})$  est donné par (II-40).

*Gaspar, Kohn et Sham* ont, eux, remplacé  $\bar{V}_{EX}$  par  $V_{x\alpha}$  avant de minimiser cette énergie qui s'écrira alors sous la forme:

$$E_{X\alpha} = \sum_i n_i \int \psi_i^*(\vec{q}_1) h_i \psi_i(\vec{q}_1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \frac{e_2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} n_i n_j \iint \frac{1}{n_2} |\psi_i(\vec{q}_1)|^2 |\psi_j(\vec{q}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II-45})$$

$$+ \frac{1}{2} \int \{ \rho \uparrow(\vec{q}_1) V_{x\alpha}^{\uparrow}(\vec{q}_1) + \rho \downarrow(\vec{q}_1) V_{x\alpha}^{\downarrow}(\vec{q}_1) \} d\tau_1$$

Les nombreux calculs effectués a partir de 1965 ont été fait avec des valeurs de  $\alpha$  compris entre 1 (valeur de *Slater*) et  $\alpha = \frac{2}{3}$  (valeur de *Kohn et Sham*) en notant toutefois que les valeurs de  $\varepsilon_i$  obtenues par la méthode de *Hartree-Fock* et les valeurs de  $\varepsilon_{i X\alpha}$  obtenues par la résolution de l'équation:

$$\left[ h_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j n_j \int \frac{1}{n_2} |\psi_j(\vec{q}_2)|^2 d\tau_2 + V_{X\alpha}^\uparrow \right] \psi_i^\uparrow(\vec{q}_1) = \varepsilon_{i X\alpha} \psi_i^\uparrow(\vec{q}_1) \quad (\text{II-46})$$

coïncident fortement lorsque  $\alpha$  est pris égale à 1.

Cependant, les spin-orbitales  $\psi_i$  obtenues par la méthode  $X\alpha$  sont plus proches de celles obtenues par la méthode de *Hartree-Fock* lorsque  $\alpha$  est pris plus petit que l'unité en étant tout de même supérieur à  $\frac{2}{3}$ . Ceci est dû principalement au fait que les relations entre l'énergie totale  $E$  et l'énergie mono-particulaire  $\varepsilon_i$  sont complètement différentes selon que l'on utilise la méthode de *Hartree-Fock* ou la méthode  $X\alpha$ .

En effet, dans la méthode de *Hartree-Fock*, nous avons vu que  $\varepsilon_i$  est obtenue à partir de (II-33). Pour obtenir l'expression de  $\varepsilon_{i X\alpha}$ , nous multiplions l'équation (II-46) à gauche par  $\psi_i^*$  et intégrons, nous aurons:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{i X\alpha} = & \int \psi_i^* h_i \psi_i d\tau_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j n_j \iint |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} 3\alpha \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 \left[ \sum_j (\text{spin //}) n_j \psi_j^*(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) \right]^{1/3} d\tau_1 \end{aligned} \quad (\text{II-47})$$

C'est le résultat qu'on obtient en dérivant  $E_{X\alpha}$  par rapport à  $n_i$  en gardant les  $\psi_j$  fixes dans (II-45), on écrit alors:

$$\varepsilon_{i X\alpha} = \frac{\partial E_{X\alpha}}{\partial n_i} \quad (\text{II-48})$$

Nous constatons bien qu'il y a une différence fondamentale entre les expressions de l'énergie mono-particulaire dans la méthode de *Hartree-Fock* et celle de la méthode  $X\alpha$ ; il est donc normal que les valeurs de  $\varepsilon_i$  diffèrent d'une méthode à l'autre.

- **Détermination de  $\alpha$  dans la méthode  $X\alpha$**

D'après l'expression (II-45), l'énergie  $E_{X\alpha}$  est linéairement proportionnelle à  $\alpha$ . On ne peut donc pas déterminer  $\alpha$  en minimisant l'énergie  $E_{X\alpha}$ . Le moyen utilisé pour contourner le problème et de choisir  $\alpha$  de telle manière à ce que  $E_{X\alpha}$  soit exactement égale à  $E_{HF}$ . *K.Schwartz* a montré que dans le cas d'un atome poly-électronique,  $\alpha$  est dépendant du numéro atomique  $Z$  [9]. Une autre méthode consiste à choisir  $\alpha$  de telle sorte que  $E_{X\alpha}$  soit la plus faible possible, ceci a été proposé par *Lindgren* et utilisé par *Kmetko* pour tous les atomes du tableau périodique [10].

L'énergie totale  $E_{HF}$  est légèrement inférieure mais très proche de  $E_{X\alpha}$ . La méthode  $X\alpha$  est donc une très bonne méthode de calcul plus simple que celle de *Hartree-Fock* et cependant aussi précise qu'elle, il est donc compréhensible que la plupart des calculs étaient effectués en utilisant cette dernière.

## II-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Dans les précédents paragraphes nous avons exprimé l'énergie d'un système en fonction des spin-orbitales  $\psi_i$  sans toute fois pouvoir calculer précisément le terme d'échange et corrélation. Plusieurs approches furent utilisées pour estimer ce dernier terme dont la méthode  $X\alpha$  qui donne les meilleurs résultats relativement aux autres approches citées précédemment. Un autre concept complètement différent est que l'énergie d'un système peut être exprimée en fonction de la densité électronique. Autrement dit, l'énergie est fonction de la densité électronique qui est elle même fonction des coordonnées d'espace, d'où le nom de fonctionnelle (fonction d'une fonction).

C'est une idée introduite initialement en 1927 par *Thomas* et *Fermi* en menant des travaux sur des gaz d'électrons libres [11-12]. Cependant, la DFT n'a été reprise qu'en 1965 par *Kohn et Sham*, soit une année après que *Kohn et Hohenberg* l'aient démontrée par deux théorèmes qui établissent une relation entre l'énergie de l'état fondamental d'un système et sa densité électronique [13].

### II-5-1. Densité électronique

Il est évident qu'un électron pris isolément ne peut être localisé à cause du principe d'incertitude. Nous parlerons plutôt de sa probabilité de présence dans un certain élément de volume définissant ainsi la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . C'est une fonction positive de trois variables d'espace qui tend vers zéro quand  $\vec{r}$  tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre total d'électrons du système  $N$

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

En distinguant les expressions de la densité associées aux états de spin up  $\uparrow$  et spin down  $\downarrow$  la densité électronique s'écrit sous la forme

$$\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r}) = \sum_{j \uparrow} |\psi_j \uparrow(\vec{r})|^2 + \sum_{j \downarrow} |\psi_j \downarrow(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-49})$$

### II-5-2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

**Théorème 1 :** L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe donné  $V_{ext}(\vec{r})$ .

Plus précisément, le potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$  est une fonctionnelle unique de la densité  $\rho(\vec{r})$ , on détermine grâce à lui toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Il est néanmoins impossible de déterminer l'énergie totale à cause du terme d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ , qui correspond d'une part à la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons libres et d'autre part à la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de *Hartree*.  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  renferme donc toute l'information manquante sur les interactions entre les électrons d'un système. Sauf que nous n'avons pas actuellement le moyen d'évaluer cette énergie qui devrait donc être approchée.

**Théorème 2 :** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système est minimale si et seulement si la densité électronique utilisée est la vraie densité de l'état fondamental.

C'est l'équivalent pour la densité électronique du principe variationnel pour les fonctions d'ondes.

$$V_{XC}(\vec{r}) = V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-50})$$

Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental.

### II-5-3. Equations de *Kohn-Sham*

Afin de surmonter les contraintes des équations de *Hatree-Fock* et dans le but d'approcher au mieux le terme d'échange-corrélation, *Kohn* et *Sham* avaient substitué au système réel en interaction un autre système fictif où les particules n'interagissent pas mais dont la densité est la même que celle du système réel [14]. Ceci nous a fait aboutir à l'équation (II-46) que nous pouvons écrire sous la forme suivante :

$$\left[ h_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j n_j \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_2) d\tau_2 + V_{XC}[\rho(\vec{r})] - \epsilon_{iXC} \right] \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II-51})$$

Ces équations (une pour chaque valeur de  $i$ ) sont dites équations de *Kohn-Sham*. Leur résolution se fait de façon itérative. Avec une densité électronique de départ, on résout (II-51) pour obtenir une base de fonctions d'ondes. Finalement cette solution conduit à une meilleure densité au travers d'un cycle auto-cohérent jusqu'à l'obtention de la convergence.

### II-5-4. Approximation du potentiel d'échange-corrélation

De nombreux travaux proposent une forme approchée du potentiel d'échange-corrélation de l'équation (II-51). A ce jour, on continue encore de chercher des fonctions plus proches qui puissent donner des résultats en accord avec ceux obtenus expérimentalement.

### II-5-4-1. Approximation de la densité locale LDA

Dans le cas d'un gaz homogène d'électrons, on connaît exactement ou avec une très bonne approximation le potentiel d'échange-corrélation. On peut citer par exemple le cas des électrons de conduction dans un métal, qui engendre une densité électronique supposée localement uniforme. Si on prend en compte les spins, on considère une densité pour chaque polarisation. Le système est décrit par les deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. Cette approche est dite **LSDA** Local Spin Density Approximation. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d\tau \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{II-52})$$

Le terme  $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. Il est déterminé à l'aide de calculs de types Monte-Carlo ou dynamique moléculaire. Il est important de signaler que son obtention ne fait pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

Pour les systèmes où la densité électronique varie lentement, la LSDA donne de très bons résultats, mais ce qui est étonnant, c'est qu'elle arrive à être suffisamment fiable pour certains systèmes où la densité ne varie pas lentement d'où son grand succès. Cependant, cette approche se montre assez peu correcte dans le cas des semi-conducteurs et des isolants, ce qui est tout à fait normal car ces systèmes présentent de fortes délocalisations électroniques. Les électrons se trouvent plus proches des noyaux et très attachés à eux. Mais ce qui est le plus gênant est qu'elle ne corrige pas le problème de la self-interaction (*SIC*). En effet, la manière de construire le potentiel effectif stipule qu'un électron contribue au potentiel qui agit sur lui-même. Ce qui est bien entendu faux car un électron n'agit pas sur lui-même.

### II-5-4-2. Approximation du gradient généralisé GGA

Etant donné que les problèmes de l'approche de la densité locale apparaissent pour les systèmes à forte délocalisation électronique, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, sous la forme générale suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d\tau f(\rho \uparrow, \nabla \rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \downarrow) \quad (\text{II-53})$$

La fonction  $f$  peut être paramétrisée de différentes façons. En général, la partie d'échange est la fonctionnelle de *Becke* [15], la partie de corrélation celle de *Lee, Yang et Parr* [16] ou celle de *Perdew et Wang* [17] d'où finalement les appellations BLYP et BPW. Les différents paramètres intervenants dans les fonctionnelles précédentes ne sont pas ajustés expérimentalement, mais plutôt déterminés à partir de diverses conditions. Par exemple, lorsque la densité devient constante, le cas d'un gaz homogène doit être retrouvé.

### II-5-5. Concept du cycle auto-cohérent (SCF)

Grâce à la DFT, la résolution de l'équation de Schrödinger (II-1) équivaux à résoudre les équations mono-électroniques de *Kohn-Sham KS* (II-51). Pour y arriver, on doit calculer le potentiel  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  qui nécessite la connaissance de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Cette densité sera obtenue grâce aux fonctions d'ondes mono-électroniques  $\psi_i(\vec{r})$  suite à l'équation (II-49). Néanmoins, ces fonctions d'ondes seront obtenues après résolution des équations de *KS* (II-51) !? Ce problème est contourné par un cycle auto-cohérent appelé aussi champ self consistant (*Self Consistent Field SCF*) illustré ci-dessous.

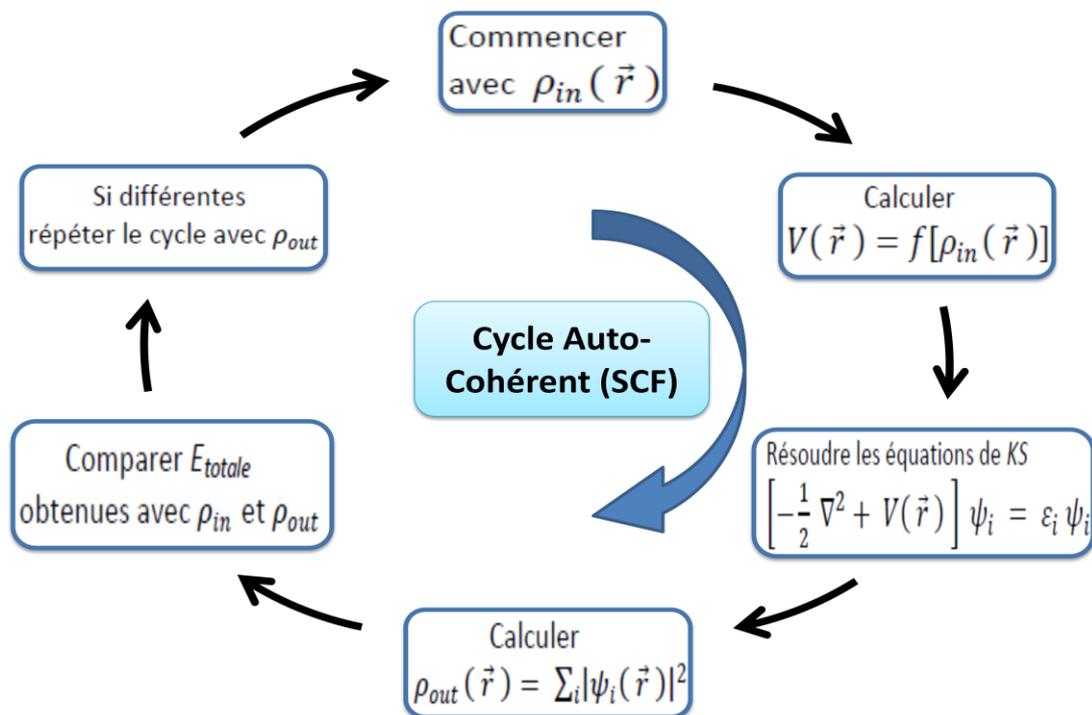


Fig.(II-1) Cycle auto-cohérent lors de calculs DFT [18]

Pour la résolution proprement dite des équations de *Kohn-Sham KS* (II-51) qui correspond à la troisième étape du cycle auto-cohérent illustré précédemment, il faut préciser qu'il existe diverses approches possibles (figure II-2)[18]. Qu'il s'agisse d'un cristal ou d'un cluster, selon les propriétés étudiées, il faut faire des choix sur les paramètres à considérer lors de la résolution. On peut par exemple choisir pour le terme d'échange-corrélation entre l'approximation LDA ou GGA, comptabiliser le spin ou pas. Pour la base des fonctions d'ondes on peut choisir entre des ondes planes ou des orbitales atomiques numérisées...

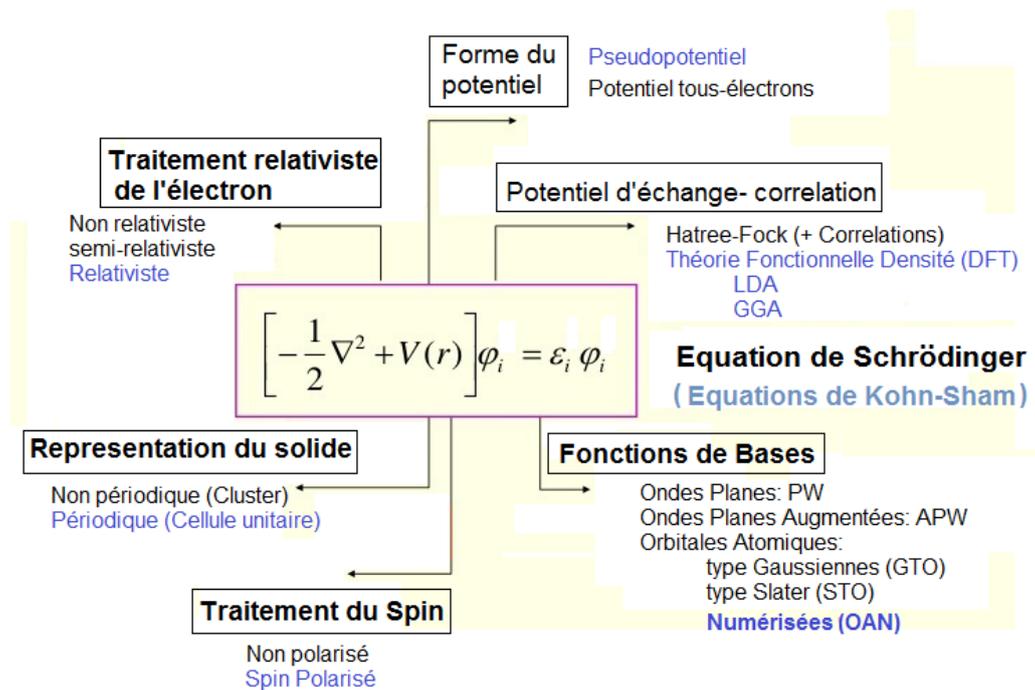


Fig.(II-2) Différents choix d'implémentation de la *DFT* [18]

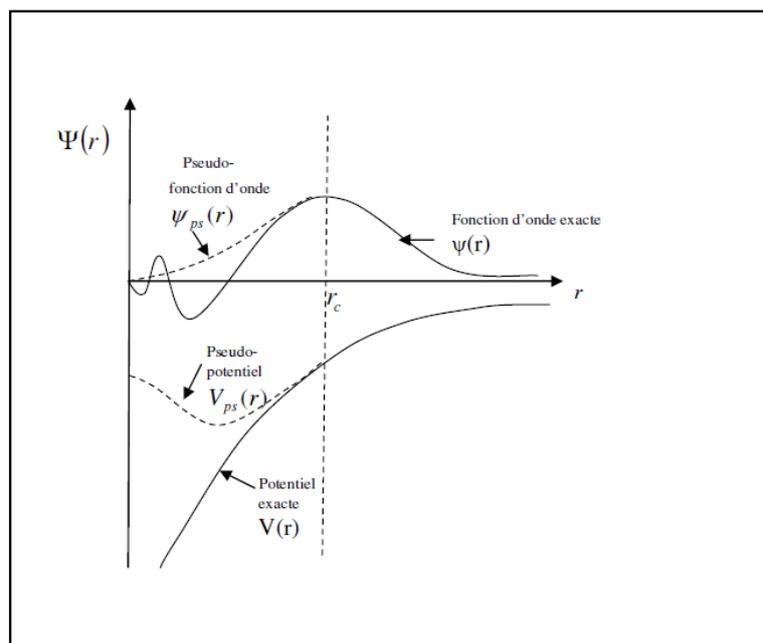
Même pour la forme générale du potentiel, il arrive que l'on puisse ne comptabiliser que les électrons de valences et mettre de côté ceux au cœur des noyaux qui n'interviennent que très peu dans la plupart des propriétés du système étudié. Cette approche dite Pseudopotentiel permet de réduire considérablement le nombre de paramètres à prendre en compte et sera développée ci-dessous.

## II-6. Pseudopotentiels

De nombreuses expériences montrent que les propriétés physiques des molécules ou solides sont principalement déterminées par les électrons de valence et peu par les électrons de cœur qui sont plus proches des noyaux. Ces électrons de cœur jouent le rôle d'écran sur ceux de valences de telle sorte que ces derniers voient une charge plus faible que la charge

réelle du noyau. Il est donc préférable de remplacer le potentiel créé par le cortège électronique du cœur par un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence au lieu de les inclure dans les calculs; autrement dit, le nombre d'électrons à prendre en considération devient beaucoup plus faible et les calculs plus faciles.

Lorsque les électrons de cœur sont pris en compte dans les calculs, les fonctions d'ondes qui leurs correspondent sont orthogonales à celles des électrons de valence. Les orbitales de valence varient considérablement dans la région du cœur, ceci suggère de remplacer les vraies orbitales de valences par des pseudo-orbitales qui varient peu au voisinage du noyau. En dehors du cœur, soit au-delà d'un rayon de coupure  $r_c$ , les pseudo-orbitales se confondent avec les orbitales réelles, tel que montré sur la figure (II-3) [19]. Le potentiel agissant sur des électrons se trouvant sur des pseudo-orbitales est appelé pseudopotentiel et doit être déterminé par le fait que l'énergie associée aux pseudo-orbitales de valences soit égale à l'énergie associée aux orbitales réelles.



**Fig. (II-3)** Illustration du potentiel tous-électron (lignes continues), Pseudopotentiel (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes [19]

Les calculs utilisant les pseudopotentiels sont plus simples mais aussi précis que ceux utilisant les méthodes évoquées dans les précédents paragraphes. Cependant, les bons pseudopotentiels sont relativement complexes et doivent être aussi bien applicables dans le cas d'un atome isolé que lorsque l'atome est placé dans une molécule ou un solide, on parlera

alors de transférabilité. Ici: les électrons de cœur sont supposés être insensibles à leurs différents environnements chimiques. Cette invariance est une condition nécessaire mais pas suffisante pour la détermination des pseudopotentiels tel que nous verrons ci-dessous.

Nous présenterons dans l'analyse suivante une manière simple de déterminer le pseudo potentiel, nous supposons que les spin-orbitales se divisent en deux groupes, les spin-orbitales de cœur  $\psi_c$  et celles de valence  $\psi_v$ , où  $c = 1, \dots, N_c$  et  $v = 1, \dots, N_v$  avec  $N_c$  et  $N_v$  le nombre d'électrons de cœur et de valence respectivement, nous écrirons alors l'équation suivante :

$$\left[ h_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j n_j \int \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\tau_2 + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

sous les deux formes (en notant l'opérateur entre crochets par  $F$ ):

$$F_c \psi_c = \epsilon_c \psi_c \quad (\text{II-54-a})$$

$$F_v \psi_v = \epsilon_v \psi_v \quad (\text{II-54-b})$$

Les potentiels  $V_c$  et  $V_v$  contenus dans  $F_c$  et  $F_v$  comprennent les potentiels créés par les électrons de cœur et ceux de valence de tous les atomes de la molécule ou du solide étudié respectivement.

- Considérons d'abord le cas où l'atome possède un seul électron de valence ( $N_v = 1$ ), on veut éliminer les états  $\psi_c$  et remplacer  $\psi_v$  par une pseudo orbitale  $\chi_v$  qu'on écrit sous la forme:

$$\chi_v = \psi_v + \sum_c \gamma_c \psi_c \quad (\text{II-55})$$

d'après l'orthogonalité des orbitales de cœur et de valence:  $\langle \psi_c | \psi_v \rangle = 0$ , nous aurons:

$$\gamma_c = \langle \psi_c | \chi_v \rangle \quad (\text{II-56})$$

nous introduisons l'opérateur de projection:

$$P = \sum_{c'}^{N_c} |\psi_{c'}\rangle \langle \psi_{c'}|$$

ayant la propriété:  $P^2 = P$

alors:  $(I - P) | \psi_c \rangle = 0$

lorsque  $P$  est appliqué sur  $|\chi_v\rangle$ , il découle de l'équation (II-55) :

$$(1 - P) | \chi_v \rangle = | \psi_v \rangle$$

L'équation (II-54-b) pourra alors s'écrire:

$$\begin{aligned} \langle \chi_v | (1 - P) F_v (1 - P) | \chi_v \rangle &= \varepsilon_v \langle \chi_v | (1 - P) (1 - P) | \chi_v \rangle \\ ( F_v - P F_v - F_v P + P F_v P + \varepsilon_v P ) | \chi_v \rangle &= \varepsilon_v | \chi_v \rangle \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{PS} \right) | \chi_v \rangle &= \varepsilon_v | \chi_v \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-57})$$

qui définit le pseudo potentiel  $V_{PS}$ .

Notons que la pseudo orbitale  $\chi_v$  et la vraie orbitale  $\psi_v$  correspondent à la même valeur de l'énergie  $\varepsilon_v$ . Cependant, la construction de  $\chi_v$  et  $V_{PS}$  n'est pas unique, on peut choisir différents coefficients  $\gamma_c$  correspondant à différentes pseudo orbitales sans que l'énergie  $\varepsilon_v$  varie.

La définition (II-57) du pseudopotentiel montre qu'il ne contient pas seulement les états de cœur, mais aussi ceux de valence. Le transfert du pseudo potentiel d'un système à l'autre se fait en négligeant les changements causés par l'action des états de valence du nouvel environnement chimique.

- Dans le cas où le nombre d'électrons de valence  $N_v$  est supérieur à un, l'opérateur  $F_v$  contient aussi les interactions entre ces électrons, mais celles-ci sont souvent négligées. Autrement, l'hamiltonien des  $N_v$  électrons de valence s'écrira sous la forme:

$$H = \sum_i^{N_v} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{PS}(i) \right] + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \frac{1}{2} \sum_{\lambda \neq \mu}^N \frac{Q_\lambda Q_\mu}{R_{\lambda\mu}} \quad (\text{II-58})$$

Le dernier terme correspond à l'interaction entre les  $N$  noyaux positionnés en  $\vec{R}_\lambda$  de charge effective:

$$Q_\lambda = [Z_\lambda - (N_C)_\lambda]e$$

Dans la pratique, on utilise plutôt des pseudopotentiels de formes empiriques telles que:

$$V_{PS}(r) = -\frac{Q}{r} + \frac{A}{r} e^{-2\chi r} \quad (\text{II-59})$$

$Q$  étant la charge effective du noyau,  $A$  et  $\chi$  des paramètres ajustables selon les données expérimentales. Cette façon d'écrire sous-entend que le pseudopotentiel est de symétrie sphérique. On utilise aussi des fonctions exponentielles gaussiennes sous la forme:

$$V_{ps}(r) = -\frac{Q}{r} + \left(\frac{A}{r} + B\right) e^{-\alpha r^2} \quad (\text{II-60})$$

Nous pouvons avoir dans ces cas, de bons résultats pour des clusters de sodium Na, alors que pour le carbone C, ces formes ne sont plus appropriées, car les électrons de cœur sont de symétrie s contrairement aux électrons de valence qui peuvent aussi présenter la symétrie p.

Les pseudopotentiels ainsi créés sont reparties en trois grandes familles :

- Pseudopotentiels dits à conservation de normes introduits par *Hamman* [20]
- Pseudopotentiels ultra doux introduits par *Vanderbilt* [21]
- Pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) [22]

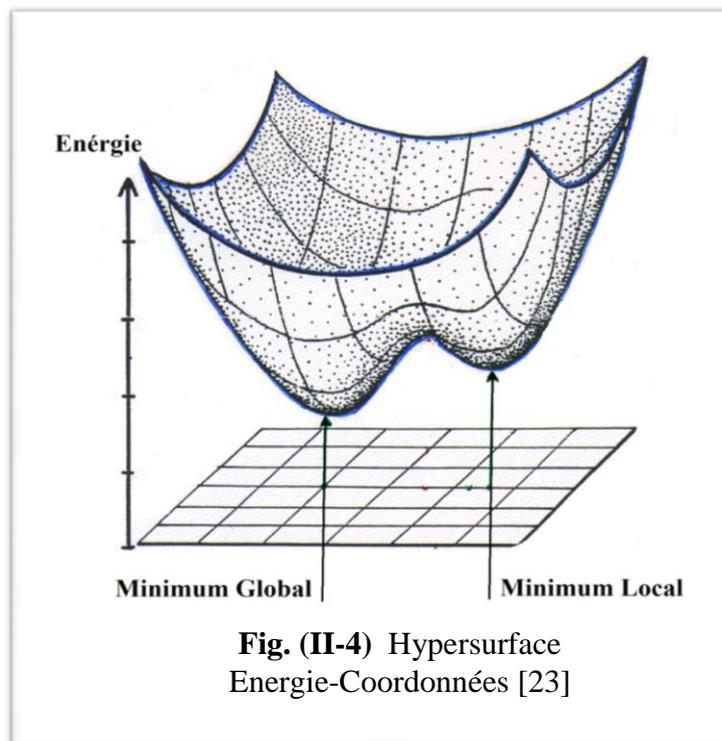
Dans les deux derniers cas, un terme correctif doit être rajouté à la densité électronique pour compenser la non conservation de la norme.

Il est important de vérifier la transférabilité d'un pseudopotentiel avant toute utilisation. Le moyen le plus simple est de réduire son rayon de coupure  $r_c$ . Cela dit, un rayon de coupure trop petit signifie une plus grande dimension de la base pour le développement des fonctions d'ondes électroniques. Il faut donc choisir ce paramètre en considérant d'un côté l'efficacité de calculs et d'un autre côté la transférabilité du pseudopotentiel.

## II-7. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est l'étude des mouvements d'atomes conduisant à l'évolution de la configuration spatiale des systèmes moléculaires. C'est une technique de modélisation sur ordinateur par laquelle l'évolution en fonction du temps, d'une molécule est décrite par résolution des équations du mouvement basées sur la mécanique classique Newtonienne.

Ainsi une molécule se comporte comme une structure dynamique ayant des coordonnées atomiques qui vont changer en fonction du temps à cause des forces exercées par les atomes environnants. L'énergie interne du système est exprimée sous la forme d'une somme de contributions bidimensionnelles, associées aux écarts de la structure par rapport aux paramètres de références (longueur de liaison, angle de valence,..) et d'une somme de contributions 3D caractéristiques d'une énergie potentielle dite stérique (énergie de Van der Waals, énergie coulombienne, ...). Tous les paramètres définissant la géométrie de la structure sont systématiquement modifiés par petits "incrément" jusqu'à ce que l'énergie structurale atteigne un minimum. Le but est d'aboutir à la fin à une structure stable (résultante des forces exercées sur les atomes nulle) qui correspond à une énergie interne minimale du système. On parlera alors de structures relaxées.



Presque toutes les méthodes de dynamique moléculaire DM ont un point commun: on commence à un endroit donné de l'hypersurface énergie-coordonnées et on accède au minimum local le plus proche. Cependant, aucune méthode ne peut garantir de façon absolue l'obtention de la plus basse énergie, c'est-à-dire le minimum global (figure II-4) [23].

Il n'existe pas de méthodes analytiques ou numériques permettant de déterminer la position du minimum global. Les algorithmes que nous allons citer nous conduisent dans le meilleur des cas dans un minimum local et l'on ne peut qu'espérer que ce minimum ne soit pas trop éloigné en énergie du minimum global. Il existe de nombreuses méthodes de minimisation de l'énergie, elles se répartissent en deux catégories. Les méthodes d'ordre un basées sur l'étude de la première dérivée de l'énergie et celles d'ordre deux on l'on traite à la fois la première et deuxième dérivée de l'énergie. Les plus utilisées sont les suivantes :

### **II-7-1. Méthode de la plus grande pente (Steepest Descent SD)**

C'est la méthode de minimisation d'ordre un la plus simple. La méthode consiste en essais successifs représentant une triangulation de l'hyperespace énergie-coordonnées, c'est-à-dire que l'on examine le sens et l'amplitude des variations de la fonction énergie dans différentes directions pour suivre celles qui mènent vers un minimum. On recherche alors la direction ou la pente est la plus grande au cours de laquelle l'énergie décroît le plus rapidement. La direction suivie sera celle indiquée par l'opposé du gradient d'énergie, puisqu'un gradient négatif correspond à une diminution de l'énergie.

Cette méthode convient plus pour les structures qui sont loin de leurs états fondamentaux car elle converge rapidement vers un minimum mais en arrivant aux voisinages de celui-ci, la convergence devient très lente. Il devient nécessaire de disposer d'une procédure qui déplace les atomes d'une structure approchée vers leurs coordonnées optimales d'une façon moins aléatoire. Afin d'accélérer la convergence, on peut utiliser l'information issue des itérations précédentes: cette idée conduit à la méthode du gradient conjugué.

### **II-7-2. Méthode du gradient conjugué (Conjugate Gradients CG)**

Elle est fondée sur le même principe que la steepest descent correspondant à suivre la direction opposée au gradient d'énergie, mais utilise l'information issue des itérations précédentes pour définir plus finement la direction et le pas à prendre. Elle présente une meilleure efficacité pour trouver un minimum d'énergie mais le temps de calcul est plus long, pratiquement le double par rapport à la SD. Le pas est ajusté à chaque cycle pour obtenir la meilleure diminution d'énergie. L'intérêt de cette méthode est d'accélérer la convergence près du minimum. Elle se révèle cependant moins efficace ou même inutilisable (pas de convergence) pour des structures qui présentent une grande distorsion ou loin de leurs états fondamentaux.

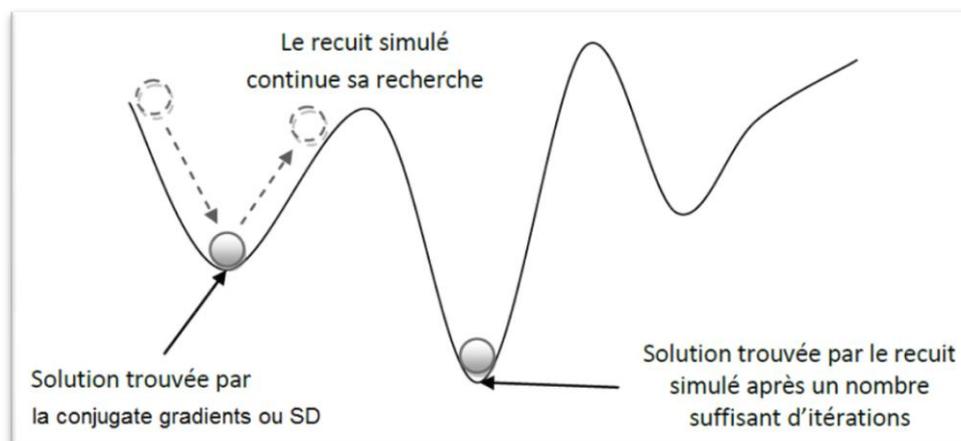
Pour profiter au mieux des avantages des deux méthodes, il sera plus pratique de commencer la relaxation d'une structure avec la SD qui fait converger rapidement l'énergie vers un minimum puis en arrivant aux voisinages de ce dernier, passer à la CG pour éviter une recherche aléatoire mais plus efficace de l'état fondamental de la structure.

Il est également important de souligner que ces deux méthodes ne doivent être utilisées pour une dynamique moléculaire que lorsque l'énergie d'une structure ne présente

qu'un seul minimum. Dans le cas contraire, on peut aboutir à n'importe quel minimum local qui ne correspond réellement pas à une structure relaxée vers la position la plus stable.

### II-7-3. Méthode du recuit simulé (Simulated Annealing SA)

Le recuit simulé est inspiré d'un processus utilisé en métallurgie. Il alterne des cycles de refroidissement et de réchauffage (recuit) qui tendent à procurer aux atomes l'énergie nécessaire pour se repositionner de manière plus adéquate. En effet, la température élevée appliquée durant la phase de recuit permet aux atomes de franchir des barrières d'énergie afin d'éviter que la structure tombe dans un minimum local d'énergie. Le franchissement de ces barrières permet d'aller au delà des minimums locaux au voisinage de la structure initiale pour explorer de façon plus extensive l'espace accessible, afin de découvrir le minimum global (Figure (II-5) [24]).



**Fig. (II-5)** Comparaison entre le recuit simulé et la conjugate gradients [24]

Pour cette méthode, on introduit la notion de température, qui n'a pas ici un sens physique, mais qui donne l'ordre de grandeur des barrières d'énergie que l'on s'autorise à franchir. Cette température peut varier de quelques centaines à quelques milliers de degrés Kelvin. C'est la méthode d'ordre deux la plus utilisée en dynamique moléculaire car elle fait intervenir à la fois la première et la deuxième dérivée de l'énergie interne du système étudié.

Les principaux inconvénients de cette dernière méthode résident dans le choix des nombreux paramètres utilisés, tels que la température initiale, la loi de décroissance de la température, les critères d'arrêt ou la longueur des paliers de températures. Ces paramètres sont souvent choisis de manière empirique.

#### II-7-4. Principe de détermination des structures les plus stables

Dans le cadre de notre travail, l'optimisation des structures atomiques des clusters se fait par dynamique moléculaire selon la méthode du gradient conjugué. Celle-ci est implémentée dans le code SIESTA basée sur la *DFT* avec l'approximation des pseudopotentiels. La détermination des structures les plus stables est effectuée suivant le schéma représenté dans la figure (II-6) [18] en remarquant que le cycle auto-cohérent (représenté dans la figure II-1) est répété à chaque itération.

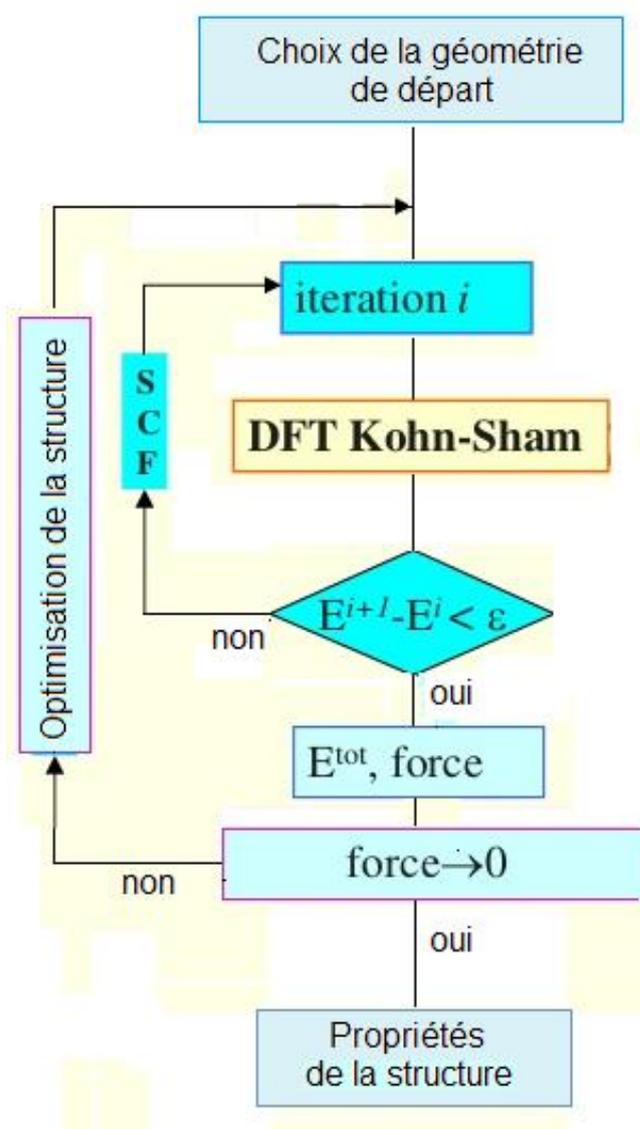


Fig. (II-6) Principe d'optimisation structurale par dynamique moléculaire

**Références :**

- [1] *M. Born and J.R. Oppenheimer*, Ann. der phy, **84**, 457 (1927)
- [2] *D.R. Hartree*, Proc. Combridge philos. Soc **24**, 89-110 (1928)
- [3] *W. Pauli*, Phys. Rev, **58**, 719 (1940).
- [4] *J.C. Slater*, Phys. Rev, **35**, 210-211 (1930)
- [5] *V.A. Fock*, Z. Phys, **61**, 126-148 (1930)
- [6] *T.C. Koopmans*, Physica, **1**, 104 (1933)
- [7] *J.C. Slater*, Phys. Rev, **81**, 385 (1951)
- [8] *R. Gaspar*, Acta. Phys. Acad. Sci. Hung, **3**, 263 (1954)
- [9] *K. Schwarz*, Phys. Rev, **B5**, 2466 (1972)
- [10] *Lindgren*, Ark. Fys, **31**, 59 (1966)
- [11] *L.H. Thomas*, Proc. Comb. Phil. Soc, **23**,542 (1927)
- [12] *E. Fermi*, Rend. Accad. Lincei, **6**, 602 (1927)
- [13] *P. Hohenberg and W. Kohn*, Phys. Rev, **B136**, 864-870 (1964)
- [14] *W. Kohn and L. J. Sham*, Phys. Rev, **A140**, 1133-1138 (1965)
- [15] *A. Becke*, Phys. Rev, **A38**, 3098 (1988)
- [16] *R. Parr and W. Yang*, in DFT of atomes and molecules, Oxford Univ. Pre. NY (1989)
- [17] *J.P. Perdew and Y. Wang*, Phys. Rev, **B33** 8800 (1986)
- [18] Density functional theory (DFT) and the concepts of the augmented-plane-wave plus local orbital (L)APW+lo method Karlheinz Schwarz Institute for Material Chemistry TU Wien Vienna University of Technology.
- [19] Chapitre II : Outils théoriques. dspace.univ-msila.dz :8080
- [20] *D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang*, Phys. Rev. Lett, **43**, 1494-1497 (1979)
- [21] *D. Vanderbilt*, Phys. Rev, **B41** 7892 (1990)
- [22] *G. Kresse and D. Joubert*, Phys. Rev, **B59** 1758-1775 (1999)
- [23] Cours de modélisation moléculaire UEF 54, Polytech Nice-Sophia
- [24] Le recuit simulé, Cours d'optimisation avancée par BENDAHMANE Amine, Univ. Oran

## **Chapitre 3**

# **Description du code de calcul SIESTA**

### **Sommaire**

---

III-1. Introduction	58
III-2. Méthodes de calculs	58
III-3. Codes de calculs	59
III-4. Code SIESTA	60
Références du chapitre 3	66

---

### III-1. Introduction

La théorie de la DFT (Density Functionnel Theory) a permis ces dernières années à la physique de la matière condensée et à la chimie quantique un développement considérable notamment dans le cas de calculs quantiques de structures électroniques. Son application a même été étendue récemment à la géologie ainsi qu'en biologie. C'est en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs milliers que cette théorie a autant de succès.

Le formalisme mathématique de la DFT s'appuyant sur les équations de *Kohn* et *Sham* est à priori exact. Cependant, le potentiel d'échange-corrélation reste impossible à calculer analytiquement. On procède alors à des approximations telles que la LDA ou la GGA. Les équations de *Kohn* et *Sham* doivent alors être résolues numériquement selon un processus itératif. A partir d'un ensemble de fonctions d'onde de départ, on calcul la densité électronique qui sera utilisée pour déterminer le potentiel effectif. Grâce à ce dernier, les états propres de l'hamiltonien sont trouvés puis réinjectés afin de calculer une nouvelle densité électronique et de nouveaux états propres. Le cycle est ainsi répété jusqu'à ce que la convergence (autocoherence) soit satisfaite.

### III-2. Méthodes de calculs

Le développement de l'outil informatique ces dernières années a permis aux différentes méthodes de calcul ab-initio qui s'appuient sur la DFT de connaître un succès fulgurant. On recense actuellement un grand nombre de codes de calcul présentant des avantages et des inconvénients notamment en fonction de la précision numérique, de la vitesse de calcul et de la mémoire de stockage d'information. On peut toutefois répartir ces méthodes en deux catégories, les méthodes tous-électrons et les méthodes à base de pseudo potentiels.

Les méthodes sont dites tous-électrons lorsque les électrons des atomes sont tous comptabilisés pour le calcul des différents paramètres électroniques. Une des plus utilisées actuellement est la méthode ASW (Augmented Spherical Wave) [1] qui permet de rendre compte des propriétés physiques des électrons de cœur comme le terme de contact de Fermi du champ hyperfin. Cette méthode est développée par *A. R. Williams* et al [2,3]. Son formalisme se base sur l'approximation *Muffin-Tin* qui se réfère aux sphères atomiques non superposées. Cette méthode permet de bien décrire les structures solides compactes des

métaux et des alliages. Malgré sa grande précision, cette méthode présente néanmoins des temps de calcul trop long.

Les méthodes à base de pseudopotentiels sont toutes aussi précises en plus d'être raisonnablement rapides, elles se basent sur le fait que les électrons de cœur au sein du noyau sont beaucoup moins réactifs que ceux de valence. Le potentiel perçut par les électrons de valence – crée par le noyau et les électrons de cœur – est donc remplacé par un pseudopotentiel dont la fonction d'onde de l'état fondamental reproduit la fonction d'onde tous-électrons au-delà d'un rayon de coupure choisi.

### III-3. Codes de calculs

L'objectif des méthodes de calcul aussi bien à base de Pseudopotentiels ou tous-électrons est la simulation des propriétés électroniques, mécaniques ou chimiques des atomes, molécules, clusters ou solides, certaines s'appuient sur la DFT alors que d'autres sur les équations de Hartree-Fock HF ou même Post HF. La dynamique moléculaire DM pour la relaxation des différentes structures atomiques a été incluse par la suite toujours dans le but de simuler des propriétés physico-chimiques des matériaux. De nombreux codes de calcul ont été élaborés dans ce sens, le tableau (III-1) ci-dessous donne un aperçu des codes les plus utilisés actuellement en physique des matériaux utilisant la DFT incluant la dynamique moléculaire.

Comme il a été signifié précédemment, les temps de calcul en utilisant les pseudopotentiels sont plus courts comparativement à ceux se basant sur les méthodes tous-électrons, le choix est donc évident à moins qu'une étude du comportement des électrons du cœur ne soit envisagée. Avec les méthodes à pseudopotentiels, la précision des calculs est meilleur en utilisant les ondes planes PW comme base au lieu des orbitales atomiques même si les temps de calcul sont plus long.

Beaucoup de codes de calcul à base de pseudopotentiels sont très performant actuellement, ils offrent un excellent compromis entre précision, temps de calcul et nombre de propriétés étudiées, quoique certains ont l'inconvénient d'être payant ! Un autre code de calcul dont les performances sont aussi appréciables tout en étant gratuit est SIESTA, surtout pour le nombre d'atomes envisagé dans notre travail (taille des clusters à étudier). En effet, le fait que l'en choisissent comme base des orbitales atomiques à la place d'ondes planes réduit la précision des calculs mais réduit aussi leurs durées. Notre choix c'est donc tourné vers SIESTA pour l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des clusters.

<b>Tableau (III-1) : Codes de calculs avec DFT les plus utilisés en physique des matériaux</b>					
Code	License	Potentiel	base	HF	Post HF
ONETEP	Académique + Commercial	PP (PseudoPotentiel)	Onde Planes PW (plane waves)	oui	non
CASTEP	Académique + Commercial	PP	PW	oui	non
ABINIT	Libre	PP	PW	non	non
Quantum ESPRESSO	Libre	PP	PW	oui	non
WIEN2k	Académique	tous-électrons	Linear Augmented Plan Waves LAPW	oui	non
GAUSSIAN	Commercial	tous-électrons	GTO (Orbitales Type Gaussiennes)	oui	oui
SIESTA	Libre	PP (à norme conservée)	Orbitales Atomiques Numériques NAO	non	non
VASP	Académique + Commercial	PP (Ultra Soft US ou Projector-Augmented Wave (PAW))	PW	oui	oui

#### III-4. Code de calcul SIESTA

Pour mener les calculs présentés dans cette thèse nous avons opté pour le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms) développé par un groupe de chercheurs espagnols en 1995 (*Emilio Artacho, José Maria Cella, Julian D. Gale, Alberto Garcia, Javier Junquera, Richard M. Martin, Pablo Ordejon, Daniel Sanchez-Portal et José M. Soler*). C'est un code ab-initio de calcul de structures électroniques qui permet des simulations de dynamique moléculaire pour l'étude des molécules et solides.

SIESTA est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant des pseudopotentiels à normes conservées qui se factorisent selon la méthode de *Kleinman et Bylander* [4] disponibles sur le site de SIESTA ou bien générés par le programme tiers ATOM inclus dans le code, ces fichiers ont une extension .psf ou .vps. Pour le terme d'échange-corrélation, ce code permet de choisir entre l'approximation de la densité locale LDA de *Perdew et Zunger* [5], l'approximation LSDA en tenant compte du spin de *Perdew et Wang* [6] ou bien GGA pour l'approche du gradient généralisé de *Perdew, Burke et Ernzerhof* [7]. Les pseudopotentiels désigner pour la simulation doivent être compatibles avec l'approximation du terme d'échange-corrélation choisie.

Le code permet de calculer par défaut :

- L'énergie totale du système ainsi que l'énergie de chacun de ses termes (cinétique, Hartree, échange-corrélation ...).
- Les forces interatomiques.
- Le tenseur de contraintes.
- La densité électronique.
- Le moment dipolaire.
- Les populations électroniques (Mulliken) par atome, orbitale, ...

Il permet aussi d'obtenir :

- Une relaxation de la géométrie des structures en cellule fixe ou variable.
- Une dynamique moléculaire à température constante (Nose thermostat).
- Une dynamique à cellule variable (Parrinello-Rahman).
- Des calculs à spin polarisés.
- Un échantillonnage de la zone de Brillouin.
- Une densité d'état locale ou projetée sur orbitales.
- Un calcul de structure de bande.
- La polarisation diélectrique.
- Les courbes COOP et COHP de l'étude des liaisons chimiques.

Une base de projection constituée d'orbitales atomiques numérisées est utilisée par SIESTA contrairement à d'autres codes qui utilisent des ondes planes tel qu'indiqué dans le tableau (III-1) (à précision égale, quelques orbitales par électrons suffisent). Selon la précision souhaitée, on dispose de plusieurs choix possibles pour la taille de la base dont :

- **SZ** (single zeta) ou minimal : elle utilise uniquement une seule orbitale par nombre quantique  $n$ ,  $l$  et  $m$  des niveaux de valence (1 pour les états  $s$ , 3 pour les états  $p$  et 5 pour les états  $d$ ). les calculs sont plus rapides mais en contre partie la précision est réduite.
- **DZ** (double zeta) : dans le but d'améliorer la précision des calculs, on ajoute une seconde orbitale par niveau de valence. En partant de l'extension des gaussiennes d'une orbitale atomique, des gaussiennes plus compactes sont utilisées pour définir la première orbitale de la double zeta et les plus étendues pour la seconde.

- **SZP** (single zeta polarisée) : obtenu en ajoutant à une base SZ des orbitales polarisées. Elles sont obtenues par la théorie des perturbations et définies par un moment angulaire  $l$  minimum de telle sorte que la configuration atomique de l'état fondamental ne permet pas d'avoir des orbitales occupées avec le même  $l$  dans la bande de valence.
- **DZP** (double zeta polarisée) : correspondant à une base DZ avec des orbitales polarisées. Cette base permet la meilleure précision de calcul parmi les quatre choix contre le temps le plus long.

Le code SIESTA utilise les conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. Le système physique à étudier (cluster, molécule ou solide) est reproduit identique à lui même par périodicité. On doit définir une super cellule en précisant la position des atomes et ses dimensions en choisissant les trois vecteurs la décrivant. Pour les clusters, la dimension de la super cellule doit être choisie suffisamment large pour éviter toute interaction entre le système (cluster) et ses images des cellules voisines car non réelles (utilisées juste pour reproduire les conditions aux limites périodiques).

Concernant la dynamique moléculaire implémentée dans SIESTA, la relaxation structurale se fait par minimisation des forces et contraintes (de type classique) entre atomes en les déplaçant à partir d'une configuration initiale choisie. L'énergie totale du système est calculée à chaque cycle de déplacement des atomes (les vecteurs de la super cellule peuvent aussi être modifiés) pour aboutir à une structure relaxée correspondant à une énergie minimale. Plusieurs algorithmes de dynamique moléculaire sont proposés dans SIESTA, les plus utilisés sont :

- **CG** méthode du gradient conjugué.
- **Broyden** méthode s'appuyant sur un schéma *Broyden* modifié.
- **Verlet** dynamique utilisant un algorithme *Verlet* standard.
- **Nose** la température est contrôlée avec *Nosé* thermostat.
- **Parrinello Rahman** pour la méthode de contrôle de pression.
- **Nose Parrinello Rahman** en combinant les deux dernières méthodes.

Les informations nécessaires à l'exécution du code de calcul telles que les types d'atomes, leurs nombre et positions, l'approximation souhaitée pour le terme d'échange-corrélation (entre LDA, LSDA ou GGA), le choix de la base (SZ, DZ,...) sont rédigées dans un fichier écrit dans un format spécial nommé FDF (Flexible Data Format .fdf) développé par

Alberto Garcia et José M. Soler. Ce format permet d'écrire les données dans n'importe quel ordre ou carrément omises en faveur de valeurs choisies par défaut dans SIESTA.

On donne ci-dessous un exemple de fichier d'entrée pour l'étude des propriétés d'un cluster de nickel dopé avec un atome de cuivre  $\text{CuNi}_{14}$  soit une taille totale de 15 atomes. Dans la première partie du fichier (figure III-1) on nome le fichier ( $\text{CuNi}_{14}$ ), on défini le nombre (15) et les types d'atomes qui le constitue (avec leurs numéros atomiques) ainsi que la taille des bases de projection (DZP)

```
# FDF for CuNi14| cluster
# GGA,
# Y. Tariket, 2015
# Structure en Cube + 1 atome au centre + 1 atome sur l'axe de
# chaque face Cu au sommet du cube
# -----
SystemName          CuNi14          # Descriptive name of the
system
SystemLabel         CuNi14          # Short name for naming
files

# Output options

WriteCoorStep
WriteMullikenPop    1

# Species and atoms

NumberOfSpecies     2
NumberOfAtoms       15

%block ChemicalSpeciesLabel
  1 28 Ni
  2 29 Cu
%endblock ChemicalSpeciesLabel

# Basis

PAO.EnergyShift     50 meV

%block PAO.BasisSizes
  Ni   DZP
  Cu   DZP
%endblock PAO.BasisSizes
```

**Fig. (III-1)** Partie du fichier d'entrée  $\text{CuNi}_{14}.fdf$  ou on défini le nombre et les types d'atomes ainsi que la taille des bases de projection.

Dans la deuxième partie du fichier (figure III-2), on a précisé les valeurs de certains paramètres comme l'approximation souhaitée pour le terme d'échange-corrélation (GGA-PBE), prise en compte du spin, nombre maximal d'itérations et précision pour le cycle auto-cohérents. A la fin, on a choisit les paramètres de la dynamique moléculaire comme la méthode de minimisation de l'énergie (gradient conjugué cg), le nombre d'itération maximal (1000) et le critère de convergence souhaité pour les forces résiduelles (0.04 eV/ Ang).

```

xc.functional          GGA          # Exchange-correlation
functional
xc.authors             PBE          # Exchange-correlation
version

SpinPolarized         true         # Logical parameters are: yes
or no

MeshCutoff            150. Ry       # Mesh cutoff. real space
mesh

# SCF options
MaxSCFIterations      40          # Maximum number of SCF iter
DM.MixingWeight       0.1         # New DM amount for next SCF
cycle
DM.Tolerance          1.d-4       # Tolerance in maximum
difference

DM.UseSaveDM          true         # between input and output DM
DM.UseSaveXV          true         # to use continuation files
WriteMDhistory        true
DM.NumberPulay        3

SolutionMethod        diagon       # OrderN or Diagon
ElectronicTemperature  25 meV      # Temp. for Fermi smearing

# MD options
MD.TypeOfRun          cg          # Type of dynamics:
MD.NumCGsteps         1000        # Number of CG steps for
coordinate optimization
MD.MaxCGDispl         0.1 Ang     # Maximum atomic displacement
in one CG step (Bohr)
MD.MaxForceTol        0.04 eV/Ang # Tolerance in the maximum
atomic force (Ry/Bohr)

WriteMullikenPop      1

```

**Fig. (III-2)** Partie du fichier d'entrée CuNi14.fdf

ou on définit les critères du cycle auto-cohérent et de dynamique moléculaire.

Dans la dernière partie du fichier d'entrée (fig.III-3), les positions des atomes sont choisies en coordonnées cartésiennes. Ces valeurs sont obtenues suite à une précédente relaxation d'un cluster de nickel pur ou on a juste remplacé un atome par du cuivre (le numéro 8 dans la liste ci-dessous). Autrement, ces coordonnées atomiques seront déterminées géométriquement ou tirées de la littérature.

```

# Atomic coordinates
AtomicCoordinatesFormat Ang
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
 0.20513217 -0.20556773 -0.20490392 1 # 1 Ni
 2.55601975 -0.20304334 -0.20343537 1 # 2 Ni
 2.55093638 2.55070088 -0.20620725 1 # 3 Ni
 0.20329107 2.55634730 -0.20331366 1 # 4 Ni
 -0.20270471 0.20245295 2.05606748 1 # 5 Ni
 2.05005439 0.20584263 2.05069890 1 # 6 Ni
 2.04978970 2.55022158 2.05015605 1 # 7 Ni
 -0.20590262 2.55016672 2.05101595 2 # 8 Cu
 1.17456539 -1.58447250 1.17414976 1 # 9 Ni
 3.23515449 1.17043237 1.17039847 1 # 10 Ni
 1.17060812 3.23448713 1.17076145 1 # 11 Ni
 -1.08441110 1.17445131 1.17452230 1 # 12 Ni
 1.17053948 1.17060614 3.23499716 1 # 13 Ni
 1.17480629 1.17405312 -1.58370534 1 # 14 Ni
 1.17292172 1.17278081 1.17294079 1 # 15 Ni
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

```

**Fig. (III-3)** Partie du fichier d'entrée CuNi14.fdf

ou on définit les positions de chaque atome dans une base cartésienne.

Pour l'exécution d'un calcul, on doit regrouper dans un répertoire :

- le fichier d'entrée `.fdf` regroupant les informations nécessaires à la simulation.
- les pseudopotentiels pour chaque type d'atome du système.
- le fichier exécutable de SIESTA obtenu après sa compilation.

L'exécution du programme génère dans le répertoire précédent plusieurs résultats sous forme de fichiers de sortie avec les extensions suivantes :

- **.out** avec rappel des données introduites dans le fichier d'entrée puis tous les résultats de la simulation (étapes de calcul de la densité électronique à chaque cycle self-consistant, détails des étapes de la dynamique moléculaire...)
- **Fdf.log** regroupant les données entrées et choisies par défaut.
- **.ion** informations complètes sur la base de projection.
- **.DM** matrice densité électronique si on veut redémarrer les calculs.
- **.EIG** valeurs propres de l'hamiltonien de *Kohn-Sham*.
- **.ANI** donne la position des atomes à chaque étape de dynamique moléculaire.
- **.xyz** correspondant à la position finale des atomes après relaxation.

D'autres fichiers de sortie sont aussi générés soit automatiquement par SIESTA ou par commande dans le fichier d'entrée selon la simulation de propriétés physico-chimiques souhaitées. Le manuel d'utilisateur est disponible sur le site <http://www.uam.es/siesta> pour plus de détails sur le code SIESTA.

**Références :**

- [1] <http://myweb.rz.uni-augsburg.de/~eyert/aswhome.shtml>
- [2] *A. R. Williams, J. Kubler et C. D. Gelatt*, Phys. Rev. B **19** 6094 (1979).
- [3] *V. Eyert*, Int. J. Quant. Chem. **77** 1007 (2000).
- [4] *L. Kleinman and D.M. Bylander*, Phys. Rev. Lett. **48** 1425-1428 (1982).
- [5] *J.P. Perdew and A. Zunger*, Phys. Rev. B **23** 5048-5079 (1981).
- [6] *J.P. Perdew and Y. Wang*, Phys. Rev. B **45** 13244 (1992).
- [7] *J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof*, Phys. Rev. Lett. **77** 3865-3868 (1996).

## Chapitre 4

# Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de germanium dopés au chrome $\text{CrGe}_n$ ( $15 \leq n \leq 29$ ).

### Sommaire

---

IV-1. Introduction	68
IV-2. État de l'art : Clusters de germanium purs et dopés	68
IV-3. Méthode de calcul	69
IV-4. Résultats des calculs et discussions	
IV-4-1. Propriétés structurales	70
IV-4-2. Propriétés électroniques	76
IV-4-3. Propriétés magnétiques	82
IV-5. Conclusion	84
Références du chapitre IV	85

---

## IV-1. Introduction

L'étude des clusters de différents matériaux a pris une grande importance ces dernières années autant en physique qu'en chimie leurs permettant plusieurs domaines d'application possibles. Leurs propriétés électroniques et magnétiques varient considérablement selon leurs tailles et font l'objet de plusieurs recherches mais restent néanmoins peu connues. En effet, les propriétés des clusters sont très dépendantes de leur taille, forme et composition et sont souvent assez différentes des propriétés des massifs de même composition.

En physique des clusters, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont trois paramètres interdépendants car le moment magnétique dépend des propriétés électroniques qui sont elles aussi étroitement liées à la structure géométrique des clusters.

## IV-2. État de l'art : Clusters de germanium purs et dopés

Beaucoup de travaux ont été menés dans le cas des clusters de petite taille de Germanium purs et dopés [1-21], *Samanta et Das* [1] ont étudié les propriétés structurales et électroniques des clusters  $\text{Sn}_m\text{Ge}_n$  ( $m+n \leq 5$ ), ils ont montré que le mélange étain-germanium augmente la cohésion des clusters relativement aux clusters purs, les gaps HOMO-LUMO deviennent aussi plus larges, la stabilité des clusters mixtes est donc meilleure. Différentes géométries de clusters  $\text{SnGe}_n$  ( $n \leq 4$ ) étudiées par *Han et al* [4] font apparaître un transfert de charge des atomes d'étain vers les atomes de germanium. *Katircioglu* [15] a remarqué que la liaison C-C est plus stable que les liaisons Ge-C et Ge-Ge pour différentes valeurs de  $n$  et  $m$  dans les clusters  $\text{Ge}_n\text{C}_{m-n}$ .

Les propriétés magnétiques des clusters de germanium dopés au chrome de petite taille ont été étudiées par *Kapila et al* [6] en utilisant la DFT à polarisation de spin, ils ont montré que la valeur du moment magnétique total de l'atome de Cr est  $6\mu_B$ . L'étude des propriétés structurales et magnétiques des clusters  $\text{Fe}_{12}\text{X}$  faite par *Gutsev et al* [23] a montré que le moment magnétique local de l'atome de Cr est couplé de façon antiferromagnétique avec les moments magnétiques des atomes de Fer pour les clusters  $\text{Fe}_{12}\text{Cr}$ .

Récemment, une étude ab-initio combinée à des observations à l'échelle atomique faite par *Bals et al* [22] sur les clusters de germanium purs de taille inférieure à 25 atomes met en évidence certaines formes correspondant à des structures stables telles que des prismes trigonaux et des heptagones. Une étude par la DFT menée par *Zhao et Wang* montre que le

dopage par un atome de fer améliore la stabilité des clusters de germanium de taille comprise entre 9 et 16 atomes [14]. Par contre, le dopage par un atome d'aluminium réduit la stabilité des petits clusters de germanium comparé aux purs démontrée par l'étude comparative faite par *Shi et al* [10] sur les clusters  $\text{AlGe}_n$ .

### IV-3. Méthode de calcul

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) surmonte le fait que l'équation de *Schrödinger* soit impossible à résoudre pour un système à plusieurs particules en la remplaçant par les équations de *Kohn et Sham* [29,30]. Les calculs ont été faits avec le code SIESTA qui repose sur les pseudopotentiels à norme conservée établies par *Troullier-Martins* [31] en utilisant des orbitales atomiques numérisées comme base de développement. L'énergie d'échange-corrélation est évaluée avec l'approximation du gradient généralisé GGA développée par *Perdew et Zunger* [32] puis *Perdew, Burke et Ernzerhof* (PBE) [33].

Pour les calculs du champ self-consistant, le critère de convergence est fixé à  $10^{-4}$  u.a. sur l'énergie totale ainsi que la densité électronique. Afin d'éviter toute interaction entre le cluster et ses images, une super cellule dont la taille est fixée à 40 Å a été choisie en gardant le volume du système constant. Pour la zone de Brillouin, l'approximation du point ( $\Gamma$ )  $k = 0$  est choisie. Pour les atomes de chrome, on a utilisé des bases polarisées double zeta (DZP) alors que les single zeta (SZ) sont choisies pour les atomes de germanium. La valeur utilisée pour l'énergie de coupure MeshCutoff est de 150 Ry alors que la PAO EnergyShift est de 50 meV. L'optimisation géométrique (relaxation structurale) suivant l'algorithme du gradient conjugué (GC) établi par *Hellmann Feynman* se fait jusqu'à ce que les forces résiduelles soient inférieures à 0,04 eV/Å.

Concernant la relaxation par dynamique moléculaire, nous avons commencé par optimiser différentes structures de clusters purs de germanium  $\text{Ge}_{n+1}$  pour un intervalle de taille allant de  $n = 15$  à 29. Les meilleures structures relaxées de clusters purs ainsi obtenues sont par la suite dopées en substituant un atome de germanium par un atome de chrome. Les nouvelles structures de clusters dopés  $\text{CrGe}_n$  sont à nouveau relaxées pour obtenir les systèmes de plus basse énergie (état fondamental). Nous avons relaxé plusieurs isomères en remplaçant par substitution l'atome de chrome dans différents sites possibles des clusters purs de germanium  $\text{Ge}_{n+1}$ . Nous n'avons retenus dans ce travail que les meilleures structures correspondantes pour chaque taille de cluster.

La comparaison entre les propriétés des clusters de germanium dopés au chrome relativement aux propriétés des clusters purs montre des différences notables et très intéressantes, cependant, la validité de ces calculs a d'abord été testé sur la liaison Ge-Ge (germanium dimer) en comparant nos résultats aux différents travaux théoriques et expérimentaux rapportés dans la bibliographie. Les résultats obtenus reportés dans le tableau (IV-1) montre la fiabilité de notre méthode de calcul qui nous a permis l'étude des clusters.

**Tableau (IV-1):** longueur de liaison ( $a$ ), énergie de liaison ( $E_b$ ), Potentiel d'ionisation vertical ( $VIP$ ) et Affinité électronique verticale ( $VEA$ ) pour le dimmer  $\text{Ge}_2$ .

Clusters	Paramètres physiques	nos calculs	données bibliographiques
$\text{Ge}_2$	$a$ (Å)	2.610	2.413 <sup>d</sup> , 2.548 <sup>g</sup> , 2.44 <sup>h</sup> , 2.54 <sup>b</sup>
	$E_b$ (eV)	1.812	~1.43 <sup>d</sup> , ~1.62 <sup>c</sup> , ~2.12 <sup>f</sup> , ~1.45 <sup>a</sup> , ~1.9 <sup>e</sup>
	$VEA$ (eV)	1.549	1.751 <sup>d</sup>
	$VIP$ (eV)	7.934	7.627 <sup>d</sup>

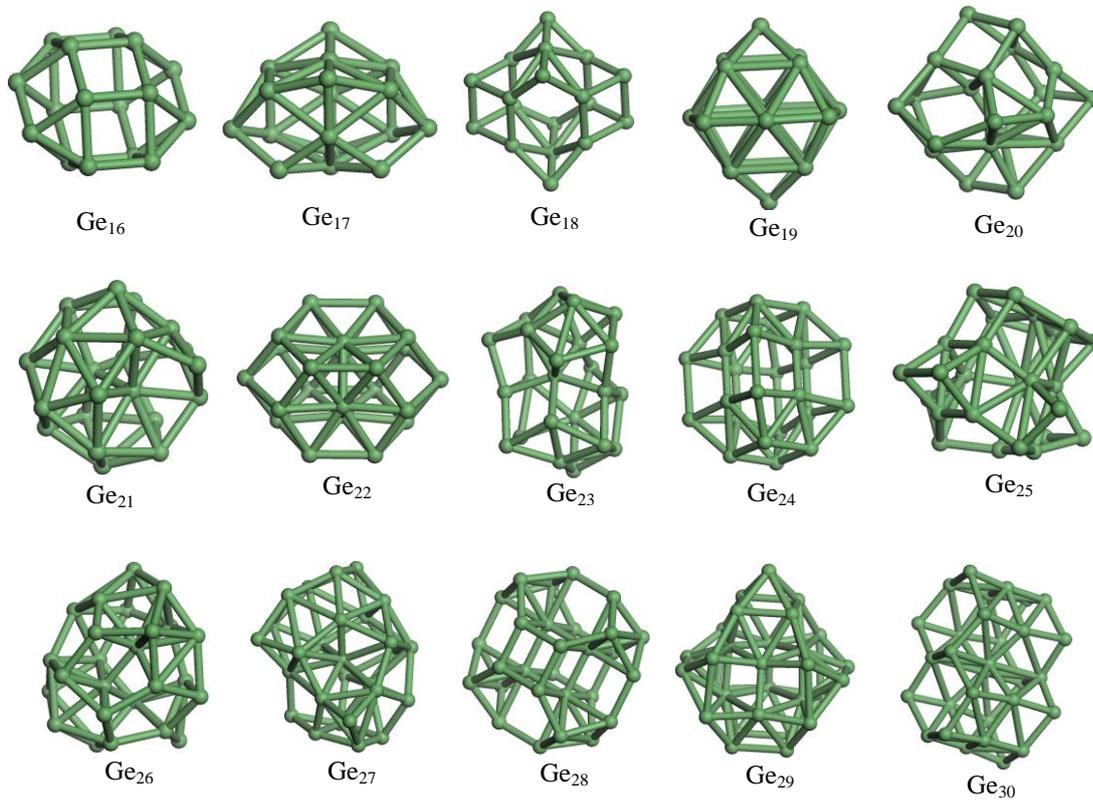
<sup>a</sup> Ref. [6]. <sup>b</sup> Ref. [8]. <sup>c</sup> Ref. [9]. <sup>d</sup> Ref. [10]. <sup>e</sup> Ref. [11]. <sup>f</sup> Ref. [13]. <sup>g</sup> Ref. [32]. <sup>h</sup> Ref. [33].

#### IV-4. Résultats des calculs et discussions

##### IV-4-1. Propriétés structurales

Les propriétés électroniques et magnétiques des clusters sont étroitement liées à leurs structures (géométries), pour une taille de cluster donnée, ces propriétés peuvent changer radicalement en modifiant les positions relatives des atomes. Pour les clusters de germanium purs  $\text{Ge}_{n+1}$ , les structures de plus basse énergie (structures les plus stables) sont représentées dans la figure (IV-1). Les clusters les plus stables de germanium dopés au chrome  $\text{CrGe}_n$  ainsi que leurs isomères sont représentés dans la figure (IV-2).

Dans le cas des clusters purs  $\text{Ge}_{n+1}$ , on constate clairement que leurs formes sont de plus en plus compactes et tendent à devenir sphériques lorsque la taille passe de 16 à 30 atomes. Des clusters avec des atomes de cœurs (position au centre de la cage sphérique) apparaissent à partir de 20 atomes et leur nombre augmente proportionnellement avec la taille des clusters.



**Fig. (IV-1):** structures de plus basse énergie des clusters  $\text{Ge}_{n+1}$  ( $15 \leq n \leq 29$ ).

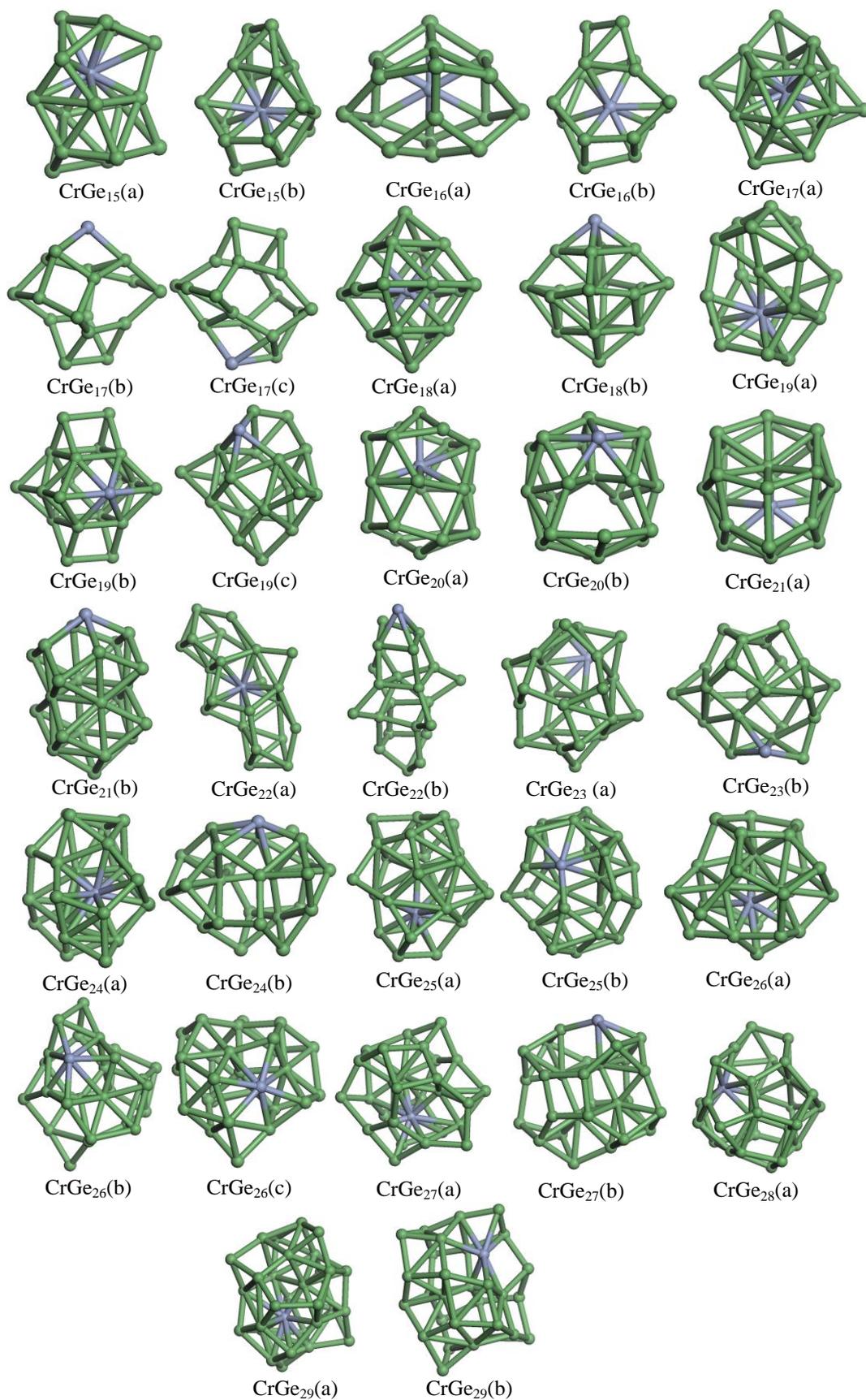
Pour une analyse plus détaillée sur les propriétés structurales des clusters purs et dopés, nous avons calculé la distance interatomique moyenne ( $a$ ) ainsi que le nombre de coordination moyen ( $N_c$ ) entre atomes selon les deux formules suivantes [36] :

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i \neq j} d_{ij} \quad (\text{IV-1})$$

$$N_c = \frac{1}{n} \sum_i N_i \quad (\text{IV-2})$$

$d_{ij}$  est la distance entre les deux atomes  $i$  et  $j$ ,  $n$  le nombre total de liaison dans le cluster.  $N_i$  le nombre d'atomes plus proches voisins de l'atome  $i$ ,  $n$  le nombre d'atomes du cluster.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (IV-2). La première remarque est que la distance interatomique est assez différente pour les clusters comparée à celle du germanium massif beaucoup plus petite estimée à  $\sim 2,44 \text{ \AA}$ . On remarque aussi que la longueur de la liaison Ge-Ge varie de  $2,715 \text{ \AA}$  à  $2,938 \text{ \AA}$  de telle sorte qu'il n'y a pas de distance commune aux clusters mais que chacun est un cas à part.



**Fig. (IV-2):** structures de plus basse énergie et leurs isomères pour les clusters  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ).

Nous avons remarqué précédemment la tendance des clusters de germanium purs à adopter une forme quasi-sphérique avec des atomes au centre. Les clusters de taille 21, 23, 26 et 27 atomes sans symétrie particulière ( $C_1$ ) montrent une meilleure stabilité comparée aux autres clusters de taille plus proche, il s'avère en regardant la figure (IV-1) qu'ils présentent aux moins deux atomes de cœur, d'où leurs stabilité accrue. La présence d'atomes de cœur augmente donc la stabilité des clusters, ceci est forcément relié aux faite que la cohésion des systèmes est meilleure en réduisant les liaisons d'atomes en surface [36]. En général, les atomes de cœur ont un nombre de coordination  $N_c$  assez élevé tel que le montre le tableau (IV-2), donc plus il y a d'atomes de cœur, plus la stabilité du cluster est élevée.

**Tableau (IV-2)** : longueur de liaison moyenne  $a$  (Å) et nombre de coordination moyen ( $N_c$ ) pour les clusters purs  $\text{Ge}_{n+1}$  ( $15 \leq n \leq 29$ ). Longueur de liaison moyenne entre l'atome Cr et les atomes Ge voisins  $a_{\text{Cr-Ge}}$  (Å), longueur de liaison moyenne entre les atomes Ge  $a_{\text{Ge-Ge}}$  (Å) et nombre de coordination moyen du Cr  $N_c(\text{Cr})$  pour les clusters les plus stables  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ).

size (n)	$\text{Ge}_{n+1}$		$\text{CrGe}_n$		
	$a$ (Å)	$N_c$	$a_{\text{Cr-Ge}}$ (Å)	$a_{\text{Ge-Ge}}$ (Å)	$N_c(\text{Cr})$
15	2.808	4	2.888	2.850	9
16	2.914	4.824	2.934	2.874	8
17	2.783	3.778	2.894	2.802	9
18	2.808	2.579	3.083	2.939	8
19	2.833	2.200	2.910	2.840	11
20	2.938	5.333	3.076	2.888	8
21	2.915	5.091	2.959	2.907	7
22	2.854	4.435	2.888	2.872	5
23	2.859	4.667	3.025	2.792	7
24	2.807	4.080	2.947	2.827	10
25	2.849	4.385	2.958	2.807	11
26	2.846	4.370	2.843	2.841	8
27	2.838	4.571	2.940	2.839	8
28	2.902	4.966	2.888	2.753	9
29	2.715	3.400	3.009	2.705	9

Pour obtenir les clusters dopés  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ), nous avons substitué un atome de germanium par un atome de chrome dans les clusters les plus stables  $\text{Ge}_{n+1}$  en choisissant plusieurs sites possibles, on procède de nouveau à une relaxation pour obtenir de nouvelles structures de clusters dopés. Les structures obtenues les plus stables désignées par  $\text{CrGe}_n(\text{a})$

ainsi que leurs isomères sont représentés dans la figure (IV-2). Nous avons constaté que pour les clusters les plus stables, l'atome de chrome occupe souvent le centre de la structure et possède un nombre de coordination élevé avec ses plus proches voisins. Dans le même sens, pour la plupart des isomères, l'atome de chrome se trouve en surface et possède un nombre de coordination restreint ce qui produit des structures moins stables.

Le cluster  $\text{CrGe}_{15}$  dont la structure est la plus stable présente une symétrie ( $C_1$ ), l'atome de chrome se trouve au centre de la structure quasi-sphérique. Son nombre de coordination moyen 4,625 est plus élevé comparé au cluster pur de germanium lui correspondant  $\text{Ge}_{16}$ . Son énergie est plus élevée de 0,096 eV par rapport à  $\text{Ge}_{16}$  et son isomère le plus stable n'est qu'à 0,012 eV de la structure la plus stable.

La structure de plus basse énergie  $\text{CrGe}_{16}$  présente de multiples faces hexagonales, il a une symétrie ( $C_s$ ) toujours avec l'atome de chrome en son centre, son énergie n'est plus élevée que de 0,003 eV par rapport au cluster pur lui correspondant  $\text{Ge}_{17}$  avec lequel il partage de nombreuses similarités caractéristiques.

Les clusters  $\text{CrGe}_n$  avec  $n = 17, 18$  et  $19$  présentent des structures quasi-sphériques assez similaires en ayant au cœur de la cage l'atome de chrome qui possède un nombre de coordination très élevé. Leurs énergies de liaison par atome sont très proches de celles des clusters purs leurs correspondants respectivement  $\text{Ge}_{18}$ ,  $\text{Ge}_{19}$  et  $\text{Ge}_{20}$ . Trois isomères ont été obtenus pour  $\text{CrGe}_{17}$ , deux d'entre eux ont la même énergie de liaison correspondant à 3,488 eV et ne sont qu'à 0,072 eV de la structure la plus stable  $\text{CrGe}_{17}(\text{a})$ . Le cluster  $\text{CrGe}_{18}$  avec la distance interatomique moyenne la plus élevée possède le gap HOMO-LUMO le plus petit (0,244 eV) qui est aussi beaucoup plus petit que le gap du cluster pur lui correspondant  $\text{Ge}_{19}$  d'une valeur de 1,436 eV. Trois isomères sont obtenus pour  $\text{CrGe}_{19}$ , le plus stable possède une énergie de liaison par atome de 3,525 eV/atome et le moment magnétique le plus petit dont la valeur est 2,1  $\mu_B$ .

Beaucoup de ressemblances sont remarquées pour les clusters  $\text{CrGe}_{20}$  et  $\text{CrGe}_{21}$  relativement aux clusters pure  $\text{Ge}_{21}$  et  $\text{Ge}_{22}$  respectivement. Après introduction de l'atome de Cr, la distance interatomique moyenne ainsi que le nombre de coordination moyenne ne sont affectés que légèrement appuyant d'avantage la constatation que l'introduction de l'atome de Cr renforce la stabilité des clusters dopés.

$\text{CrGe}_{22}$  est le seul cluster qui présente une forme allongée avec l'atome de Cr fortement coordonné. Son gap HOMO-LUMO est 0,26 eV plus faible par rapport au cluster pur

correspondant, ce qui affect considérablement sa réactivité chimique. Son isomère le plus proche présente la valeur la plus élevée du moment magnétique qui est de  $6 \mu_B$ .

**Tableau (IV-3):** Energie de liaison par atome  $E_b$  (eV/atome) et gap HOMO-LUMO  $\Delta E$ (eV) pour les clusters purs les plus stables  $\text{Ge}_{n+1}$  ( $15 \leq n \leq 29$ ). Energie de liaison par atome  $E_b$  (eV/atome), gap HOMO-LUMO  $\Delta E$ (eV), moment magnétique total  $\mu$  ( $\mu_B$ ), Potentiel d'ionisation vertical (VIP) (eV), Affinité électronique verticale (VEA) (eV) et dureté chimique  $\eta$  (eV) pour les clusters  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ). Les structures les plus stables sont désignées par  $\text{CrGe}_n(\text{a})$ .

size (n)	$\text{Ge}_{n+1}$			$\text{CrGe}_n$						
	symétrie	$E_b$ (eV/atome)	$\Delta E$ (eV)	Isomères et symétrie	$E_b$ (eV/atome)	$\Delta E$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	VIP(eV)	VEA (eV)	$\eta$ (eV)
15	$D_{4h}$	3.401	0.519	$\text{CrGe}_{15}(\text{a}) (C_1)$	3.497	0.612	4.000	7.013	3.100	3.913
				$\text{CrGe}_{15}(\text{b}) (C_1)$	3.485	0.595	4.000	6.788	2.933	3.855
16	$C_{2v}$	3.499	1.082	$\text{CrGe}_{16}(\text{a}) (C_1)$	3.458	0.415	4.015	6.823	3.045	3.778
				$\text{CrGe}_{16}(\text{b}) (C_1)$	3.258	0.542	4.000	6.872	3.738	3.134
17	$C_2$	3.494	0.643	$\text{CrGe}_{17}(\text{a}) (C_1)$	3.560	0.446	4.000	6.762	3.152	3.610
				$\text{CrGe}_{17}(\text{b}) (C_1)$	3.488	0.618	6.000	6.595	2.978	3.617
				$\text{CrGe}_{17}(\text{c}) (C_1)$	3.488	0.616	6.000	6.591	2.976	3.615
18	$O_h$	3.538	1.436	$\text{CrGe}_{18}(\text{a}) (C_1)$	3.499	0.244	5.986	6.934	3.516	3.418
				$\text{CrGe}_{18}(\text{b}) (C_{4v})$	3.484	0.427	4.000	6.430	2.774	3.656
19	$C_1$	3.533	0.591	$\text{CrGe}_{19}(\text{a}) (C_1)$	3.525	0.420	2.070	6.611	3.393	3.218
				$\text{CrGe}_{19}(\text{b}) (C_{2v})$	3.502	0.241	4.000	6.279	3.004	3.275
				$\text{CrGe}_{19}(\text{c}) (C_1)$	3.482	0.623	4.000	6.312	2.889	3.423
20	$C_1$	3.583	0.803	$\text{CrGe}_{20}(\text{a}) (C_1)$	3.552	0.491	4.000	6.826	3.268	3.558
				$\text{CrGe}_{20}(\text{b}) (C_s)$	3.539	0.573	4.000	6.622	3.072	3.550
21	$D_{4h}$	3.503	0.191	$\text{CrGe}_{21}(\text{a}) (C_1)$	3.545	0.345	4.028	6.645	3.431	3.214
				$\text{CrGe}_{21}(\text{b}) (C_{4v})$	3.507	0.452	4.000	6.611	3.072	3.539
22	$C_1$	3.577	0.608	$\text{CrGe}_{22}(\text{a}) (C_1)$	3.554	0.348	4.001	6.410	3.238	3.172
				$\text{CrGe}_{22}(\text{b}) (C_s)$	3.419	0.023	6.000	6.067	3.294	2.773
23	$D_{4h}$	3.486	0.006	$\text{CrGe}_{23}(\text{a}) (C_1)$	3.562	0.459	4.001	6.606	3.320	3.286
				$\text{CrGe}_{23}(\text{b}) (C_1)$	3.511	0.619	5.999	6.594	3.320	3.274
24	$C_1$	3.494	0.386	$\text{CrGe}_{24}(\text{a}) (C_1)$	3.577	0.494	2.107	6.408	3.440	2.968
				$\text{CrGe}_{24}(\text{b}) (C_1)$	3.545	0.309	5.637	6.461	3.556	2.905
25	$C_1$	3.569	0.847	$\text{CrGe}_{25}(\text{a}) (C_1)$	3.595	0.373	3.999	6.653	3.454	3.199
				$\text{CrGe}_{25}(\text{b}) (C_1)$	3.571	0.298	4.057	6.515	3.537	2.978
26	$C_1$	3.598	0.707	$\text{CrGe}_{26}(\text{a}) (C_1)$	3.598	0.459	4.000	6.676	3.418	3.258
				$\text{CrGe}_{26}(\text{b}) (C_1)$	3.561	0.525	4.011	6.167	3.174	2.993
				$\text{CrGe}_{26}(\text{c}) (C_1)$	3.593	0.599	4.005	6.459	3.385	3.074
27	$D_{4h}$	3.538	0.171	$\text{CrGe}_{27}(\text{a}) (C_1)$	3.597	0.422	4.000	6.593	3.395	3.198
				$\text{CrGe}_{27}(\text{b}) (C_1)$	3.567	0.326	5.847	6.071	3.224	2.847
28	$C_{2v}$	3.544	0.400	$\text{CrGe}_{28}(\text{a}) (C_1)$	3.582	0.356	4.004	6.362	3.338	3.024
29	$C_{2h}$	3.533	0.423	$\text{CrGe}_{29}(\text{a}) (C_1)$	3.591	0.397	4.002	6.444	3.610	2.834
				$\text{CrGe}_{29}(\text{b}) (C_1)$	3.558	0.265	4.044	6.281	3.455	2.826

Pour les clusters  $\text{CrGe}_n$  avec  $n = 23$  à  $29$ , la structure compacte est prédominante toujours avec l'atome de Cr fortement coordonné. Pour toutes les structures, l'énergie de liaison par atome est à chaque fois plus élevée relativement au cluster pur correspondant, cela met en valeur le rôle de l'introduction de l'atome de Cr pour la stabilité des clusters de taille

moyenne comparé aux clusters de petites taille. Le cluster  $\text{CrGe}_{24}$  le plus stable est à 0,032 eV de son isomère le plus proche mais présente le moment magnétique le plus réduit.

Pour toutes les structures dopées, la distance interatomique moyenne est généralement plus faible comparée aux clusters purs correspondant ce qui peut affecter considérablement leurs propriétés électroniques et magnétiques, nous verrons justement ci-après une analyse et discussions sur ces propriétés des structures les plus stables pour chaque taille.

#### IV-4-2. Propriétés électroniques

En physique des clusters, la stabilité relative des structures est étroitement liée à **l'énergie de liaison par atome**  $E_{b/atom}$  (binding energy per atom). Pour évaluer la stabilité des clusters dopés  $\text{CrGe}_n$  ( $n = 15-29$ ) nous avons aussi calculé l'énergie de liaison pour les clusters de germanium purs. Cette énergie moyenne par atome est calculée pour les clusters purs et dopés en utilisant les deux formules suivantes :

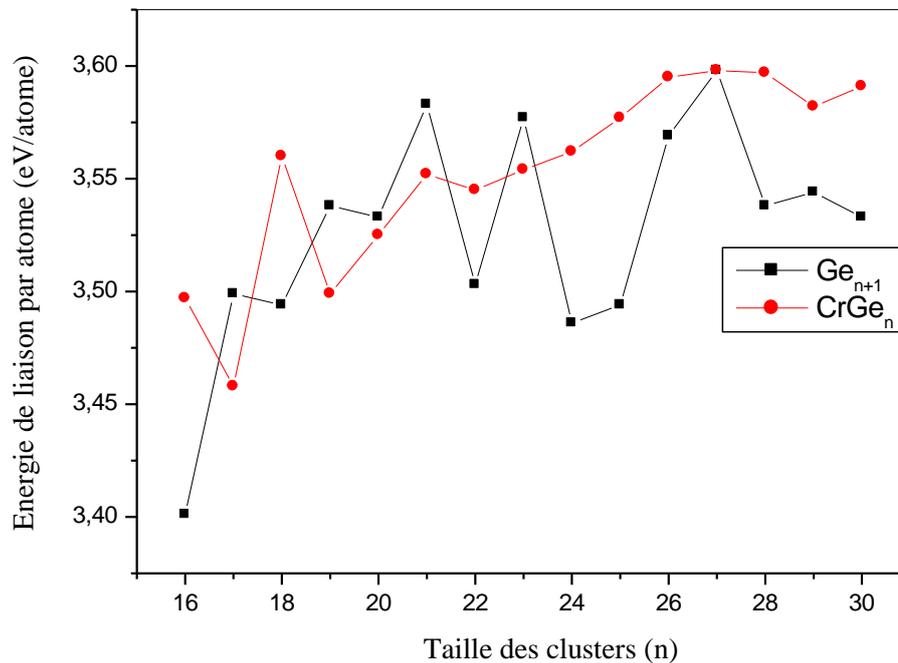
$$E_{b/atom}(\text{Ge}_{n+1}) = ((n+1)E(\text{Ge}) - E(\text{Ge}_{n+1}))/n \quad (\text{IV-3})$$

$$E_{b/atom}(\text{CrGe}_n) = (n E(\text{Ge}) + E(\text{Cr}) - E(\text{CrGe}_n))/n \quad (\text{IV-4})$$

Avec  $E(\text{Ge})$  et  $E(\text{Cr})$  l'énergie d'un atome de germanium et de chrome respectivement.  $E(\text{CrGe}_n)$  et  $E(\text{Ge}_{n+1})$  les énergies totales des clusters dopés  $\text{CrGe}_n$  et purs  $\text{Ge}_{n+1}$  correspondant respectivement.

Le tableau (IV-3) récapitule les résultats obtenus en calculant les énergies de liaison dans le cas des clusters purs et dopés. L'évolution de cette énergie proportionnellement à la taille des clusters dopés et purs est représentée sur la figure (IV-3). On constate que l'énergie de liaison augmente progressivement proportionnellement à la taille des clusters, aussi bien dans le cas des clusters purs que pour les clusters dopés signifiant que la stabilité des clusters est amplifiée lorsque leur taille augmente. On remarque aussi que l'énergie de liaison des clusters dopés est amplement plus élevée que celle des clusters purs correspondants surtout à partir de  $n = 24$ . Cette augmentation de l'énergie de liaison peut s'expliquer par la nature de la liaison de l'atome de chrome introduit dans le cluster pur  $\text{Ge}_{n+1}$  impliquant un transfère partiel de charge du cluster pur vers l'atome de chrome, ce qui engendre la formation d'une nouvelle liaison ionique dans le cluster dopé. Il est aussi important de remarquer que la stabilité des clusters de grande taille ( $n > 23$ ) comparé aux clusters plus petits ( $15 < n < 23$ ),

en particulier pour les clusters dopés est due à l'élimination des liaisons pendantes à la surface des structures pour avoir des formes compactes quasi-sphériques.



**Fig.(IV-3):** Energie de liaison par atome en fonction de la taille des clusters  $\text{Ge}_{n+1}$  et  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ).

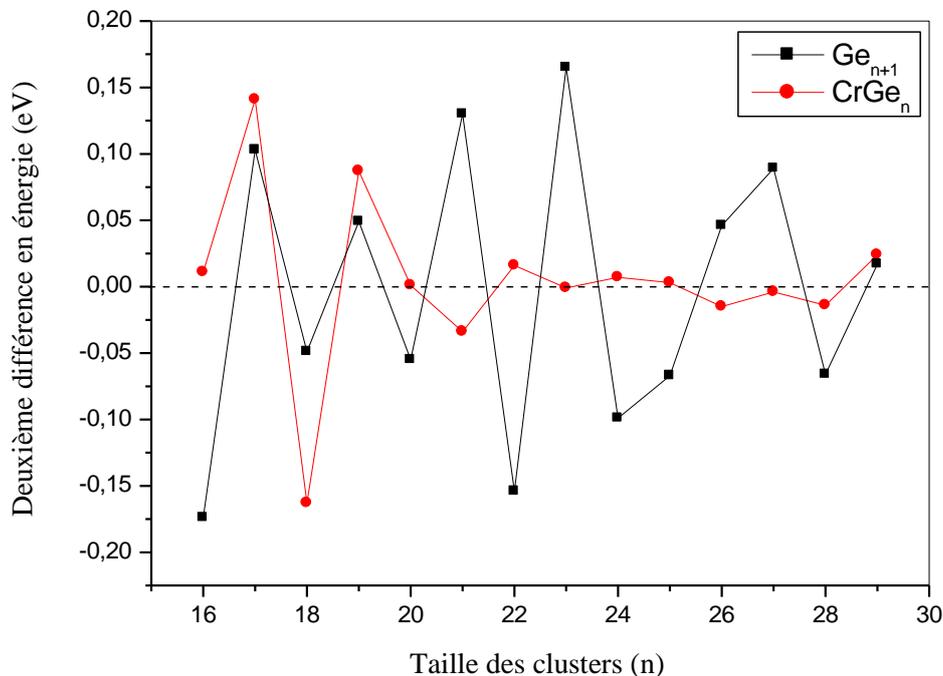
Afin de pousser l'analyse de la stabilité relative des clusters encore plus loin, nous avons calculé **la deuxième différence en énergie  $\Delta_2 E$**  qui reflète la stabilité des clusters de telle sorte qu'une large valeur positive correspond à une grande stabilité. Par contre, une valeur négative de la deuxième différence en énergie indique qu'un changement est favorable dans les liaisons atomiques induisant une modification des monomères d'où une stabilité réduite des clusters. La deuxième différence en énergie est donnée par la formule suivante :

$$\Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n) \quad (\text{IV-5})$$

$E(n)$  représente l'énergie totale du cluster de taille  $n$ ,  $E(n+1)$  l'énergie totale du cluster de taille  $n+1$  et  $E(n-1)$  l'énergie totale du cluster de taille  $n-1$ .

D'après la définition précédente, les clusters dont la valeur de  $\Delta_2 E(n)$  est positive sont plus stables que les clusters avec des valeurs négatives de  $\Delta_2 E(n)$ . On représente sur la figure (IV-4) l'évolution de  $\Delta_2 E(n)$  en fonction de la taille  $n$  des clusters purs  $\text{Ge}_{n+1}$  et dopés  $\text{CrGe}_n$ . La figure montre des pics positifs prononcés pour les clusters dopés  $\text{CrGe}_n$  correspondant aux tailles 17 et 19 atomes. Ces clusters sont donc plus stables que leurs voisins. Néanmoins, on

observe sur la figure (IV-4) que les clusters purs  $\text{Ge}_{n+1}$  de même taille présentent aussi une stabilité accrue relativement aux clusters voisins, ce qui explique alors la stabilité des clusters dopés  $\text{CrGe}_n$  correspondant aux tailles 17 et 19.



**Fig. (IV-4):** Deuxième différence en énergie en fonction de la taille des clusters  $\text{Ge}_{n+1}$  et  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ).

Il est fort probable aussi que la stabilité élevée des clusters de taille 17, 19 et 22 atomes soit liée à la haute symétrie des structures pures ( $C_{2v}$ ,  $O_h$  et  $D_{4h}$ ) et dopées ( $C_s$ ,  $D_{4h}$  et  $C_s$ ) sans pour autant oublier que la stabilité des clusters dopés est amplifiée par leur structures compactes. Pour les autres tailles, on constate que la stabilité est renforcée après introduction de l'atome de chrome à cause des nouvelles liaisons établies de type métallique ainsi que le recouvrement des orbitales imposé par cet atome. Nous pouvons conclure que la stabilité des clusters dopés  $\text{CrGe}_n$  ( $n = 19, 22, 24$  et  $29$ ) est liée à leurs forme compacte ainsi qu'à l'atome de chrome au cœur de la structure fortement corrélé aux atomes de germanium voisins.

Le **potentiel d'ionisation vertical VIP** (*Vertical Ionisation Potential*) et l'**affinité électronique verticale VEA** (*Vertical Electronic Affinity*) sont considérés en physique des clusters comme des paramètres importants pour la détermination de la stabilité des clusters reflétant la dépendance entre la structure électronique et la taille du cluster. En général, une

valeur importante du  $VIP$  indique une bonne stabilité des clusters. Les  $VIP$  et  $VEA$  sont calculés en utilisant les deux formules suivantes :

$$VIP = E(\text{CrGe}_n^+) - E(\text{CrGe}_n) \quad (\text{IV-6})$$

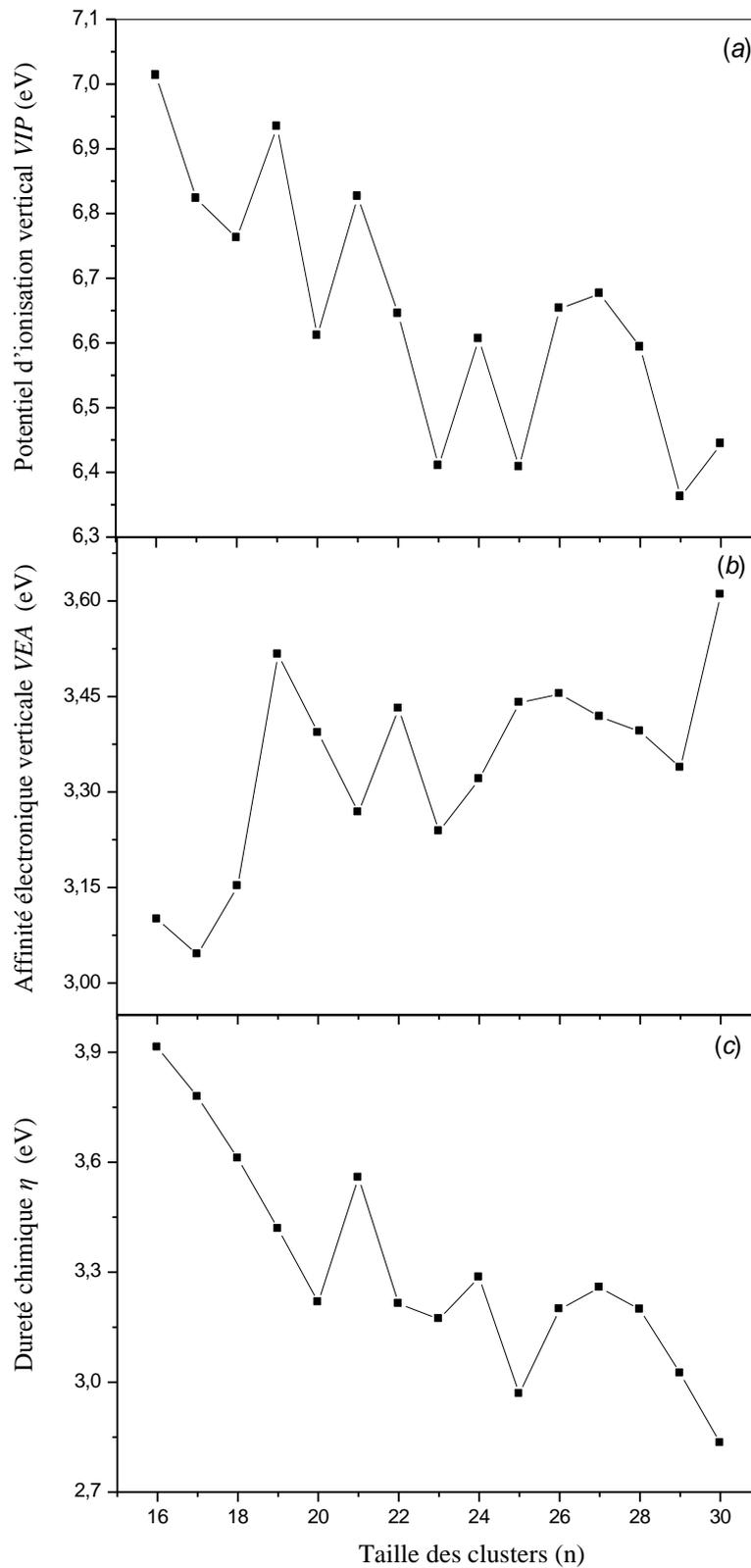
$$VEA = E(\text{CrGe}_n^-) - E(\text{CrGe}_n) \quad (\text{IV-7})$$

$E(\text{CrGe}_n)$  correspond à l'énergie du cluster neutre  $\text{CrGe}_n$ ,  $E(\text{CrGe}_n^+)$  et  $E(\text{CrGe}_n^-)$  sont les énergies du cation et anion de même structure que le cluster neutre. Les valeurs calculées des  $VIP$  et  $VEA$  pour les clusters les plus stables  $\text{CrGe}_n$  sont données dans le tableau (IV-3) et représentées dans les figures (IV-5-a) et (IV-5-b) respectivement.

Comme on peut le voir sur la figure (IV-5-a), les valeurs du potentiel  $VIP$  correspondant aux différents clusters  $\text{CrGe}_n$  dans la taille varie de 16 à 30 atomes présentent un comportement oscillatoire avec néanmoins des valeurs du potentiel  $VIP$  qui diminues progressivement lorsque la taille des clusters augmente. Il est bien connu que de faibles valeurs du  $VIP$  correspondent généralement à un comportement métallique des clusters, c'est le cas des clusters dopés  $\text{CrGe}_n$  dont la taille est supérieure à 21 atomes. Ainsi, ces clusters montrant des caractères quasi-métalliques ont tendance à perdre un électron plus facilement que les clusters de taille plus petite.

Les valeurs les plus faibles du potentiel  $VIP$  sont obtenues pour les clusters  $\text{CrGe}_{22}$ ,  $\text{CrGe}_{24}$ ,  $\text{CrGe}_{28}$  et  $\text{CrGe}_{29}$  indiquant leur tendance à s'ioniser plus facilement que les autres clusters. En contre partie, la valeur la plus élevée du  $VIP$  est obtenue pour 19 atomes, soit  $\text{CrGe}_{18}$ , ce qui s'explique probablement par la symétrie élevée de la structure du cluster pur lui correspondant ( $O_h$ ).

L'évolution de l'affinité  $VEA$  en fonction de la taille des clusters  $\text{CrGe}_n$  est représentée sur la figure (IV-5-b). On constate aussi un comportement oscillatoire de ce paramètre mais avec une tendance croissante de ces valeurs lorsque la taille des clusters passe de 16 à 30 atomes. Ceci nous indique que les clusters  $\text{CrGe}_n$  de grande taille libèrent plus d'énergie en capturant un électron relativement aux clusters de taille plus petite lors de réactions chimiques. En d'autres termes, les clusters de petite taille deviennent moins stables après la capture d'un électron. Pour les structures les plus stables, les valeurs de l'affinité  $VEA$  sont beaucoup plus faibles en comparaison avec les valeurs du potentiel  $VIP$ , ce qui indique que ces clusters peuvent plus facilement capturer un électron plutôt que d'en perdre.



**Fig. (IV-5):** (a) Potentiel d'ionisation vertical ( $VIP$ ), (b) Affinité électronique verticale ( $VEA$ ), (c) dureté chimique  $\eta$  en fonction de la taille des clusters  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ).

Pour l'étude de la réactivité d'un système, la **dureté chimique**  $\eta$  est un paramètre électronique qui permet de caractériser la stabilité relative des clusters. Une grande valeur de  $\eta$  indique qu'un cluster est très peu réactif [37,38]. Pour le calcul de la dureté chimique, nous avons utilisé la formule suivante [39] :

$$\eta = VIP - VEA \quad (IV-8)$$

avec *VIP* le potentiel d'ionisation verticale et *VEA* l'affinité électronique verticale.

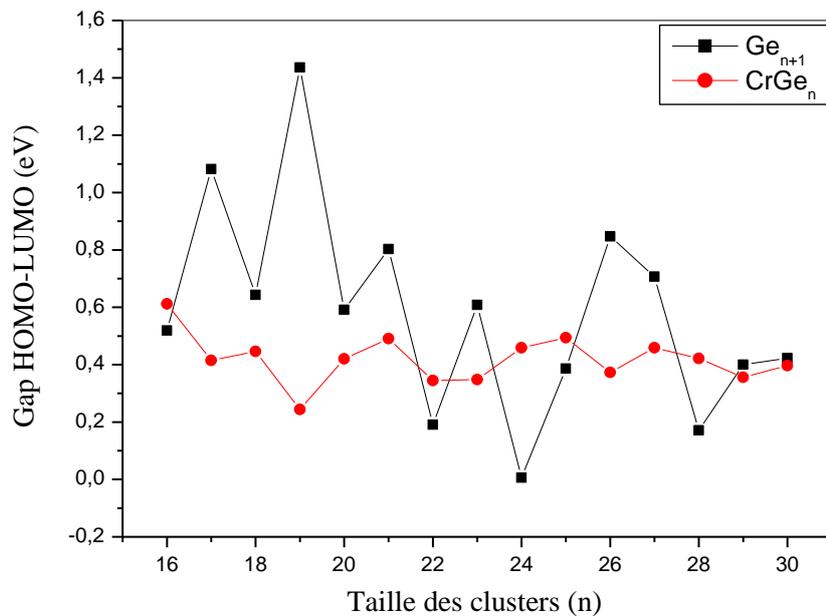
Il est indiqué sur la figure (IV-5-c) que les clusters dont la taille varie de 16 à 21 atomes présentent les plus grandes valeurs de dureté chimique  $\eta$ , ce qui reflète leur grande inertie chimique. Ces clusters peuvent être considérés comme un bon choix pour des applications en nanoélectronique et nanotechnologie comme matériaux de base ou d'assemblage de clusters, ils sont plus stables et moins réactifs que les autres clusters voisins.

La réactivité chimique des clusters de petite et moyenne taille ainsi que l'habilité à participer à des réactions chimiques sont étroitement liés au **gap HOMO-LUMO** correspondant à l'énergie nécessaire à un électron pour le faire passer du niveau occupé le plus haut (High Occupied Molecular Orbital) au niveau non occupé le plus bas (Low Unoccupied Molecular Orbital). Ce gap est considéré comme un bon critère pour l'étude des effets du dopage au chrome sur la stabilité électronique des clusters de germanium. Une grande valeur du gap HOMO-LUMO correspond à une structure électronique à couche fermée d'où une grande stabilité. Les clusters avec des valeurs faibles de gap HOMO-LUMO peuvent interagir plus facilement et sont chimiquement plus réactifs.

Les valeurs calculées des gaps HOMO-LUMO correspondants aux clusters purs et dopés sont transcrites dans le tableau (IV-3) et leur évolution proportionnellement à la taille des clusters est représentée sur la figure (IV-6). Cette dernière montre une tendance décroissante des valeurs du gap relativement à la taille des clusters avec certaines oscillations localement qui ont tendance à disparaître au fur et à mesure que la taille augmente aussi bien pour les clusters purs et dopés. Cependant, pour les clusters dopés CrGe<sub>n</sub> de plus de 22 atomes, les valeurs du gap HOMO-LUMO deviennent très faibles indiquant leur tendance à adopter un comportement quasi-métallique, ce qui est probablement amplifié par l'introduction de l'atome de chrome.

Il est intéressant de noter que la substitution par un atome de chrome affecte les propriétés chimiques des clusters purs de germanium. Les gaps HOMO-LUMO des clusters

dopés  $\text{CrGe}_n$  sont considérablement réduits après l'introduction de l'atome de chrome comparativement aux valeurs du gap pour les clusters purs de même taille. La réactivité chimique des clusters dopés est donc plus grande que celle des clusters purs et la substitution de l'atome de chrome augmente le comportement quasi-métallique des clusters  $\text{CrGe}_n$ . La valeur la plus grande du gap HOMO-LUMO (1,436 eV) est obtenue pour le cluster de germanium pur de 19 atomes indiquant que  $\text{Ge}_{19}$  possède une très grande stabilité chimique.



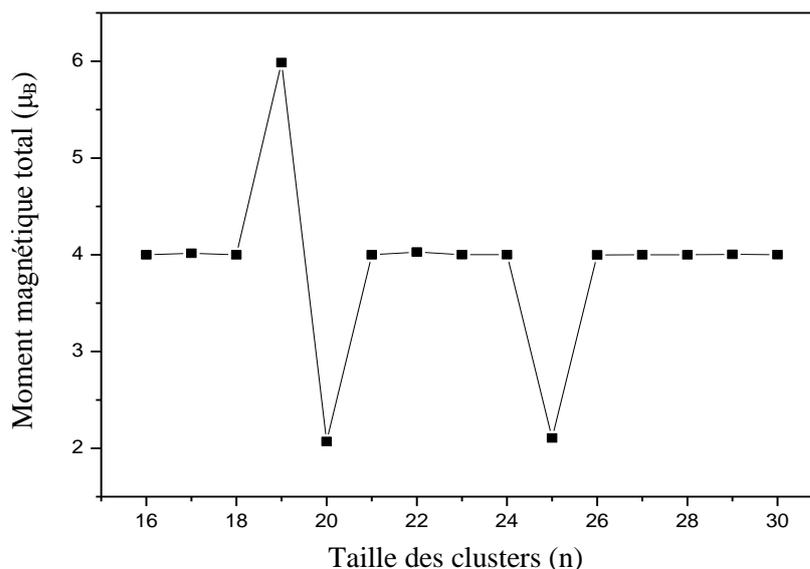
**Fig. (IV-6):** Gap HOMO-LUMO en fonction de la taille des clusters  $\text{Ge}_{n+1}$  et  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ).

#### IV-4-3. Propriétés magnétiques

Les clusters de germanium purs sont des composés non magnétiques, par contre les clusters dopés le deviennent une fois l'atome de chrome introduit dans la structure. Les propriétés magnétiques des clusters  $\text{CrGe}_n$  sont étudiées en analysant les valeurs du moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires (spin up) diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires (spin down). En général, dans le cas des clusters de semi-conducteurs dopés aux métaux de transition, le moment magnétique de spin est localisé au niveau du site atomique du métal de transition. *Kapila* et al [11] affirme que le moment magnétique résulte essentiellement de l'orbitale  $d$  alors que la contribution des orbitales  $s$  et  $p$  sont très négligeables.

Les valeurs calculées du moment magnétique de spin des clusters dopés sont récapitulées dans le tableau (IV-3) et représentées sur la figure (IV-7), elles sont comprises

entre  $2,1 \mu_B$  et  $6 \mu_B$ . La plus petite valeur ( $2,1 \mu_B$ ) est obtenue pour les clusters  $\text{CrGe}_{19}$  et  $\text{CrGe}_{24}$ , conséquence direct de leurs structures géométriques. En effet, comme on peut le voir sur la figure (IV-2), pour ces deux clusters, l'atome de chrome est situé au cœur de leurs structures et présente un nombre de coordination très élevé. De plus, les distances interatomiques moyennes entre l'atome de chrome et ses proches voisins de germanium  $a_{\text{Cr-Ge}}$  sont les plus petites estimées respectivement à  $2,840 \text{ \AA}$  et  $2,827 \text{ \AA}$ , par conséquence, le moment magnétique de l'atome de chrome est fortement atténué.



**Fig. (IV-7):** Moment magnétique total en fonction de la taille des clusters  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ).

En contre partie, la valeur la plus élevée du moment magnétique ( $6 \mu_B$ ) est obtenue pour le cluster  $\text{CrGe}_{18}$ . Ce qui s'explique aussi par sa structure géométrique possédant une grande distance interatomique moyenne  $a_{\text{Cr-Ge}}$  entre l'atome de chrome et ses proches voisins évaluée à  $3,083 \text{ \AA}$ . On constate une forte dépendance entre la distance interatomique de l'atome de chrome avec ses proches voisins et le moment magnétique du cluster de telle sorte qu'une augmentation de la longueur des liaisons interatomiques réduit la possibilité de couplage de l'électron  $3d$  ce qui, par conséquence, conduit à une augmentation du moment magnétique. Pour les autres clusters, le moment magnétique de l'atome de chrome dont la valeur est  $6 \mu_B$  pour un atome isolé est affaibli de  $2 \mu_B$  une fois encapsulé dans le cluster de germanium pur. Ceci est dû dans un premier lieu à la position de l'atome de chrome plus proche de la surface extérieure du cluster donc présentant un nombre de coordination plus faible et en second lieu aux longueurs de liaisons interatomiques avec les atomes de germanium qui sont plus longues.

#### IV-5. Conclusion

Les calculs *ab-initio* en s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été utilisés pour l'étude de la stabilité relative, des propriétés électroniques et magnétiques des clusters dopés de  $\text{CrGe}_n$  ( $n = 15-29$ ). Dans le but de faire une comparaison, les propriétés des clusters purs de germanium  $\text{Ge}_{n+1}$  ont aussi été étudiées. L'optimisation géométrique nous indique que les structures les plus stables des clusters purs  $\text{Ge}_{n+1}$  et dopés  $\text{CrGe}_n$  adoptant des configurations à trois dimensions deviennent plus compactes et optent pour des structures quasi-sphériques avec un atome ou plus positionnés au centre de la structure proportionnellement à la taille du cluster.

Nos calculs révèlent une grande corrélation entre la structure géométrique et les propriétés électroniques et magnétiques des clusters. L'énergie de liaison interatomique croît graduellement avec la taille des clusters purs  $\text{Ge}_{n+1}$  et dopés  $\text{CrGe}_n$ , ce qui indique que la stabilité structurelle des clusters est proportionnelle à leurs tailles. Cependant, l'énergie de liaison des clusters dopés est en général plus grande que celle des clusters purs de même taille indiquant que l'introduction d'un atome de chrome par substitution renforce leur stabilité. La grande stabilité des clusters de taille 17, 19 et 22 atomes aussi bien purs que dopés est liée à leur symétrie structurelle très élevée alors que la stabilité des clusters dopés  $\text{CrGe}_n$  ( $n = 19, 22, 24$  et  $29$ ) est forcément causée par leurs structures plus compactes avec un nombre de coordination élevé de l'atome de chrome.

On constate que les gaps HOMO-LUMO sont inversement proportionnels à la taille des clusters purs et dopés et deviennent très faibles à partir de 22 atomes, le comportement quasi-métallique des clusters dopés est alors boosté par l'introduction de l'atome de chrome. De plus, le potentiel *VIP* est lui aussi décroissant pour les clusters dopés lorsque leur taille augmente particulièrement à partir de 21 atomes indiquant leur facilité à perdre un électron, ce qui confirme encore une fois le caractère quasi-métallique de ces clusters. Les valeurs de l'affinité *VEA* sont proportionnelles à la taille des clusters  $\text{CrGe}_n$  indiquant que les clusters de grande taille libèrent plus d'énergie en capturant un électron. L'analyse de la dureté chimique indique que les clusters  $\text{CrGe}_{20}$ ,  $\text{CrGe}_{23}$  et  $\text{CrGe}_{26}$  sont plus stables que leurs voisins et sont beaucoup moins réactifs que les autres. Enfin, une corrélation a été mise en évidence entre le moment magnétique des clusters dopés  $\text{CrGe}_n$  et la distance interatomique moyenne, la position de l'atome de Cr et nombre de coordination entre cet atome Cr et ses atomes proches voisins de germanium.

**Références :**

- [1] *P.N. Samanta, K.K. Das*, Comput. Theor. Chem. **980**, 23 (2012).
- [2] *Ju.-Guang. Han*, Chem. Phys. Lett. **324**, 143 (2000)
- [3] *L.Z. Zhao, W.C. Lu, W. Qin. QJ. Zang, C.Z. Wang, K.M. Ho*, Chem. Phys. Lett. **455**, 225 (2008)
- [4] *J.G. Han, P.F. Zhang, Q.X. Li, H. Gao, G.Y. Cao, L.S. Sheng, Y.W. Zhang*, J. Mol. Struct. (Theochem) **624**, 257 (2003)
- [5] *Shijie. Ma, Guanghou. Wang*, J. Mol. Struct. (Theochem) **767**, 75 (2006)
- [6] *N. Kapila, I. Car, V.K. Jindal, H. Sharma*, J. Magn. Mater. **324**, 2885 (2012)
- [7] *F.S. Liang, B.X. Li*, Phys. Lett. A **328**, 407 (2004)
- [8] *E.M.S. Hernandez, P.G. Alvarado-Leyva*, Physica E **42**, 17 (2009)
- [9] *X. Li, K. Su, X. Yang, L Song. L. Yang*, Comput. Theor. Chem. **1010**, 32 (2013)
- [10] *S. Shi, Y. Liu, C. Zhang, B. Deng, G. Jiang*, Comput. Theor. Chem. **1054**, 8 (2015)
- [11] *N. Kapila, V.K. Jindal, H. Sharma*, Phys. B **406**, 4612 (2011)
- [12] *J. Wang, J.G. Han*, J. Phys. Chem. A **110** (46) 12670 (2006)
- [13] *W.J. Zhao, Y.X. Wang*, J. Mol. Struct. (Theochem) **901**, 18 (2009)
- [14] *W.J. Zhao, Y.X. Wang*, Chem. Phys. **352**, 291 (2008)
- [15] *S. Katircioglu*, J. Mol. Struct. (Theochem) **629**, 295 (2003)
- [16] *D. Xenides, P. Karamanis, C. Pouchan*, Chem. Phys. Lett. **498**, 134 (2010)
- [17] *F.C. Ju, C. LiLi*, Comput. Theor. Chers. **1042**, 57 (2014)
- [18] *C. Tang, M. Liu, W. Zhu, K. Deng*, Comput. Theor. Chem. **969**, 56 (2011)
- [19] *J. Lu, S. Nagase*, Chem. Phys. Lett. **372**, 394 (2003)
- [20] *T.B. Tai. M.T. Nguyen*, Chem. Phys. Lett. **492**, 290 (2010)
- [21] *J. Wang, J.G. Han*, Chem. Phys. **342**, 253 (2007)
- [22] *S. Bals, S. Van Aert, C.P. Romero, K. Lauwaet, M.J. Van Bael, B. Schoeters, B. Partoens, E. Yhicelen, P. Lievens, G. Van Tendeloo*, Nat. Commun. **3**, 897 (2012)
- [23] *G.L. Gutsev, L.E. Johnson, K.G. Belay. C.A. Weatherford, L.G. Gutsev, B.R. Ramachandran*, Chem. Phys. **430**, 62 (2014)
- [24] *P. Ordejan, E. Artacho, J.M. Soler*, Phys. Rev. B (Rapid Commun.) **53** 10441 (1996)
- [25] *J.M. Soler, E. Artacho. J.D. Gale, A. Garda, J. Junquera, P. Ordejan, D. Sanchez-Portal*, J. Phys. Condens. Matter **14**, 2745 (2002)
- [26] *S. Chai et al.*, Appl. Phys. Lett. **81**, 3606 (2002)
- [27] *V. Kumar, Y. Kawazoe*, Phys. Rev. B **75**, 155425 (2007)
- [28] *V. Kumar, Y. Kawazoe*, Phys. Rev. Lett. **88**, 235504 (2002)

- [29] *P. Hohenberg, W. Kahn*. Phys. Rev. B **136**, 864 (1964)
- [30] *W. Kohn, L.J. Sham*, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965)
- [31] *N. Troullier, J.L. Machins*, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991)
- [32] *J.P. Perdew, A. Zunger*, Phys. Rev. B: Condens. Matter. **23**, 5048 (1981)
- [33] *J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernserhof*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [34] *J. Wang, J.G. Han*. J. Chem. Phys. **123**, 244303-1-12 (2005)
- [35] *C.V. Gadiyak, Y.N. Morokov, A.G. Mukhachev, S.V. Chernov*, Zh. Strukt. Khim. **22**, 36 (1981)
- [36] *S. Mahtour, M.A. Belkhir*, Physica E **40**, 2884 (2008)
- [37] *R.G. Parr, R.G. Pearson*, J. Am. Chem. Soc. **26**, 7512 (1983)
- [38] *R.G. Parr, W. Yang*, Oxford, New York (1989)
- [39] *R.G. Pearson*. Wiley-VCH, Weinheim (1997)

## Chapitre 5

# Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de germanium dopés aux alcalin (Cs) et alcalino-terreux $MGe_n$ ( $1 \leq n \leq 12$ ) ( $M = Ca, Sr, Cs$ et $Ba$ ).

### Sommaire

---

V-1. Introduction	88
V-2. État de l'art : Clusters de germanium dopés aux alcalin et alcalino-terreux	88
V-3. Méthode de calcul	89
V-4. Résultats des calculs et discussions	
V-4-1. Propriétés structurales	90
V-4-2. Propriétés électroniques	94
V-4-3. Propriétés magnétiques	101
V-5. Conclusion	102
Références du chapitre V	104

---

## V-1. Introduction

Les métaux alcalins et alcalino-terreux ont des propriétés assez semblables. Ils sont de couleur argentée, ont une grande malléabilité et sont chimiquement assez réactifs à température et pression ambiantes. Ils ont toujours trouvé de nombreuses applications dans divers domaines. Ils interviennent comme réducteurs dans certaines réactions chimiques, en pyrotechnie et peinture pour avoir une large gamme de couleurs mais aussi en électronique pour des microcomposants sur circuits imprimés. L'intérêt de la réduction de la taille des composants électroniques pour un gain d'espace et d'énergie passe forcément par l'emploi de nanomatériaux et clusters. Avec le code de calcul SIESTA et en s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, une étude comparative des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de germanium dopés aux alcalin (Cs) et alcalino-terreux  $MGe_n$  avec ( $M = Ca, Sr, Cs$  et  $Ba$ ) a été menée particulièrement sur les structures de plus basse énergies pour des tailles de clusters comprise entre 2 et 13 atomes.

## V-2. État de l'art : Clusters de germanium dopés aux alcalin et alcalino-terreux

Les clusters de Germanium purs et dopés ont depuis longtemps fait l'objet de beaucoup d'investigations [1-21] déjà relevés au chapitre précédent. Néanmoins, notre recherche d'éventuels travaux abordant les effets du dopage aux alcalins ou alcalino-terreux sur les propriétés structurales et électroniques des clusters de germanium s'est montrée pratiquement vain. Seul *V. Kumar* [22] a comparé les effets du dopage au baryum et strontium sur des clusters de silicium et de germanium de taille moyenne. Ses travaux montrent que le dopage engendre une distorsion de toutes les structures de clusters purs. De plus les clusters dopés les plus stables adoptent souvent des structures polyèdre et décaèdre.

Concernant le dopage au césium, des travaux ont été menés par *Chang-Geng Luo* et al [23] sur des clusters de silicium de petite taille ( $n = 2 - 12$ ). Ils ont remarqué que le dopage n'affecte pas vraiment la géométrie des structures pures les plus stables qui adoptent à partir de la taille  $n = 3$  des configurations tridimensionnelles. Par contre, la stabilité chimique des clusters diminue suite au dopage avec un transfère des charges du césium vers les atomes de silicium. Une comparaison des conséquences du dopage par des atomes métalliques (W, Os et Zn) sur les propriétés des clusters de germanium et silicium de taille  $n = 12$  est faite par *J. Lu* et *S. Nagase* [19]. Une grande stabilité chimique des clusters est obtenue pour des structures présentant les symétries particulières icosaédrique et endoédrique.

De récents travaux sur les propriétés des clusters de germanium faits par *C. Siouani, S. Mahtout et F. Rabilloud* dopés aux niobium et tantale  $MGe_n$  ( $M = Nb, Ta$  avec  $n = 1-19$ ) [24] et ceux faits par *M. Lasmi, S. Mahtout et F. Rabilloud* sur le dopage par du palladium et du platine  $PdGe_n$  and  $PtGe_n$  ( $n = 1-20$ ) [25] montrent que dans tout les cas, le dopage améliore la stabilité des clusters de germanium avec comme structures les plus stables  $NbGe_{15}$ ,  $TaGe_{15}$  de symétrie  $C_{2v}$  ainsi que les clusters de taille  $n = 10, 12, 16$  et  $18$  pour  $PdGe_n$  et  $PtGe_n$ . Par contre, le dopage par un atome d'aluminium réduit la stabilité des petits clusters de germanium comparé aux purs démontré par l'étude comparative faite par *Shi et al* [10] sur les clusters  $AlGe_n$ .

### V-3. Méthode de calcul

Pour notre étude des propriétés des clusters de germanium dopés aux alcalino-terreux nous avons pris soin de garder les mêmes critères utilisés précédemment au chapitre 4 dans le cas des clusters de germanium dopé au chrome pour une meilleure crédibilité des calculs et d'éventuelles comparaisons des résultats.

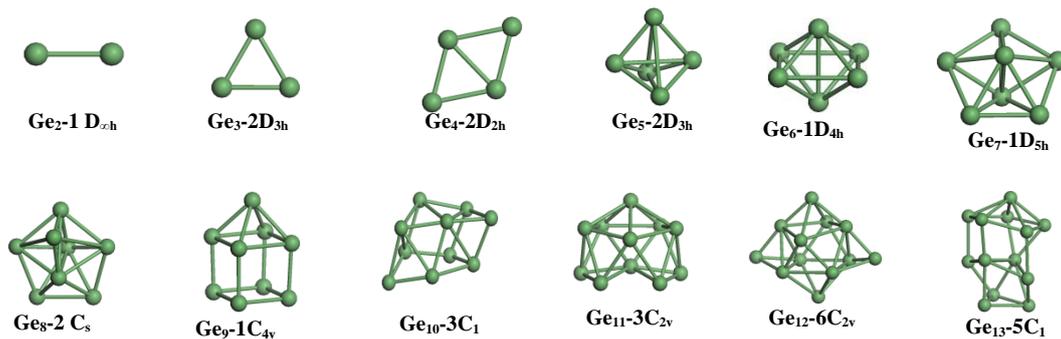
Toujours avec le code de calcul SIESTA qui repose sur les pseudopotentiels à norme conservée établies par *Troullier-Martins*, l'énergie d'échange-corrélation été évaluée avec l'approximation du gradient généralisé GGA développée par *Perdew et Zunger* ainsi que *Perdew, Burke et Ernzerhof* (PBE). Le critère de convergence pour les calculs du champ self-consistant est encore fixé à  $10^{-4}$  u.a. sur l'énergie totale ainsi que la densité électronique. La taille de la super cellule est fixée à  $40 \text{ \AA}$  afin d'éviter toute interaction entre le cluster et ses images. Pour la zone de Brillouin, l'approximation du point ( $\Gamma$ )  $k = 0$  est choisie. Pour les atomes de germanium, des bases single zeta (SZ) sont choisies alors que pour les atomes des alcalino-terreux, on a utilisé des bases polarisées double zeta (DZP). La valeur utilisée pour l'énergie de coupure MeshCutoff est de 150 Ry alors que la PAO EnergyShift est de 50 meV.

L'optimisation géométrique (relaxation structurale) suivant l'algorithme du gradient conjugué (GC) établi par *Hellmann Feynman* se fait jusqu'à ce que les forces résiduelles soient inférieures à  $0,04 \text{ eV/\AA}$ . Nous avons commencé par optimiser différentes structures de clusters purs de germanium  $Ge_{n+1}$  pour un intervalle de taille allant de 2 à 13 atomes. Les meilleures structures relaxées ainsi obtenues sont par la suite dopées en substituant un atome de germanium par un atome de métal alcalino-terreux. Une nouvelle relaxation des structures de clusters dopés  $MGe_n$  avec ( $M = Ca, Sr, Cs$  et  $Ba$ ) est faite pour obtenir les systèmes de plus basse énergie. A la fin, seules les meilleures structures pour chaque taille de cluster sont retenues.

## V-4. Résultats des calculs et discussions

### V-4-1. Propriétés structurales

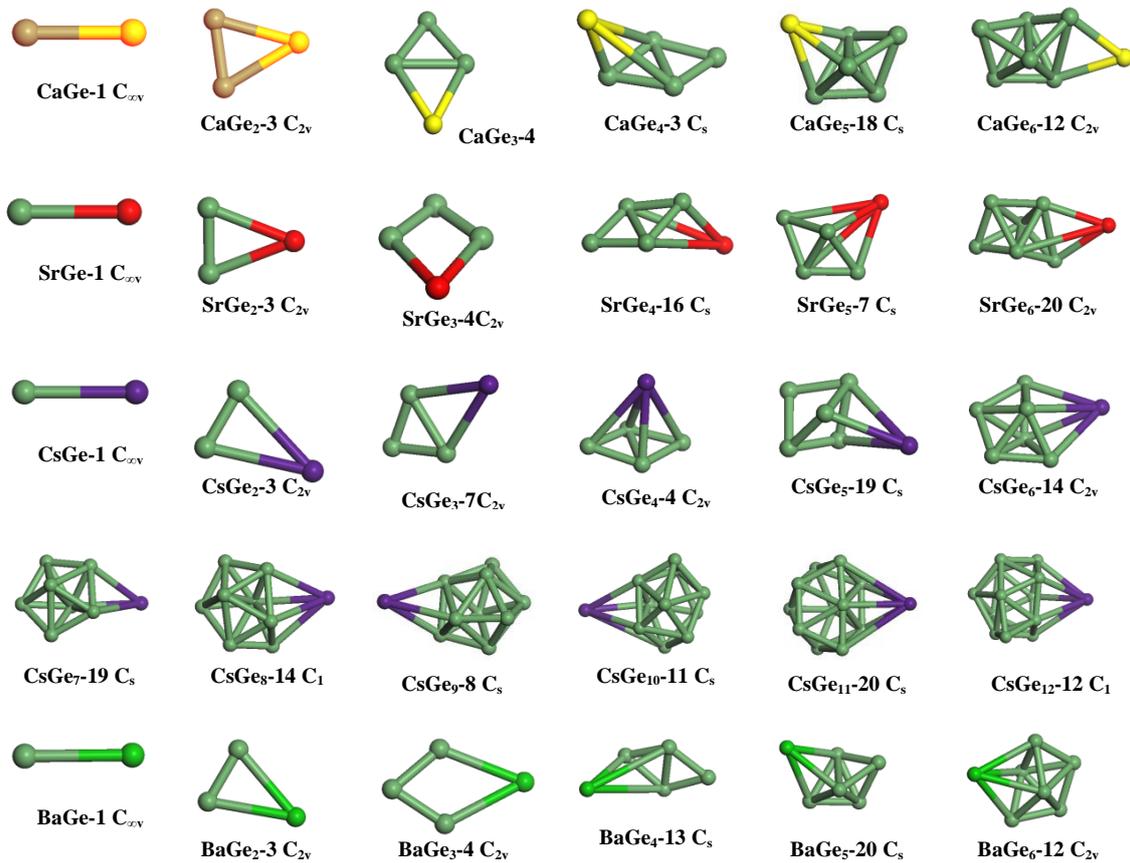
La structure géométrique des clusters influence considérablement leurs propriétés électroniques et magnétiques, pour une taille de cluster donnée. Ces propriétés peuvent changer radicalement en modifiant les positions relatives des atomes. Pour les clusters de germanium purs  $Ge_{n+1}$ , les structures de plus basse énergie (structures les plus stables) sont représentées dans la figure (V-1).



**Fig. (V-1):** structures de plus basse énergie des clusters  $Ge_{n+1}$  ( $1 \leq n \leq 12$ ).

Dans le cas des clusters purs  $Ge_{n+1}$ , on remarque que nos conclusions faites au chapitre 4 reste aussi valable dans cet intervalle de taille allons jusqu'à 13 atomes. On constate clairement que leurs formes sont de plus en plus compactes et tendent à devenir sphériques lorsque la taille passe de 5 à 13 atomes. Néanmoins, la petite taille des clusters ne permettent pas aux structures d'adopter des atomes au centre de la cage sphérique (atomes de cœur). D'après les résultats obtenus au chapitre précédent, ces atomes de cœur apparaissent pour des tailles de clusters de 20 atomes et plus. Le nombre d'atomes de cœur augmente avec la taille des clusters renforçant ainsi leur stabilité.

La substitution dans les clusters de germanium purs les plus stables d'un atome par un alcalino-terreux ou alcalin engendre une modification des différentes propriétés électroniques ou magnétiques des clusters de départ. En choisissant plusieurs sites possibles de l'atome dopant pour chaque taille de cluster, on procède de nouveau à une relaxation pour obtenir de nouvelles structures stables de clusters dopés. Les structures obtenues de germanium dopés aux alcalino-terreux  $MGe_n$  ( $M = Ca, Sr, Cs$  et  $Ba$ ) sont représentés dans la figure (V-2).



**Fig. (V-2):** structures de plus basse énergie pour les clusters  $MGe_n$  ( $M = Ca, Sr, Cs$  et  $Ba$ ).

Notre première constatation est que le dopage engendre une distorsion des structures initiale des clusters de germanium purs qui se trouvent alors complètement modifiées. Ce constat est en parfait accord avec les observations de *V. Kumar* [22] dans ses travaux. Une étude comparative de l'énergie de liaison par atome  $E_{b/atom}$  (binding energy per atom) pour chaque taille de cluster selon le type d'atome dopant montre clairement que parmi les quatre alcalin et alcalino-terreux  $Ca, Sr, Cs$  et  $Ba$ , c'est les clusters dopés au césium qui correspondent aux structures les plus stables. Dans la figure (V- 3) correspondant à l'énergie de liaison par atome selon la taille des clusters dopés, la courbe relative au césium se distingue nettement des autres. Notre étude c'est donc normalement concentrée sur ce dopage plutôt que les autres. Nous avons donc comparé les résultats obtenus pour des tailles de clusters dopés allant jusqu'à 7 atomes puis affiné notre étude sur le dopage au césium pour des clusters dont la taille varie jusqu'à 13 atomes.

Notre première observation faite sur les clusters de germanium pure est aussi notable pour les clusters dopés de telle sorte que les structures adoptent en général des formes plus

compactes à partir de la taille  $n = 4$  (soit 5 atomes) et cela pour tous les types d'atomes alcalin et alcalino-terreux choisis.

Dans le cas des clusters dopés au calcium  $CaGe_n$ , on constate que les structures les plus stables dont la taille varie de 5 à 7 atomes présentent toutes une symétrie  $C_s(m)$ . Si on regarde plus attentivement pour chaque taille, on remarque que leurs isomères les plus proches présentent eux aussi cette symétrie, néanmoins, la différence d'énergie  $E_{b/atom}$  entre la structure la plus stable et son isomère est assez faible. Pour  $CaGe_4$  elle n'est que de 0,016 meV, elle est de 0,025 meV pour  $n = 5$  et sa valeur est 0,064 meV  $CaGe_6$ .

Cependant, en comparant les énergies de liaison avant et après dopage, on remarque que la substitution par un atome de calcium réduit de façon significative la stabilité des clusters de germanium purs. Dans le cas de  $CaGe_4$  l'énergie de liaison par atome chute de 0,496 eV comparée à celle de  $Ge_5$ . Dans le cas de  $CaGe_5$  et  $Ge_6$  cette différence passe à 0,344 eV. Elle équivaut à 0,394 eV pour les clusters de 7 atomes.

On remarque que la symétrie  $C_s(m)$  des structures dopés au strontium  $SrGe_n$  est encore prépondérante pour  $n = 4$  à 6. De même pour leurs isomères les plus proches qui adoptent aussi des structures de même symétrie avec des différences d'énergie très faibles. La plus grande différence d'énergie est enregistrée pour  $SrGe_6$  dont la valeur n'est que de 0,021 meV alors que la différence d'énergie la plus faible de 0,001 meV est obtenue pour  $SrGe_5$ .

De façon similaire, le dopage au strontium réduit aussi la stabilité des clusters de germanium purs. Les différences en énergie sont assez proches comparées aux valeurs obtenues pour le dopage au calcium. Dans le cas des clusters de 7 atomes par exemple, soit  $SrGe_6$  et  $Ge_7$ , la différence d'énergie est de 0,389 eV.

Cette altération de la stabilité des clusters après dopage ne peut s'expliquer par la taille des atomes de Ca et Sr assez proche de celle du germanium, néanmoins, on doit remarquer que les clusters purs adoptent des structures de symétrie complètement différente et plus élevée. Le cluster  $Ge_5$  présente une structure de symétrie  $D_{3h}$  alors que  $Ge_7$  adopte une structure de symétrie  $D_{5h}$ . les clusters de germanium purs sont donc plus compact en adoptant des structures qui présentent plus de symétries, d'où une meilleur stabilité.

Concernant le dopage au baryum, nous avons remarqué que les clusters les plus stables  $BaGe_n$  adoptent plus souvent la symétrie  $C_{2v}$  que nous retrouvons pour les tailles  $n = 2,3$  et 6. Pour cette dernière, l'isomère  $BaGe_6$  le plus proche n'est qu'à 4 meV mais avec une symétrie

$C_s(m)$ . Pour les deux autres tailles  $n = 4$  et  $5$  nous retrouvons encore la symétrie  $C_s(m)$  pour les structures les plus stables ainsi que leurs isomères les plus proches avec de très faibles différences en énergie soient  $0,025$  meV et  $0,003$  meV respectivement pour  $BaGe_4$  et  $BaGe_5$ .

Le dopage au baryum réduit aussi la stabilité des clusters de germanium purs. Vu la taille relative de l'atome de baryum qui est plus importante, ce dernier se retrouve à l'extrémité de la structure avec des liaisons plus longues. La symétrie des clusters purs décroît aussi après dopage. Cependant, sur la courbe (V- 3), on remarque que les énergies de liaison par atome dans le cas du dopage au baryum sont légèrement supérieures à celles obtenues pour le calcium et le strontium. Nous pouvons donc affirmer que la différence de taille entre l'atome de germanium et le dopant n'est pas la cause de la diminution de la stabilité des clusters après dopage mais le paramètre le plus important est forcément lié à la symétrie des structures. Une symétrie plus élevée engendre des structures plus stables.

Le dopage des clusters au césium s'est montré plus approprié en terme de stabilité relative. Les clusters dopés aux alcalino-terreux ( $Ca, Sr$  et  $Ba$ ) présentent tous des énergies de liaison par atome plus faible comparées à celles obtenues pour le dopage au césium. Ceci ne peut s'expliquer uniquement par la symétrie des structures adoptée par les clusters  $CsGe_n$  puisqu'on retrouve la symétrie  $C_s(m)$  largement observée précédemment dans les cas des clusters  $CsGe_5, CsGe_7, CsGe_9, CsGe_{10}$  et  $CsGe_{11}$ . Pour les tailles  $n = 2,3,4$  et  $6$  les clusters présentent une symétrie  $C_{2v}$  observée aussi dans les clusters dopés au baryum. Par contre, aucune symétrie n'est observée pour les deux derniers clusters  $CsGe_8$  et  $CsGe_{12}$ .

Le fait que le césium soit un métal alcalin et non pas un alcalino-terreux doit être un facteur influençant la stabilité des clusters dopés. Sa structure électronique lui procure l'électronégativité la plus faible parmi les quatre dopants étudiés. Le seul électron de la couche s fourni par le césium pourrait changer de site pour modifier toute la configuration électronique du cluster et renforcer les liaisons entre ses atomes d'une façon plus efficace comparée aux autres dopants alcalino-terreux étudiés.

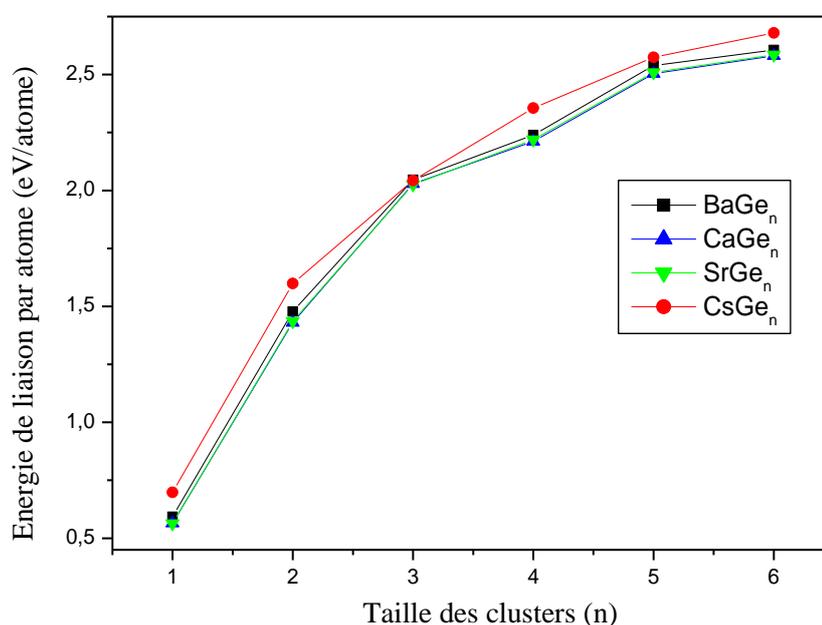
Pour le dopage au césium, la valeur la plus élevée de l'énergie de liaison par atome est  $2,945$  eV obtenue pour le cluster  $CsGe_{10}$  (structure la plus stable). Cette valeur est très proche de celle enregistrée dans le cas du cluster de germanium pur de même taille  $Ge_{11}$  dont la valeur est  $2,959$  eV. Cependant,  $CsGe_{10}$  présente la valeur du gap HOMO-LUMO la plus faible pour les tailles de cluster dopé supérieures à 4 atomes, elle n'est que de  $0,48$  eV. Ce cluster se

distingue encore par les plus grandes valeurs des potentiels  $VIP$  et  $VEA$  qui sont respectivement 166,245 eV et 159,829 eV obtenues pour les clusters dopés au césium.

La valeur du gap HOMO-LUMO la plus élevée est 1,13 eV obtenue pour le cluster  $CsGe_6$  avec une structure de symétrie  $C_{2v}$ . par contre, la dureté chimique la plus élevée est obtenue pour  $CsGe_{12}$  correspondant à 8,449 eV. Nous remarquons aussi, que la plus grande valeur du potentiel  $AIP$  qui vaut 6,275 eV est obtenue pour le cluster  $CsGe_5$  de symétrie  $C_s$ . Enfin, les moments magnétiques les plus faibles sont obtenus pour les clusters  $CsGe_7$  et  $CsGe_{11}$  dont les valeurs sont respectivement  $0,998 \mu_B$  et  $0,996 \mu_B$ .

#### V-4-2. Propriétés électroniques

L'énergie de liaison par atome  $E_{b/atom}$  (binding energy per atom) est un paramètre caractéristique de la stabilité relative des clusters. En utilisant les deux formules (IV-3) et (IV-4) énoncées au chapitre précédent, nous avons d'abord fait une étude comparative de la stabilité des clusters selon les différents dopants proposés. Nous avons représenté sur la figure (V-3) cette énergie de liaison proportionnellement à la taille des clusters allons de 2 à 7 atomes pour chacun des quatre dopants Ca, Sr, Cs et Ba.



**Fig. (V-3):** Energie de liaison par atome en fonction de la taille des clusters  $MGe_n$  pour ( $M = Ca, Sr, Cs$  et  $Ba$ ) ( $1 \leq n \leq 6$ )

On constate que la stabilité des clusters augmente progressivement avec leur taille à cause de leurs structures de plus en plus compactes. Ceci est confirmé par l'évolution de l'énergie de liaison pour les différents dopants étudiés. Cependant, la courbe d'énergie de liaison correspondant au dopage au césium se distingue parfaitement en étant au dessus des

autres, indiquant une stabilité meilleure. Cela nous a incité à se focaliser sur se dopage dans notre étude des propriétés électroniques et magnétiques des clusters de germanium purs et dopés. Nous avons élargie celle-ci pour des clusters de taille allant de 2 à 13 atomes. Nous avons récapitulé les différents résultats correspondants aux clusters purs de germanium et ceux dopés au césium les plus stables dans les deux tableaux (V-1) et (V-2) respectivement.

**Tableau (V-1):** Energie de liaison par atome  $E_b$  (eV/atom), gap HOMO-LUMO  $\Delta E$  (eV), deuxième différence en énergie  $\Delta_2 E$  (eV), Potentiel d'ionisation vertical ( $VIP$ ) (eV), Affinité électronique verticale ( $VEA$ ) (eV) et dureté chimique  $\eta$  (eV) pour les clusters purs les plus stables  $Ge_{n+1}$  ( $1 \leq n \leq 12$ ).

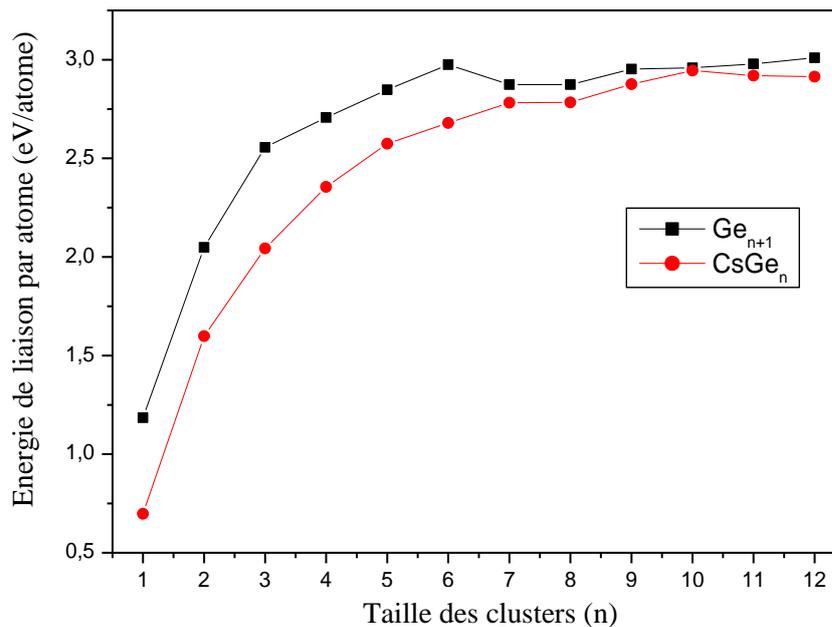
$size(n)$	Group	$E_b$ (eV/atom)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta_2 E$ (eV)	$VIP$ (eV)	$VEA$ (eV)	$\eta$ (eV)
<b>1</b>	$D_{\infty h}$	1,185	2,309	/	7,844	1,900	5,944
<b>2</b>	$D_{\infty h}$	2,049	1,267	0,304	7,789	1,427	6,362
<b>3</b>	$D_{2h}$	2,556	1,179	-0,769	7,855	1,558	6,298
<b>4</b>	$D_{3h}$	2,707	2,068	0,242	8,069	1,200	6,869
<b>5</b>	$C_s$	2,848	1,957	0,180	7,828	1,251	6,577
<b>6</b>	$D_{5h}$	2,975	1,836	-1,560	7,939	1,700	6,239
<b>7</b>	$D_{2h}$	2,874	0,475	0,694	8,567	0,791	7,776
<b>8</b>	$C_{4v}$	2,874	1,360	0,801	7,258	1,915	5,343
<b>9</b>	$C_1$	2,953	1,297	-0,655	7,013	1,851	5,162
<b>10</b>	$C_{2v}$	2,959	0,861	0,190	6,923	2,339	4,584
<b>11</b>	$C_{2v}$	2,979	0,442	0,176	6,689	2,517	4,171
<b>12</b>	$C_1$	3,010	1,127	/	6,906	2,299	4,607

**Tableau (V-2):** Energie de liaison par atome  $E_b$  (eV/atom), gap HOMO-LUMO  $\Delta E$  (eV), deuxième différence en énergie  $\Delta_2 E$  (eV), Potentiel d'ionisation vertical ( $VIP$ ) (eV), Affinité électronique verticale ( $VEA$ ) (eV) et dureté chimique  $\eta$  (eV) pour les clusters dopés les plus stables  $CsGe_n$  ( $1 \leq n \leq 12$ ).

$size(n)$	Group	$E_b$ (eV/atom)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta_2 E$ (eV)	$VIP$ (eV)	$VEA$ (eV)	$\eta$ (eV)
<b>1</b>	$C_{\infty v}$	0,697	0,658	/	8,659	4,186	4,472
<b>2</b>	$C_{2v}$	1,598	0,229	0,456	13,185	7,219	5,965
<b>3</b>	$C_{2v}$	2,043	0,486	0,132	9,036	2,054	6,981
<b>4</b>	$C_{2v}$	2,355	0,981	0,093	14,624	7,027	7,596
<b>5</b>	$C_s$	2,574	0,986	0,113	26,571	19,150	7,420
<b>6</b>	$C_{2v}$	2,679	1,130	0,002	32,890	26,558	6,331
<b>7</b>	$C_s$	2,781	0,951	0,101	33,334	25,039	8,294
<b>8</b>	$C_1$	2,783	0,635	-0,091	32,725	25,054	7,671
<b>9</b>	$C_s$	2,876	0,588	0,023	135,173	128,432	6,741
<b>10</b>	$C_s$	2,945	0,480	0,095	166,245	159,829	6,415
<b>11</b>	$C_s$	2,919	0,594	-0,020	30,715	23,325	7,389
<b>12</b>	$C_1$	2,914	0,748	/	44,468	36,019	8,449

L'évolution de l'énergie de liaison par atome selon la taille des clusters purs et dopés est représentée sur la figure (V-4). On constate à nouveau la proportionnalité entre l'énergie

de liaison et la taille des clusters, aussi bien dans le cas des clusters purs et dopés signifiant que la stabilité des clusters est amplifiée lorsque leur taille augmente. On observe néanmoins que le césium provoque une légère réduction de la stabilité des clusters comparé aux purs contrairement aux effets du dopage par le niobium et le tantale ainsi que le palladium et le platine constatés suite aux travaux de *C. Siouani, M. Lasmi, S. Mahtout et F. Rabilloud* [24, 25]. On remarque aussi que le dopage au césium n'affecte pratiquement plus la stabilité des clusters purs à partir de la taille  $n = 7$  ou on retrouve des valeurs d'énergie de liaison très proches mais légèrement plus faible pour les clusters dopés  $CsGe_n$ .

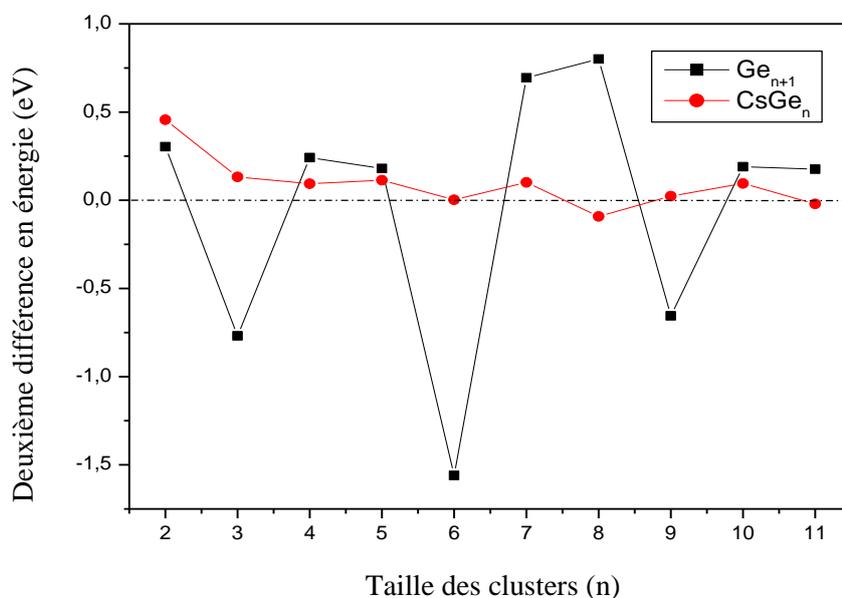


**Fig. (V-4):** Energie de liaison par atome en fonction de la taille des clusters  $Ge_{n+1}$  et  $CsGe_n$  ( $1 \leq n \leq 12$ ).

**La deuxième différence en énergie  $\Delta_2 E$**  donnée par la formule (IV-5) reflète la stabilité des clusters relativement aux tailles voisines. Une large valeur positive correspond à une grande stabilité du cluster par rapport à ceux avec un atome en plus ou en moins. On représente sur la figure (V-5) l'évolution de  $\Delta_2 E$  en fonction de la taille des clusters purs  $Ge_{n+1}$  et dopés  $CsGe_n$  pour un nombre d'atomes allant de 2 à 13.

On observe une courbe en dents de scie pour les clusters de germanium purs. La figure montre des pics négatifs pour les clusters purs  $Ge_{n+1}$  pour les tailles  $n = 3, 6$  et  $9$  correspondants à des clusters moins stables que leurs voisins. Par contre, les clusters  $Ge_8$  et  $Ge_9$  présentent une stabilité accrue relativement aux autres. La valeur la plus élevée de  $\Delta_2 E$  correspond à  $Ge_9$  présentant une structure de symétrie  $C_{4v}$  qu'on ne retrouve pour aucun autre cluster de notre étude.

Dans le cas des clusters dopés, la courbe est plus lisse et pratiquement horizontale correspondant à des clusters relativement stables les uns par rapport aux autres. Le fait de rajouter un atome ou le soustraire à un cluster n'alter pas significativement la stabilité des structures. Les seules valeurs négatives de  $\Delta_2 E$  sont obtenues pour  $CsGe_8$  et  $CsGe_{11}$ . Cependant, nous ne pouvons dire que ces deux derniers clusters sont peu stables vu que les valeurs de  $\Delta_2 E$  sont assez faibles (- 0,091 eV et -0,020 eV respectivement).

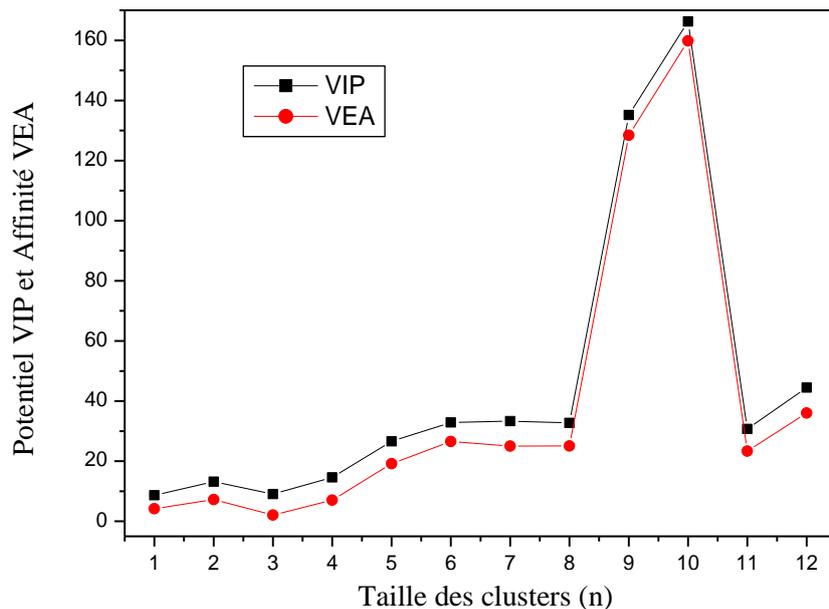


**Fig. (V-5):** Deuxième différence en énergie en fonction de la taille des clusters  $Ge_{n+1}$  et  $CsGe_n$  ( $1 \leq n \leq 12$ ).

La réactivité ou stabilité des clusters est déterminée par le **potentiel d'ionisation vertical VIP** (*Vertical Ionisation Potentiel*) et l'**affinité électronique verticale VEA** (*Vertical Electronic Affinity*) reflétant leur aptitude à perdre ou acquérir des électrons. Des valeurs importantes de ces potentiels indiquent une inertie chimique des clusters. Les potentiels *VIP* et *VEA* sont calculés en utilisant les deux formules (IV-6) et (IV-7) donnés au chapitre précédent. Les valeurs obtenues pour les clusters les plus stables  $CsGe_n$  données dans le tableau (V-2) sont représentées dans la figure (V-6).

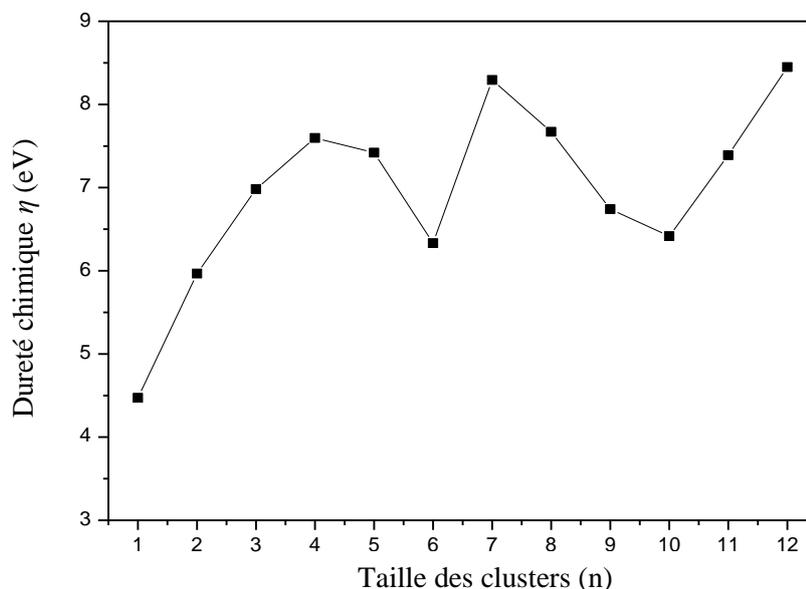
Une légère tendance croissante est observée à la fois pour les deux potentiels proportionnellement à la taille des clusters. Plus le cluster est grand, moins il a tendance à s'ioniser. Néanmoins, les valeurs du potentiel *VIP* sont toujours supérieures à celle de *VEA* indiquant que les clusters sont plus susceptibles d'acquérir un électron plutôt que de le perdre. On observe un pic des potentiels pour les deux clusters  $CsGe_9$  et  $CsGe_{10}$  avec les valeurs les plus élevées pour  $n = 10$ , soient  $VIP = 166,245$  eV et  $VEA = 159,829$  eV. Rappelons que ce dernier cluster possède l'énergie de liaison par atome la plus élevée  $E_{b/atom} = 2,945$  eV.

Le cluster  $CsGe_3$  présente quant à lui, les potentiels les plus faibles avec une valeur  $VEA$  de 2,054 eV correspondant à un caractère quasi-métallique prononcé.



**Fig. (V-6):** Potentiel d'ionisation vertical ( $VIP$ ) et Affinité électronique verticale ( $VEA$ ) en fonction de la taille des clusters  $CsGe_n$  ( $1 \leq n \leq 12$ ).

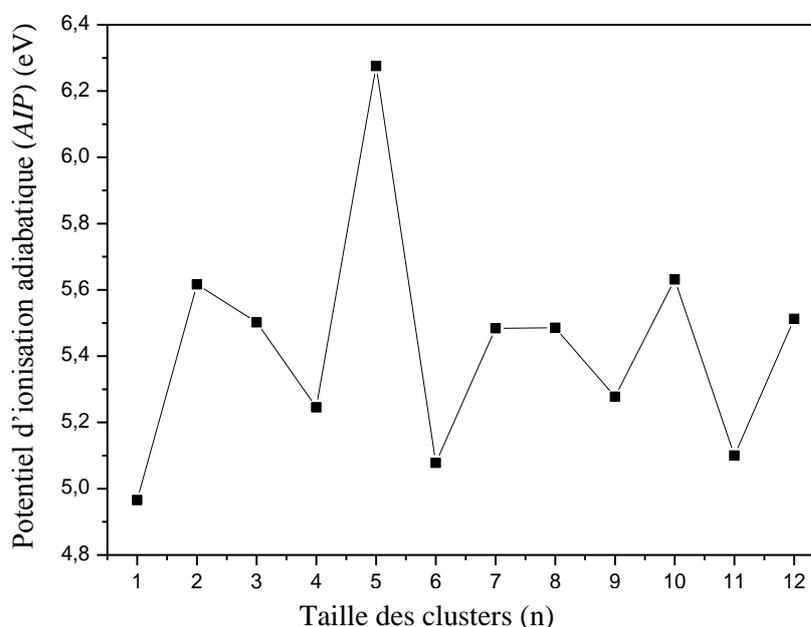
**La dureté chimique  $\eta$**  correspondant à la différence entre les potentiels  $VIP$  et  $VEA$  (formule (IV-8)) est un paramètre qui permet aussi de caractériser la stabilité relative des clusters. Une grande valeur de  $\eta$  indique qu'un cluster est très peu réactif.



**Fig. (V-7):** Dureté chimique  $\eta$  en fonction de la taille des clusters  $CsGe_n$  ( $1 \leq n \leq 12$ ).

La figure (V-7) montre une tendance croissante de la dureté chimique  $\eta$  en fonction de la taille des clusters avec toute fois un caractère oscillatoire à partir de la taille  $n = 5$ . Les clusters  $CsGe_7$  et  $CsGe_{12}$  présentent les plus grandes valeurs de dureté chimique  $\eta$  correspondant à 8,294 eV et 8,449 eV respectivement ce qui reflète leur grande inertie chimique. Ils sont plus stables et moins réactifs que les autres clusters voisins. La courbe présente deux minimums pour les tailles  $n = 6$  et  $10$  avec des valeurs de 6,331 eV et 6,415 eV qui restent cependant assez élevée.

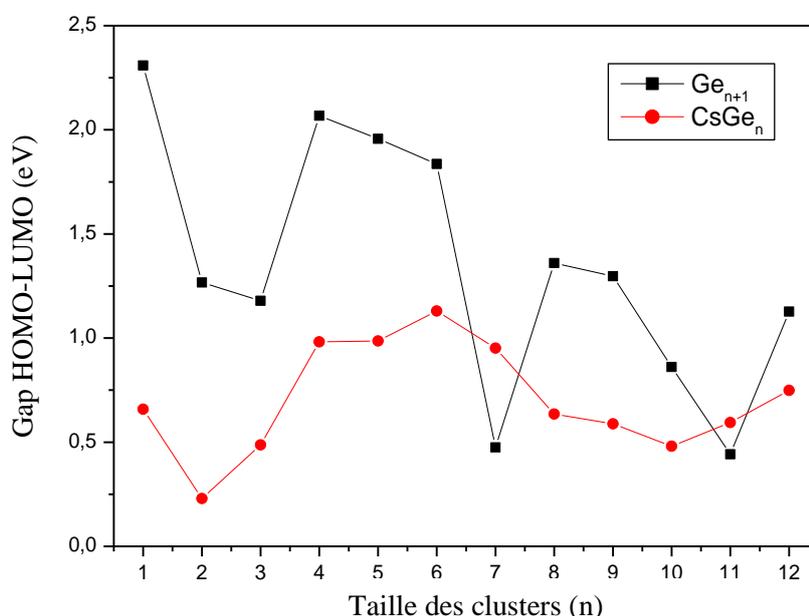
Le **potentiel d'ionisation adiabatique AIP** (*Adiabatic Ionisation Potentiel*) est obtenu en calculant la différence entre les énergies totales des clusters entre leurs états cationique optimisés et neutre. Ce potentiel est donc calculé en utilisant la formule (IV-6) mais les clusters  $CsGe^+$  subissent à postériori une optimisation géométrique par dynamique moléculaire. Ces cations ne possèdent plus forcément la même structure géométrique que les clusters neutres de même taille. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (V-8). La courbe du potentiel AIP montre un faible caractère oscillatoire. Un pic est obtenu pour  $CsGe_5$  avec la plus grande valeur 6,275 eV. De ce fait, les valeurs du potentiel AIP sont toutes plus faibles comparés à celles du potentiel VIP. Les valeurs les plus faibles correspondent aux clusters  $CsGe$ ,  $CsGe_6$  et  $CsGe_{11}$  soient 4,965 eV, 5,078 eV et 5,1 eV respectivement.



**Fig. (V-8):** Potentiel d'ionisation adiabatique (AIP) en fonction de la taille des clusters  $CsGe_n$  ( $1 \leq n \leq 12$ ).

Le gap HOMO-LUMO détermine la réactivité chimique des clusters ainsi que leur habilité à participer à des réactions chimiques. Une grande valeur du gap HOMO-LUMO correspond à une grande stabilité. Les clusters avec de faibles valeurs de gap HOMO-LUMO peuvent interagir plus facilement et sont chimiquement plus réactifs.

L'évolution du gap HOMO-LUMO correspondant aux clusters purs et dopés proportionnellement à leurs tailles est représentée sur la figure (V-9). Dans le cas des clusters purs, une tendance décroissante des valeurs du gap relativement à la taille des clusters est visible. Les gaps les plus faibles sont obtenus pour  $Ge_8$  et  $Ge_{12}$  de valeurs 0,475 eV et 0,442 eV indiquant leur tendance vers un comportement métallique. En s'appuyant sur les valeurs de  $\Delta_2E$  illustrées sur la figure (V-5), ces deux derniers clusters possèdent une grande stabilité confirmée par les valeurs positives les plus élevées de  $\Delta_2E$ .



**Fig. (V-9):** Gap HOMO-LUMO en fonction de la taille des clusters  $Ge_{n+1}$  et  $CsGe_n$  ( $1 \leq n \leq 12$ ).

Cependant, pour les clusters dopés  $CsGe_n$ , la substitution par un atome de césium affecte les gaps HOMO-LUMO qui sont considérablement réduits comparativement aux valeurs correspondants aux clusters purs de même taille en accord avec les observations de *Chang-Geng Luo* et al [23] sur des clusters de silicium. Le comportement quasi-métallique des clusters  $CsGe_n$  prédomine après substitution par un atome de césium qui est après tout un métal alcalin. La valeur la plus grande du gap HOMO-LUMO est obtenue pour le cluster  $CsGe_6$  qui est de 1,13 eV.

### V-4-3. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique de spin est défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires (spin up) diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires (spin down). Comme nous l'avant signalé au chapitre précédent, les clusters de semi-conducteurs dopés aux métaux ont un moment magnétique localisé au niveau du site atomique du métal car le germanium pur est un composé non magnétique.

Les valeurs calculées du moment magnétique des clusters dopés sont récapitulées dans le tableau (V-2), elles sont comprises entre  $3 \mu_B$  et  $0,996 \mu_B$ . La plus grande valeur ( $3 \mu_B$ ) est obtenue pour  $n = 1$  soit  $CsGe$  correspondant au moment magnétique total de l'atome de césium de valeur  $1 \mu_B$  additionné à celui de l'atome de germanium de valeur  $2 \mu_B$ . Ceci est probablement causé par la configuration électronique de l'atome de césium qui présente un seul électron sur la dernière couche  $s$ , lui procurant une susceptibilité magnétique faible mais positive ( $5,1 \cdot 10^{-5}$ ) d'où le paramagnétisme de ce matériau.

Nous constatons que pour toutes les autres tailles ( $n > 1$ ), le moment magnétique de l'atome de césium est prépondérant. Les clusters  $CsGe_n$  présentent donc un moment magnétique de valeur proche de  $1 \mu_B$ . La diminution générale du moment magnétique lors de la croissance des clusters de germanium dopés peut s'expliquer par l'effet d'hybridation entre l'électron  $s$  du césium et les électrons des couches  $p$  du germanium.

Les valeurs les plus faibles du moment magnétique  $0,996 \mu_B$  et  $0,998 \mu_B$  sont obtenue pour les clusters  $CsGe_7$  et  $CsGe_{11}$  respectivement. Ce qui est probablement relié au fait que les deux clusters à l'état pur de même taille  $Ge_8$  et  $Ge_{12}$  possèdent les gaps HOMO-LUMO les plus faibles illustré sur la figure (V-9).

## V-5. Conclusion

Dans cette deuxième partie de notre thèse, nous nous sommes consacrés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de germanium dopés aux alcalin et alcalino-terreux  $MGe_n$  avec  $M = Ca, Sr, Cs$  et  $Ba$  pour des tailles allant de 2 à 13 atomes. Les calculs *ab-initio* s'appuient sur la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code de calcul SIESTA.

Autant pour les clusters purs  $Ge_{n+1}$  que dopés  $MGe_n$ , on constate clairement que leurs formes sont de plus en plus compactes et tendent à devenir sphériques lorsque la taille passe de 5 à 13 atomes. Néanmoins, la petite taille des clusters ne permettent pas aux structures d'adopter des atomes au centre de la cage sphérique (atomes de cœur). Les structures les plus stables adoptent généralement les symétries  $C_s$  et  $C_{2v}$ .

Cependant, en comparant les énergies de liaison avant et après dopage, on remarque que la substitution par un atome alcalino-terreux réduit de façon significative la stabilité des clusters de germanium purs, sauf dans le cas du dopage au césium à partir de la taille  $n = 7$ . Cette altération de la stabilité après dopage ne peut s'expliquer par la différence de taille entre les atomes. Néanmoins, on doit remarquer que les clusters purs adoptent des structures de symétrie complètement différente et plus élevée. Le cluster  $Ge_5$  présente une structure de symétrie  $D_{3h}$  alors que  $Ge_7$  adopte une structure de symétrie  $D_{5h}$ . Les clusters de germanium purs sont donc plus compact en adoptant des structures qui présentent plus de symétries, d'où une meilleure stabilité.

La deuxième différence en énergie  $\Delta_2 E$  nous a permis de comparer la stabilité des clusters relativement aux tailles voisines. On constate pour les clusters purs  $Ge_4$ ,  $Ge_7$  et  $Ge_{10}$  sont moins stables que leurs voisins. Par contre, les clusters  $Ge_8$  et  $Ge_9$  présentent une stabilité accrue relativement aux autres. La valeur la plus élevée de  $\Delta_2 E$  correspond à  $Ge_9$  présentant une structure de symétrie  $C_{4v}$  qu'on ne retrouve pour aucun autre cluster de notre étude. Dans le cas des clusters dopés, Le fait de rajouter un atome ou le soustraire à un cluster n'alter pas significativement la stabilité des structures.

Une légère tendance croissante est observée à la fois pour les deux potentiels *VIP* et *VEA* proportionnellement à la taille des clusters. Plus le cluster est grand, moins il a tendance à s'ioniser. Néanmoins, les valeurs du potentiel *VIP* sont toujours supérieures à celle de *VEA* indiquant que les clusters sont plus susceptibles d'acquérir un électron plutôt que de le perdre. De plus, Les clusters  $CsGe_7$  et  $CsGe_{12}$  présentent les plus grandes valeurs de dureté chimique

$\eta$  correspondant à 8,294 eV et 8,449 eV respectivement ce qui reflète leur grande inertie chimique. Ils sont plus stables et moins réactifs que les autres clusters voisins. La courbe du potentiel *AIP* montre un faible caractère oscillatoire. Les valeurs du potentiel *AIP* sont toutes plus faibles comparés à celles du potentiel *VIP*. Les valeurs les plus faibles correspondent aux clusters  $CsGe$ ,  $CsGe_6$  et  $CsGe_{11}$  soient 4,965 eV, 5,078 eV et 5,1 eV respectivement.

Dans le cas des clusters purs, une tendance décroissante des valeurs du gap HOMO-LUMO relativement à la taille des clusters est visible. Les gaps les plus faibles sont obtenus pour  $Ge_8$  et  $Ge_{12}$  de valeurs 0,475 eV et 0,442 eV indiquant leur tendance vers un comportement métallique. Cependant, pour les clusters dopés  $CsGe_n$ , la substitution par un atome de césium affecte les gaps HOMO-LUMO qui sont considérablement réduits. Le comportement quasi-métallique des clusters  $CsGe_n$  prédomine après substitution par un atome de césium qui est après tout un métal alcalin. La valeur la plus grande du gap HOMO-LUMO est obtenue pour le cluster  $CsGe_6$  qui est de 1,13 eV.

Les valeurs calculées du moment magnétique des clusters dopés sont comprises entre  $3 \mu_B$  et  $0,996 \mu_B$ . La plus grande valeur ( $3 \mu_B$ ) est obtenue pour  $CsGe$  correspondant au moment magnétique total de l'atome de césium additionné à celui de l'atome de germanium. Nous constatons que pour toutes les autres tailles ( $n > 1$ ), seul le moment magnétique de l'atome de césium est prépondérant. Les clusters  $CsGe_n$  présentent donc un moment magnétique de valeur proche de  $1 \mu_B$ . Les valeurs les plus faibles du moment magnétique  $0,996 \mu_B$  et  $0,998 \mu_B$  sont obtenue pour les clusters  $CsGe_7$  et  $CsGe_{11}$  respectivement. Ce qui est probablement relié au fait que les deux clusters à l'état pur de même taille  $Ge_8$  et  $Ge_{12}$  possèdent les gaps HOMO-LUMO les plus faibles.

**Références :**

- [1] *P.N. Samanta, K.K. Das*, Comput. Theor. Chem. **980**, 23 (2012).
- [2] *Ju.-Guang. Han*, Chem. Phys. Lett. **324**, 143 (2000)
- [3] *L.Z. Zhao, W.C. Lu, W. Qin. QJ. Zang, C.Z. Wang, K.M. Ho*, Chem. Phys. Lett. **455**, 225 (2008)
- [4] *J.G. Han, P.F. Zhang, Q.X. Li, H. Gao, G.Y. Cao, L.S. Sheng, Y.W. Zhang*, J. Mol. Struct. (Theochem) **624**, 257 (2003)
- [5] *Shijie. Ma, Guanghou. Wang*, J. Mol. Struct. (Theochem) **767**, 75 (2006)
- [6] *N. Kapila, I. Car, V.K. Jindal, H. Sharma*, J. Magn. Mater. **324**, 2885 (2012)
- [7] *F.S. Liang, B.X. Li*, Phys. Lett. A **328**, 407 (2004)
- [8] *E.M.S. Hernandez, P.G. Alvarado-Leyva*, Physica E **42**, 17 (2009)
- [9] *X. Li, K. Su, X. Yang, L Song. L. Yang*, Comput. Theor. Chem. **1010**, 32 (2013)
- [10] *S. Shi, Y. Liu, C. Zhang, B. Deng, G. Jiang*, Comput. Theor. Chem. **1054**, 8 (2015)
- [11] *N. Kapila, V.K. Jindal, H. Sharma*, Phys. B **406**, 4612 (2011)
- [12] *J. Wang, J.G. Han*, J. Phys. Chem. A **110** (46) 12670 (2006)
- [13] *W.J. Zhao, Y.X. Wang*, J. Mol. Struct. (Theochem) **901**, 18 (2009)
- [14] *W.J. Zhao, Y.X. Wang*, Chem. Phys. **352**, 291 (2008)
- [15] *S. Katircioglu*, J. Mol. Struct. (Theochem) **629**, 295 (2003)
- [16] *D. Xenides, P. Karamanis, C. Pouchan*, Chem. Phys. Lett. **498**, 134 (2010)
- [17] *F.C. Ju, C. LiLi*, Comput. Theor. Chers. **1042**, 57 (2014)
- [18] *C. Tang, M. Liu, W. Zhu, K. Deng*, Comput. Theor. Chem. **969**, 56 (2011)
- [19] *J. Lu, S. Nagase*, Chem. Phys. Lett. **372**, 394 (2003)
- [20] *T.B. Tai. M.T. Nguyen*, Chem. Phys. Lett. **492**, 290 (2010)
- [21] *J. Wang, J.G. Han*, Chem. Phys. **342**, 253 (2007)
- [22] *V. Kumar*, Eur. Phys. J. D **24**, 227–232 (2003)
- [23] *Chang-Geng Luo, Hua-Long Jiang, Gen-Quan Li, Shuai Zhang & Cheng Lu*, Structural Chemistry **27**, 457–465 (2016)
- [24] *C. Siouani, S. Mahtout et F. Rabilloud*, Journal of Molecular Modeling **25**, 113 (2019)
- [25] *M. Lasmi, S. Mahtout et F. Rabilloud*, Computational and Theoretical Chemistry **1181**, 112830 (2020)

## Chapitre 6

# Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de nickel dopés au cuivre $\text{CuNi}_n$ ( $1 \leq n \leq 14$ ).

### Sommaire

---

VI-1. Introduction	106
VI-2. État de l'art : Clusters de nickel purs et dopés	106
VI-3. Méthode de calcul	107
VI-4. Résultats des calculs et discussions	
VI-4-1. Propriétés structurales	108
VI-4-2. Propriétés électroniques	112
VI-4-3. Propriétés magnétiques	118
VI-5. Conclusion	120
Références du chapitre VI	121

---

## VI-1. Introduction

La dernière partie de notre thèse a été consacrée à l'étude des clusters bimétalliques en choisissant les deux métaux de transition cuivre et nickel pour leur vaste domaine d'application particulièrement en électronique et informatique. Leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques ont été analysées en s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code SIESTA tout comme pour les clusters de germanium dopés lors des précédents chapitres. Une étude comparative des clusters purs de nickel et dopés au cuivre a été menée sur les structures de plus basse énergie ainsi que leur stabilité physico-chimique pour des tailles de clusters comprise entre 2 et 15 atomes.

## VI-2. État de l'art : Clusters de nickel purs et dopés

Un intérêt croissant a été porté récemment sur les clusters mixtes, *W. Song* et al. [1] a étudié les propriétés des clusters de nickel pure  $\text{Ni}_n$  ( $n \leq 30$ ) en utilisant des calculs basés sur la DFT-PBE. Ils ont montré que les clusters  $\text{Ni}_{6,13}$  présentent une stabilité remarquable ainsi qu'un très faible moment magnétique. Par contre, ce sont les ions  $\text{Ni}_{4,13}^+$  et  $\text{Ni}_{23}^-$  qui sont les plus stables. Une optimisation structurale des clusters  $\text{Ni}_n$  avec  $n \leq 55$  en utilisant la dynamique moléculaire a été faite par *Lathiotakis* et al [21] afin d'obtenir les structures les plus stables, ils ont montré que les structures en icosaèdre sont plus stables que les structures cubiques faces centrées CFC.

Les propriétés magnétiques des petits clusters de nickel purs ont été étudiées par *Andriotis* et al [34] en utilisant une dynamique moléculaire avec la théorie des liaisons fortes (tight binding molecular dynamics), ils ont remarqué que pour les tailles allant de 3 à 7 atomes, il y a à peine un changement de la configuration géométrique résultant d'une excitation magnétique. L'ordre et les symétries restent aussi en grande partie inchangés. Par contre, des calculs tous électrons avec les approximations LDA et GGA faits par *M. Castro* et al [7], ont montré le rôle important des électrons des couches 4s, 3d sur les propriétés des clusters purs de nickel. Ils ont remarqué qu'avec l'évolution de la taille des clusters, les distances interatomiques et le nombre de coordination augmentaient aussi conduisant donc à une augmentation du moment magnétique.

Les effets du dopage par des métaux de transition sur des clusters métalliques ont été étudiés par *Ricardo-Chavez* et al. [14]. Ils ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des clusters  $\text{NiCu}_n$  de petite taille avec la DFT. Leur étude montre que l'atome dopant tel que Ni garde ces propriétés magnétiques lorsqu'il est inséré dans des clusters  $\text{Cu}_n$  même dans le

cas ou la structure de plus basse énergie présente une polarisation de spin quasi-nulle. Les propriétés électroniques des clusters  $\text{NiCu}_n$  ont aussi fait l'objet d'études avec des calculs *ab-initio* pour les tailles  $n = 1-12$  par *Han* [16]. Il a remarqué que dans les structures les plus stables, l'atome Ni préfère toujours le site qui présente un nombre de coordination le plus élevé, cet atome se retrouve donc au centre des clusters lorsque leurs tailles augmente. De plus, la présence du dopant Ni dans les clusters influence considérablement leurs propriétés électroniques et magnétiques quoique leur moment magnétique est toujours situé au niveau de l'atome Ni. D'autre part, *Nakazawa* et al. [18] ont spécifié que pour des clusters mixtes Fe-Ni, les atomes de nickel préfèrent plutôt éviter de former des liaisons avec les atomes de fer les incitant à rester à la surface des clusters.

### VI-3. Méthode de calcul

L'étude des clusters de nickel purs et dopés a été faite avec le code SIESTA qui repose sur les pseudopotentiels à norme conservée établies par *Troullier-Martins* en utilisant des orbitales atomiques numérisées comme base de développement. Nous avons gardé quasiment les mêmes critères qu'auparavant ou l'énergie d'échange-corrélation été évaluée avec l'approximation GGA développée par *Perdew, Burke et Ernzerhof* (PBE).

On a utilisé des bases polarisées double zeta (DZP) à la fois pour les atomes de nickel et de cuivre. Pour les calculs du champ self-consistant, le critère de convergence est encore fixé à  $10^{-4}$  u.a. sur l'énergie totale ainsi que sur la densité électronique. Afin d'éviter toute interaction entre le cluster et ses images virtuelles dans SIESTA, une super cellule dont la taille est fixée à  $30 \text{ \AA}$  à été choisie en gardant le volume du système constant. Pour la zone de Brillouin, l'approximation du point ( $\Gamma$ )  $k = 0$  est choisie. La valeur utilisée pour l'énergie de coupure MeshCutoff est 150 Ry alors que la PAO EnergyShift est de 50 meV. L'optimisation géométrique (relaxation structurale) par dynamique moléculaire suivant l'algorithme du gradient conjugué (GC) établi par *Hellmann Feynman* se fait jusqu'à ce que les forces résiduelles soient inférieures à  $0,04 \text{ eV/\AA}$ .

Nous avons commencé par optimiser différentes structures de clusters purs de nickel  $\text{Ni}_{n+1}$  dont les tailles varient de 2 à 15 atomes. Les structures les plus stables ainsi obtenues sont par la suite dopées par substitution avec un atome de cuivre en choisissant plusieurs sites possibles. Les nouveaux clusters dopés  $\text{CuNi}_n$  ainsi obtenus sont aussi optimisés par dynamique moléculaire.

Pour vérifier la fiabilité de nos calculs sur les clusters  $\text{CuNi}_n$ , nous avons comparé nos résultats obtenus pour les clusters  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Ni}_2$  et  $\text{CuNi}$  (dimmer) aux différents travaux théoriques et expérimentaux rapportés dans la bibliographie. Les résultats qui montrent de grandes similitudes sont reportés dans le tableau (VI-1) validant ainsi notre étude.

**Tableau (VI-1)** : longueur de liaison ( $R$ ), Potentiel d'ionisation vertical ( $VIP$ ) et moment magnétique ( $\mu$ ) pour les clusters  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Ni}_2$  et  $\text{CuNi}$  comparés avec les résultats théoriques et expérimentaux rapportés dans la bibliographie.

Clusters	Paramètres physiques	nos calculs	résultats théoriques	Expérimentaux
$\text{Cu}_2$	$R$ (Å)	2.28	2.26 (B3LYP) <sup>a,e</sup> , 2.27 <sup>b</sup> , 2.26 <sup>c</sup> (PBE), 2.22 <sup>k</sup> , 2.257 <sup>f</sup>	2.2193 <sup>d</sup> , 2.22 <sup>Cité dans la Réf e depuis Ref f,g+ Cité dans la Réf k depuis Ref l</sup>
	$VIP$ (eV)	7.96	8.36 <sup>b</sup> , 7.99 <sup>e</sup>	7.9004 <sup>Cité dans la Réf e depuis Ref f,g</sup>
	$\mu$ ( $\mu_B$ )	0	0 <sup>c</sup>	/
$\text{Ni}_2$	$R$ (Å)	2.31	2.11 <sup>c</sup> , 2.33 <sup>i</sup> , 2.10 <sup>m</sup> , 2.20 <sup>o,q</sup> , 2.13 <sup>p</sup> , 2.148 <sup>r</sup> , 2.38 <sup>v</sup>	2.24±0.04 <sup>Cité dans la Réf i</sup> 2:1545± 0.0004 Cité dans la Réf c depuis Ref n
	$\mu$ ( $\mu_B$ )	3.99	3.924 <sup>u</sup> , 2 <sup>m</sup>	/
$\text{CuNi}$	$R$ (Å)	2.30	2.21 <sup>h</sup> , 2.213 <sup>j</sup> , 2.263 <sup>r</sup>	2.233 et 2.235 <sup>Cité dans la Réf r depuis Ref s,t</sup>
	$\mu$ ( $\mu_B$ )	1.001	1 <sup>j</sup>	/

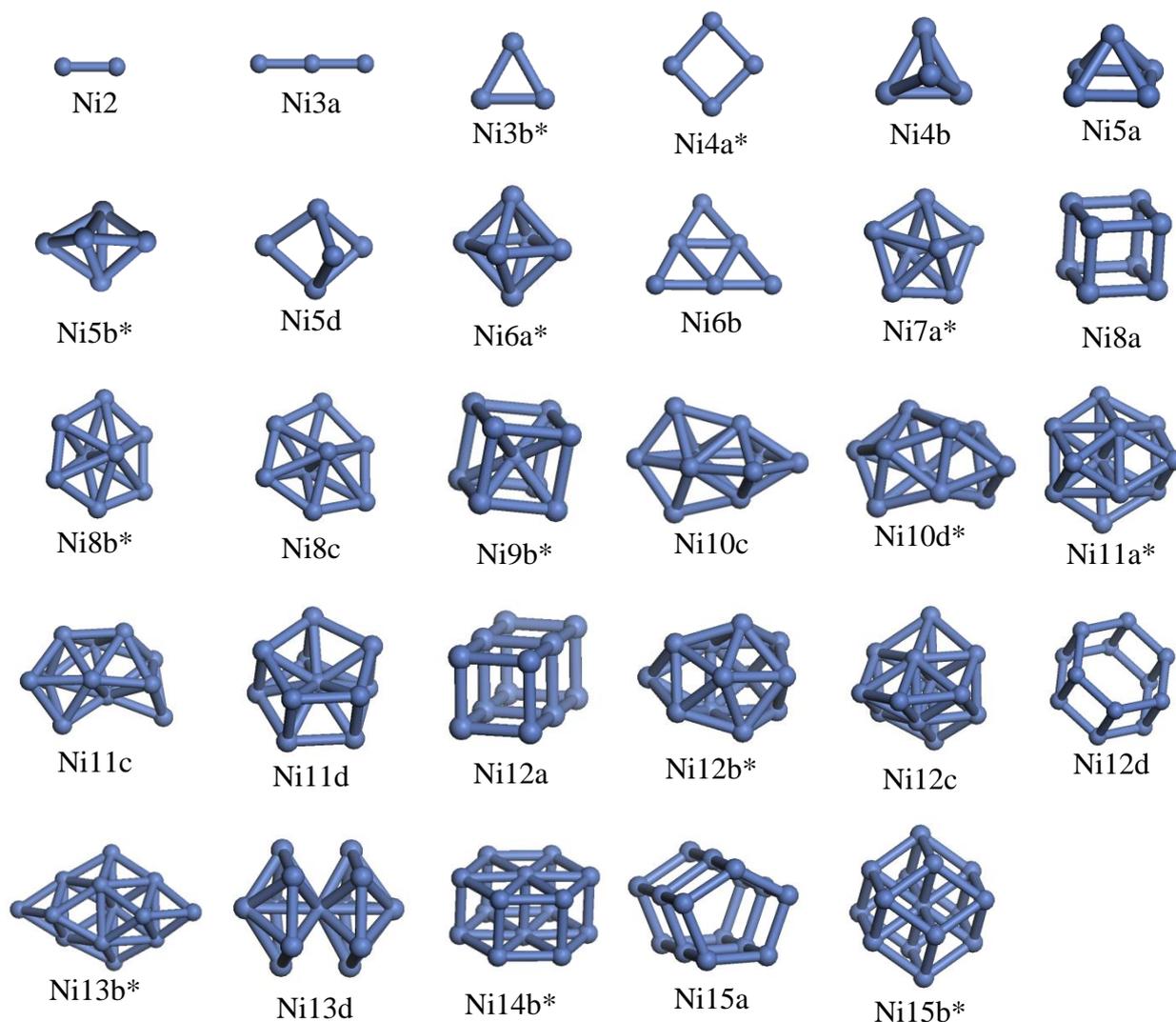
<sup>a</sup> Ref. [6]. <sup>b</sup> Ref. [3]. <sup>c</sup> Ref. [11]. <sup>d</sup> Ref. [37]. <sup>e</sup> Ref. [9]. <sup>f</sup> Ref. [38]. <sup>g</sup> Ref. [39]. <sup>h</sup> Ref. [14].  
<sup>i</sup> Ref. [40]. <sup>j</sup> Ref. [16]. <sup>k</sup> Ref. [41]. <sup>l</sup> Ref. [42]. <sup>m</sup> Ref. [7]. <sup>n</sup> Ref. [43]. <sup>o</sup> Ref. [44]. <sup>p</sup> Ref. [45].  
<sup>q</sup> Ref. [21]. <sup>r</sup> Ref. [46]. <sup>s</sup> Ref. [47]. <sup>t</sup> Ref. [48]. <sup>u</sup> Ref. [49]. <sup>v</sup> Ref. [18].

#### VI-4. Résultats des calculs et discussions

##### VI-4-1. Propriétés structurales

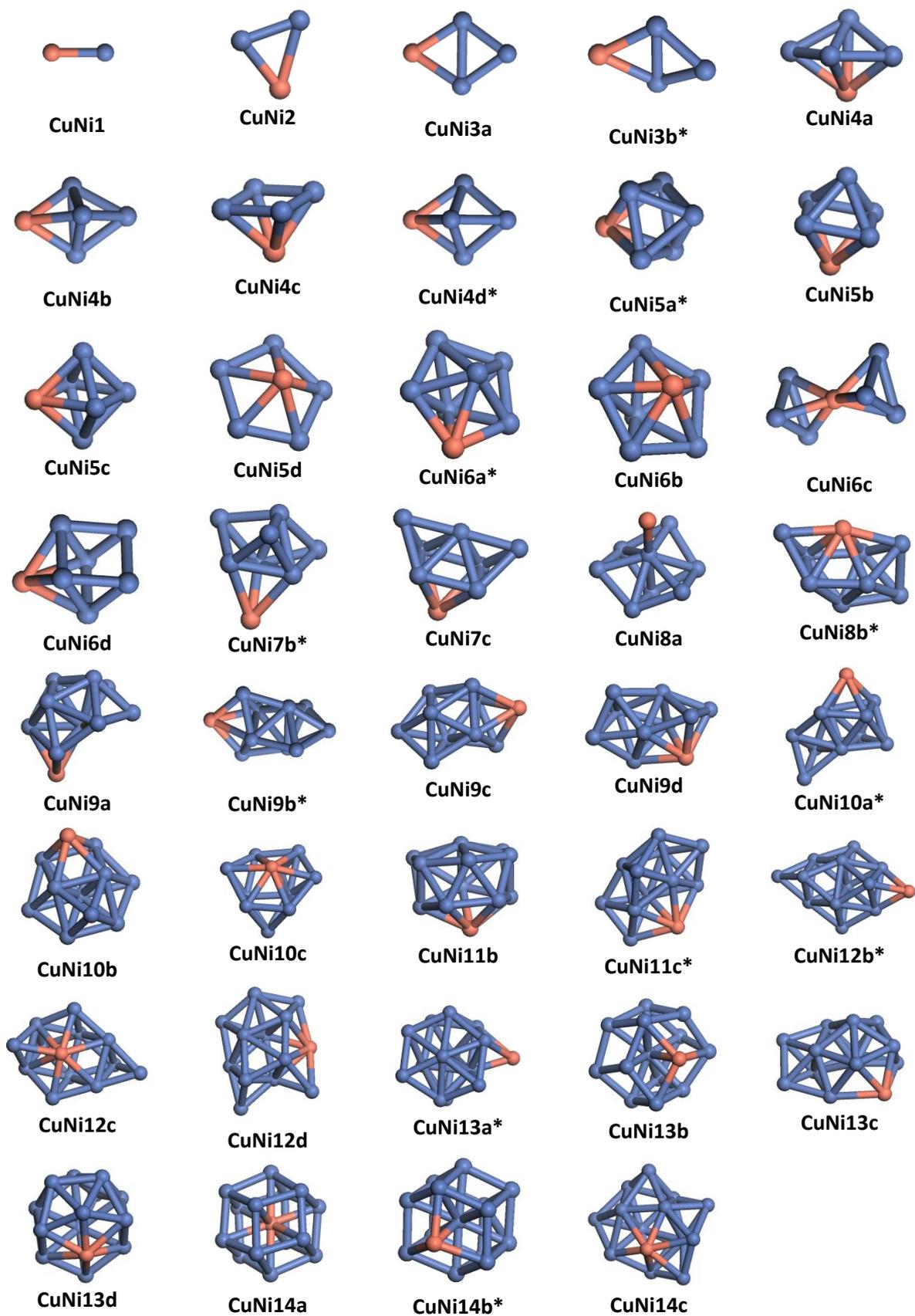
L'obtention des structures les plus stables compte parmi les difficultés majeures rencontrées en sciences des clusters. Dans notre cas et pour chaque taille de cluster, plusieurs géométries de départ ont été essayées, aussi bien pour les clusters purs  $\text{Ni}_{n+1}$  que ceux dopés au cuivre  $\text{CuNi}_n$  pour des tailles  $n = 1$  à 14 soit un nombre d'atomes total jusqu'à 15. Dans un souci de clarté, nous avons reporté sur la figure (VI-1) les structures les plus stables obtenues après relaxation (notées avec une \*) ainsi que certains isomères (un ou deux) obtenus dans le cas des clusters purs  $\text{Ni}_{n+1}$ . La figure (VI-2) représente les structures les plus stables et certains isomères dans le cas des clusters dopés  $\text{CuNi}_n$  ( $n=1-14$ ). Nous décrirons ci-dessous les structures les plus stables obtenues dans les deux cas.

Nous avons remarqué pour les clusters purs  $\text{Ni}_{n+1}$  que les structures les plus stables adoptent généralement des formes de plus en plus compactes au fur et à mesure que la taille des clusters augmente. Ceci est d'autant plus remarquable pour  $\text{Ni}_6$ ,  $\text{Ni}_8$ ,  $\text{Ni}_{11}$ ,  $\text{Ni}_{12}$ ,  $\text{Ni}_{13}$  et  $\text{Ni}_{15}$ . De plus, les clusters tendent vers des formes quasi-sphériques avec un ou plusieurs atomes situés au centre de la sphère comme on peut le remarquer pour les tailles 11, 12, 13 et 15 atomes.



**Fig (VI-1) :** Structures les plus stables et leurs isomères pour les clusters purs  $\text{Ni}_{n+1}$  ( $n = 1-14$ )

Dans le cas des clusters  $\text{CuNi}_n$ , la substitution d'un atome de nickel par un atome de cuivre (Cu est représenté en rouge dans la fig. (VI-2)) dans les structures pures  $\text{Ni}_{n+1}$  modifie significativement ces dernières pour aboutir à des nouvelles. Elles gardent néanmoins leur tendance à adopter des formes compactes quasi-sphériques comme on peut le constater pour les tailles allant de 11 à 15 atomes.



**Fig (VI-2) :** structures les plus stables et leurs isomères pour les clusters dopés  $\text{CuNi}_n$  ( $n = 1-14$ )

Cependant, nous avons remarqué que pour les structures dopées les plus stables, l'atome de cuivre est toujours situé sur la surface de la sphère sans jamais se retrouver au cœur de celle-ci. La taille de l'atome Cu légèrement plus grand que Ni est forcément la raison de cette ségrégation vers la surface. Afin de vérifier justement cette hypothèse, nous avons calculé la distance interatomique moyenne ( $a$ ) ainsi que le nombre de coordination moyen ( $N_c$ ) grâce aux deux formules énoncées au chapitre précédent (IV-1) et (IV-2). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (VI-2) ci-dessous.

**Tableau (VI-2):** longueur de liaison moyenne  $a$  (Å) et nombre de coordination moyen ( $N_c$ ) pour les clusters les plus stables purs  $\text{Ni}_{n+1}$  et dopés  $\text{CuNi}_n$ .

size (n)	$\text{Ni}_{n+1}$		$\text{CuNi}_n$			
	$a$ (Å)	$N_c$	$a$ (Å) Ni-Ni	$a$ (Å) Cu-Ni	$N_c$ (Ni)	$N_c$ (Cu)
1	2,311	1,000	/	2,300	/	1
2	2,289	2,000	2,226	2,496	1,000	2
3	2,493	2,500	2,388	2,425	2,000	2
4	2,393	3,600	2,453	2,498	3,000	3
5	2,406	4,000	2,380	2,504	3,200	4
6	2,439	4,571	2,434	2,551	4,000	4
7	2,457	4,750	2,428	2,501	4,286	3
8	2,443	4,444	2,441	2,561	4,000	6
9	2,458	5,200	2,439	2,540	4,889	4
10	2,448	5,273	2,502	2,546	5,100	4
11	2,434	5,000	2,454	2,557	5,273	5
12	2,441	5,385	2,452	2,475	5,333	3
13	2,400	4,429	2,461	2,506	5,538	3
14	2,521	6,667	2,538	2,667	6,143	7

Les distances interatomiques moyennes montrent une certaine stabilité lorsque la taille des clusters augmente. Ce paramètre n'est donc pas influencé par le nombre d'atome des clusters. Cependant, ces distances sont toutes plus petites que dans le cas du nickel massif ou ce paramètre ( $a$ ) est évaluée à 2,5 Å surtout dans les deux cas  $\text{Ni}_2$  et  $\text{Ni}_3$  ou nous avons obtenu la plus petite distance pour ce dernier cluster correspondant à 2,289 Å. Une seule exception est à signaler pour  $\text{Ni}_{15}$  ou la distance interatomique moyenne est de 2,521 Å plus grande que dans le cas du nickel massif. Dans le cas des clusters dopés  $\text{CuNi}_n$ , la distance interatomique Cu-Ni est plus grande que celle entre les atomes Ni à cause de la taille plus importante de Cu.

Par contre, le nombre de coordination moyen ( $N_c$ ) entre les atomes Ni varie proportionnellement avec la taille des structures aussi bien pour les clusters purs que pour les clusters dopés reflétant ainsi une meilleure stabilité structurale. On peut donc comprendre que pour améliorer leur stabilité, les atomes préfèrent adopter des structures plus compactes

avec des atomes au centre de la structure qui sont mieux coordonnés avec ces proches voisins d'où un nombre de coordination plus élevé et des liaisons en surface plus réduites.

Dans la plupart des clusters dopés, le nombre de coordination de l'atome Cu avec ses proches voisins est plus faible comparé aux valeurs de ce même paramètre pour les atomes Ni confirmant ainsi la position en surface de l'atome de cuivre. Les valeurs de  $N_c$  pour l'atome Cu montrent un grand décalage par rapport à celles calculées entre les atomes Ni dans les clusters dopés pour  $n = 9, 10, 12$  et  $13$  réaffirmant donc que les atomes de nickel préfèrent s'associer entre eux plutôt que de former des liaisons avec l'atome de cuivre en accord avec les observations de *Nakazawa* et al. [18] sur le dopage au fer.

On doit toutefois signaler deux exceptions pour  $n = 8$  et  $14$  où l'atome de cuivre a un nombre de coordination plus élevé par rapport aux atomes Ni même s'il est toujours situé à la surface de la structure. Ceci est engendré par la grande symétrie ( $O_h$ ) de la structure initiale du cluster pur correspondant avant la substitution par un atome Cu. De plus, pour la taille  $n = 14$  nous avons obtenu certes un nombre de coordination moyen entre les atomes Ni ( $N_c = 6,143$ ) plus petit que pour l'atome Cu ( $N_c = 7$ ), mais nous devons rappeler que cette dernière valeur est assez proche de celle obtenue dans le cas du cluster pur de même taille  $\text{Ni}_{15}$  ( $N_c = 6,667$ ).

#### VI-4-2. Propriétés électroniques

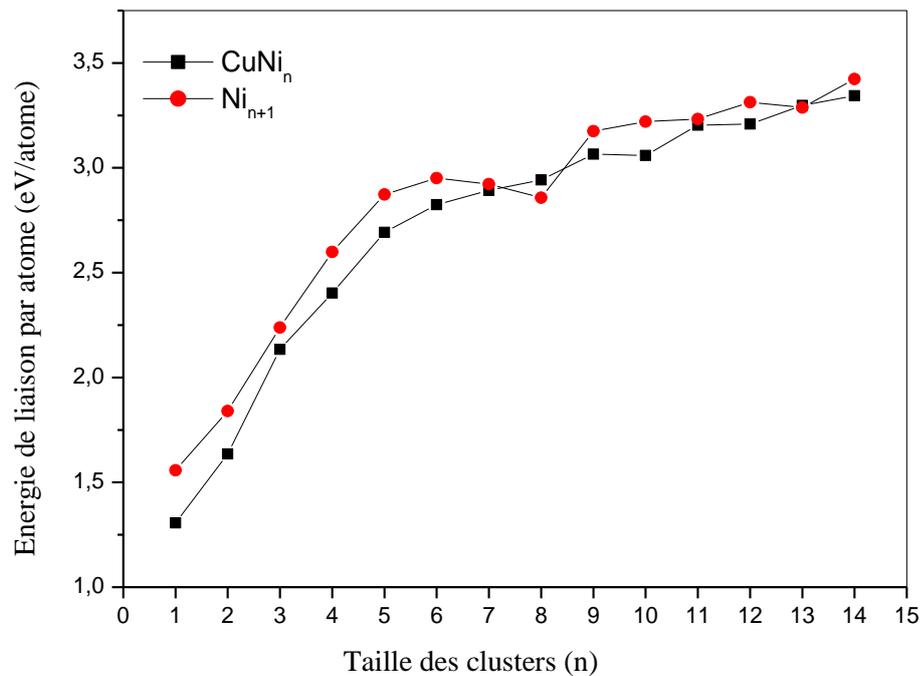
**L'énergie de liaison par atome  $E_{b/atom}$**  (binding energy per atom) est le facteur clé qui reflète la cohésion des atomes entre eux. Ce paramètre est calculé pour les clusters purs et dopés en utilisant les deux formules suivantes :

$$E_{b/atom}(\text{Ni}_{n+1}) = ((n+1)E(\text{Ni}) - E(\text{Ni}_{n+1})) / (n+1) \quad (\text{VI-1})$$

$$E_{b/atom}(\text{CuNi}_n) = (n E(\text{Ni}) + E(\text{Cu}) - E(\text{CuNi}_n)) / (n+1) \quad (\text{VI-2})$$

Avec  $E(\text{Ni})$  et  $E(\text{Cu})$  l'énergie d'un atome de nickel et de cuivre respectivement.  $E(\text{CuNi}_n)$  et  $E(\text{Ni}_{n+1})$  les énergies totales des clusters dopés  $\text{CuNi}_n$  et purs  $\text{Ni}_{n+1}$  correspondant respectivement.

Nous avons exposé les résultats obtenus dans le cas des clusters purs  $\text{Ni}_{n+1}$  dans le tableau (VI-3) alors que le tableau (VI-4) résume les résultats dans le cas des clusters dopés  $\text{CuNi}_n$ . Nous avons représenté leurs énergies de liaisons par atome en fonction de la taille  $n$  des clusters dans la figure (VI-3).

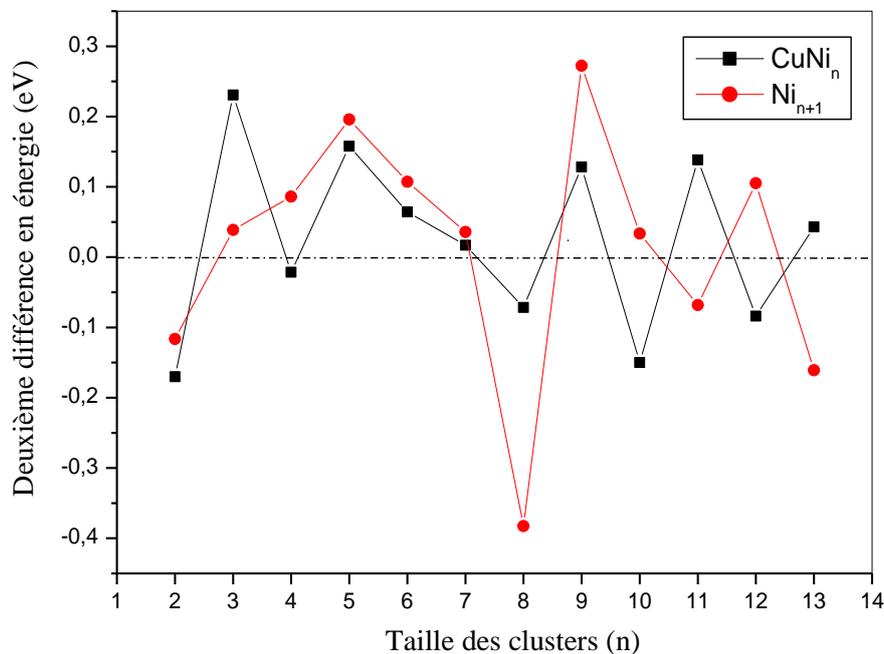


**Fig. (VI-3) :** Energie de liaison par atome  $E_{b/atom}$  en fonction de la taille des clusters purs  $\text{Ni}_{n+1}$  et dopés  $\text{CuNi}_n$  ( $n = 1-14$ )

La courbe montre une évolution croissante de l'énergie de liaison par atome  $E_{b/atom}$  lorsque la taille des clusters augmente aussi bien dans le cas des clusters purs  $\text{Ni}_{n+1}$  ou dopés  $\text{CuNi}_n$  correspondant alors à une amélioration de la stabilité proportionnellement à la taille. Cette stabilité accrue est reliée à la forme des clusters qui, nous l'avons signalé précédemment, adopte une structure quasi-sphérique plus compacte avec un ou plusieurs atomes au centre. L'introduction de l'atome dopant Cu dans la structure engendre à chaque fois une diminution de l'énergie de liaison sans toute fois que la différence soit considérable.

Ce phénomène est probablement relié à la taille plus grande de l'atome de Cuivre relativement à celle du nickel ainsi qu'à leurs structures électroniques ou on a remarqué que les atomes Ni préfèrent s'associer entre eux plutôt que de former des liaisons avec l'atome Cu qui se retrouve alors poussé vers la surface du cluster. Cependant, une exception doit être signalée pour  $n = 8$  où la substitution par l'atome Cu engendre une augmentation de l'énergie de liaison par rapport au cluster pur de même taille  $\text{Ni}_9$  d'où une amélioration de la stabilité. Ceci est relié à la structure obtenue après dopage  $\text{CuNi}_8$  avec l'atome Cu fortement coordonné avec ses proches voisins, le nombre de coordination  $N_c = 6$  pour cet atome de cuivre est plus élevé que dans le cas de quasiment tous les autres clusters.

La stabilité relative des clusters par rapport aux tailles voisines est mise en évidence par la **deuxième différence en énergie**  $\Delta_2 E$  calculée par la formule (IV-5). On représente sur la figure (VI-4) l'évolution de  $\Delta_2 E$  en fonction de la taille des clusters purs  $\text{Ni}_{n+1}$  et dopés  $\text{CuNi}_n$  pour un nombre d'atomes allant de 2 à 15.



**Fig. (VI-4):** Deuxième différence en énergie en fonction de la taille des clusters  $\text{Ni}_{n+1}$  et  $\text{CuNi}_n$  ( $n = 1-14$ ).

La courbe de  $\Delta_2 E(n)$  montre un comportement en dents de scie autant pour les clusters purs que dopés même si la plupart des valeurs reste positives. Pour les clusters purs, les plus grandes valeurs positives sont obtenues pour les tailles  $n = 5$  et  $9$  présentant les symétries  $D_{3d}$  et  $C_{2v}$  respectivement. Ces grandes symétries tel que nous l'avant signalé auparavant correspondent souvent à des structures très stables. Un pic négatif est observé pour  $\text{Ni}_9$  reflétant sa faible stabilité comparée aux autres tailles. Ce qui confirme ainsi notre constat fait en observant la courbe (VI-3) de l'énergie de liaison par atome. Il est probable que toutes les structures de  $\text{Ni}_9$  utilisées dans notre étude ne correspondent pas à la structure la plus stable. Néanmoins, la nouvelle relaxation après dopage de ce cluster par un atome de cuivre améliore la stabilité de ce dernier tel qu'observé sur la figure (VI-4). Les clusters dopés les plus stables sont observés pour les tailles  $n = 3, 5, 9$  et  $11$ . Par contre, la valeur la plus faible est obtenue pour  $\text{CuNi}_{10}$ .

**Tableau (VI-3):** Energie de liaison par atome  $E_b$  (eV/atome), gap HOMO-LUMO  $\Delta E$  (eV), deuxième différence en énergie  $\Delta_2 E$  (eV) et moment magnétique total  $\mu$  ( $\mu_B$ ) pour les clusters Ni<sub>n+1</sub> (n=1-14).

Taille(n)	Symétrie	$E_b$ (eV/atom)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta_2 E$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B$ )
1	D <sub>∞h</sub>	1,557	0,774	/	3,980
2	D <sub>3h</sub>	1,839	0,235	-0,116	4,034
3	D <sub>2h</sub>	2,238	0,504	0,038	6,000
4	D <sub>3h</sub>	2,598	0,722	0,086	7,999
5	D <sub>3d</sub>	2,873	0,540	0,195	8,000
6	D <sub>5h</sub>	2,951	0,509	0,107	8,000
7	D <sub>3h</sub>	2,922	0,432	0,035	8,000
8	O <sub>h</sub>	2,857	0,283	-0,382	7,9997
9	C <sub>2</sub>	3,174	0,286	0,272	10,010
10	C <sub>2v</sub>	3,220	0,217	0,033	11,998
11	C <sub>2v</sub>	3,232	0,185	-0,068	8,229
12	C <sub>2v</sub>	3,312	0,299	0,105	11,998
13	D <sub>6h</sub>	3,287	0,127	-0,160	17,997
14	O <sub>h</sub>	3,423	0,012	/	17,988

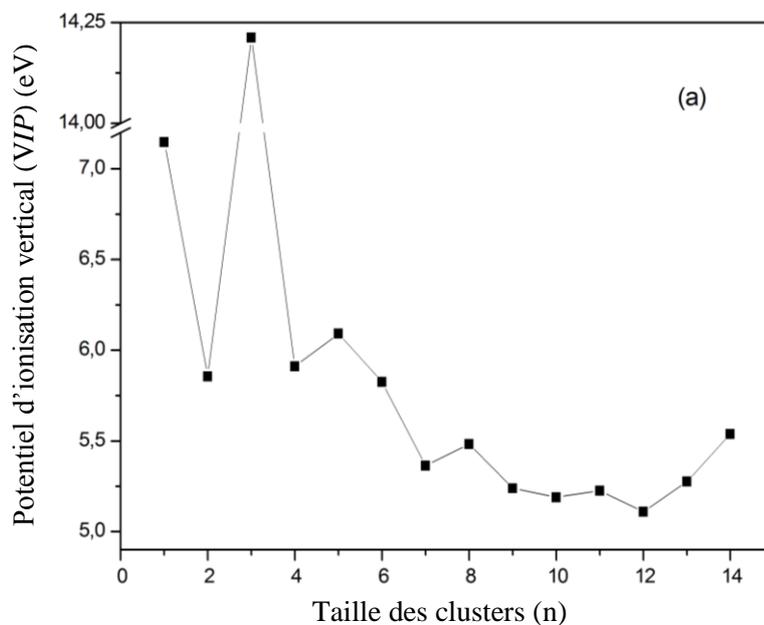
**Tableau (VI-4):** Energie de liaison par atome  $E_b$  (eV/atome), gap HOMO-LUMO  $\Delta E$  (eV), deuxième différence en énergie  $\Delta_2 E$  (eV), Potentiel d'ionisation vertical (VIP)(eV), Potentiel d'ionisation adiabatique (AIP)(eV) et moment magnétique total  $\mu$  ( $\mu_B$ ) pour les clusters CuNi<sub>n</sub> (n =1-14)

Taille(n)	Symétrie	$E_b$ (eV/atom)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta_2 E$ (eV)	VIP (eV)	AIP (eV)	$\mu$ ( $\mu_B$ )
1	D <sub>∞v</sub>	1,307	0,433	/	7,147	6,798	1,001
2	C <sub>s</sub>	1,635	0,369	-0,170	5,855	5,465	3
3	C <sub>s</sub>	2,134	0,836	0,230	14,215	5,792	5
4	C <sub>s</sub>	2,403	0,662	-0,021	5,911	9,249	5,001
5	C <sub>4v</sub>	2,692	0,619	0,157	6,091	6,088	7
6	C <sub>2v</sub>	2,824	0,559	0,064	5,825	5,789	7
7	C <sub>s</sub>	2,892	0,465	0,016	5,363	5,253	7
8	C <sub>1</sub>	2,943	0,510	-0,071	5,483	8,207	9
9	C <sub>1</sub>	3,065	0,291	0,128	5,238	5,129	9
10	C <sub>1</sub>	3,059	0,305	-0,149	5,189	5,240	1,001
11	C <sub>1</sub>	3,203	0,296	0,138	5,225	5,924	11
12	C <sub>1</sub>	3,208	0,364	-0,083	5,109	5,176	2,997
13	C <sub>1</sub>	3,298	0,371	0,042	5,276	5,247	14,999
14	C <sub>1</sub>	3,344	0,286	/	5,537	5,449	16,999

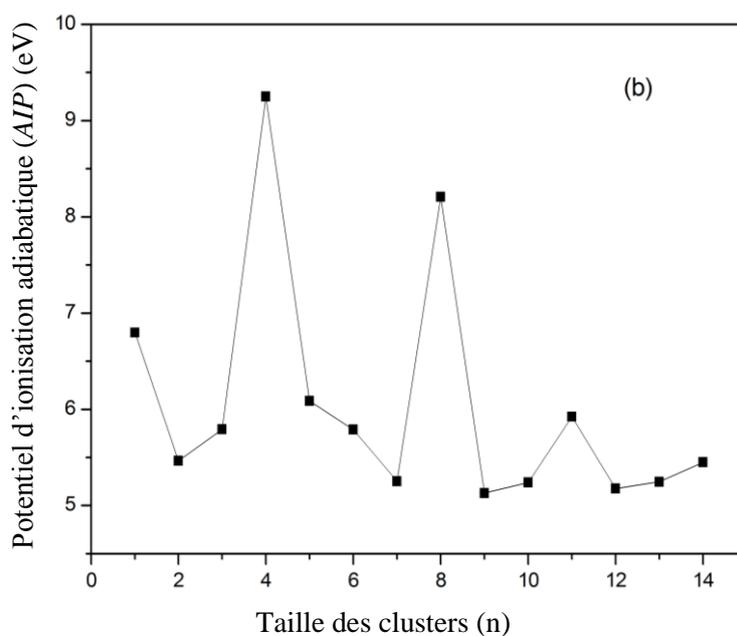
Nous avons pris soins de calculer pour les clusters de nickel dopés au cuivre CuNi<sub>n</sub> les deux potentiels définis aux chapitres précédents soient **le potentiel d'ionisation vertical VIP** et **le potentiel d'ionisation adiabatique AIP**. De faibles valeurs indiquent un comportement métallique des clusters alors que des valeurs importantes correspondent à une stabilité chimique élevée. Les résultats obtenus pour ces deux paramètres sont reportés dans le tableau (VI-4) puis représentés dans les figures (VI-5-a) et (VI-5-b).

Une tendance décroissante du potentiel VIP proportionnellement à la taille des clusters est observée correspondant à un caractère métallique de plus en plus perceptible, la valeur la

plus faible est obtenue pour  $\text{CuNi}_{12}$  qui est de 5,11 eV. Rappelons que pour ce dernier cluster, la distance interatomique Cu-Ni et le nombre de coordination de l'atome Cu sont parmi les plus faibles obtenues ( $a = 2,475 \text{ \AA}$  et  $N_C = 3$ ) pour les clusters de taille  $n > 5$ . Un pic correspondant à la valeur positive la plus élevée (14,21 eV) est obtenu pour la taille  $n = 3$ . Cette grande stabilité confirme le résultat obtenu par la deuxième différence en énergie ou le cluster  $\text{CuNi}_3$  détient la valeur la plus élevée aussi.



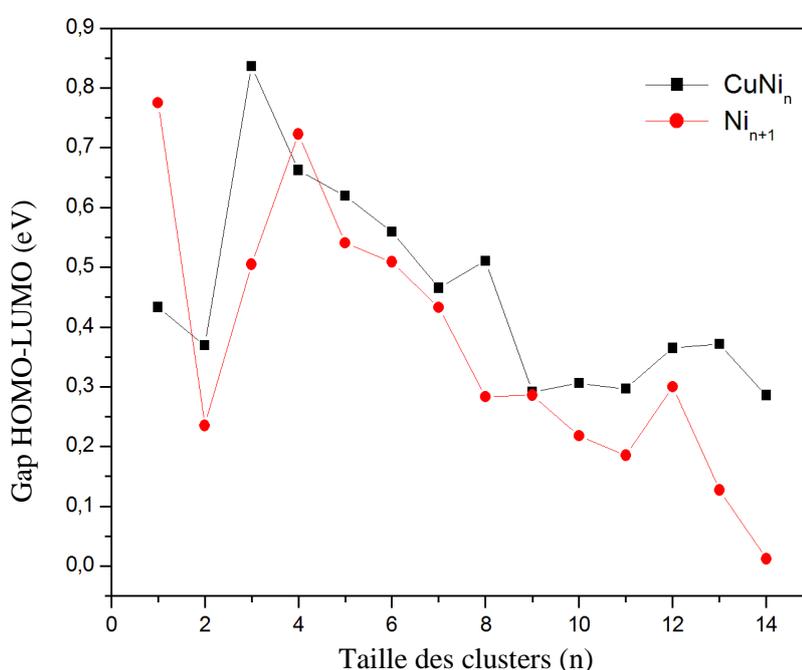
**Fig. (VI-5-a):** Potentiel d'ionisation vertical  $VIP$  en fonction de la taille des clusters  $\text{CuNi}_n$  ( $n=1-14$ ).



**Fig. (VI-5-b):** Potentiel d'ionisation adiabatique ( $AIP$ ) en fonction de la taille des clusters  $\text{CuNi}_n$  ( $n=1-14$ ).

La courbe du potentiel *AIP* présente des pics pour les clusters  $\text{CuNi}_4$ ,  $\text{CuNi}_{11}$  et  $\text{CuNi}_{18}$  avec pour ce dernier la plus grande différence de stabilité entre les structures pure et dopée au cuivre en se référant à la deuxième différence en énergie. De plus, pour ce dernier cluster, la distance interatomique Cu-Ni et le nombre de coordination de l'atome Cu sont parmi les plus élevés obtenues ( $a = 2,651 \text{ \AA}$  et  $N_C = 6$ ).

Nous avons reporté les valeurs calculées des **gaps HOMO-LUMO** correspondants aux clusters purs et dopés dans le tableau (VI-4). Leur évolution proportionnellement à la taille des clusters est représentée sur la figure (VI-6). Cette dernière montre une tendance décroissante des valeurs du gap relativement à la taille des clusters au fur et à mesure que la taille augmente aussi bien pour les clusters purs que dopés.



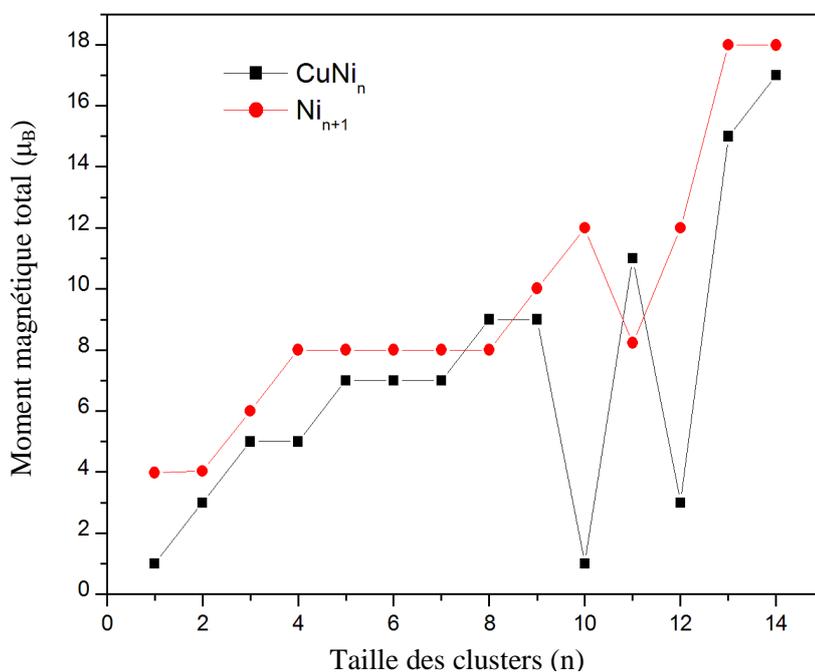
**Fig. (VI-6):** Gap HOMO-LUMO en fonction de la taille des clusters  $\text{Ni}_{n+1}$  et  $\text{CuNi}_n$  ( $n=1-14$ ).

Cependant, les clusters dopés présentent quasiment tous des gaps plus élevés comparés aux clusters purs de même taille à l'exception des tailles  $n = 1$  et  $4$ . Dans le cas des clusters dopés, deux pics apparaissent pour  $\text{CuNi}_3$  et  $\text{CuNi}_8$  correspondant à une grande stabilité chimique. La plus grande valeur du gap  $0,837 \text{ eV}$  est obtenue pour  $\text{CuNi}_3$  en accord avec sa valeur du potentiel *VIP* la plus élevée égale à  $14,21 \text{ eV}$  indiquant une très grande stabilité de ce cluster. Les valeurs les plus faibles du gap HOMO-LUMO dans le cas des clusters dopés sont obtenues pour les tailles  $n = 9, 10, 11$  et  $14$  correspondant à un comportement métallique et une réactivité chimique accrue. Ce résultat conforte les conclusions tirées des valeurs obtenues pour les potentiels d'ionisation qui sont très faibles pour ces clusters précisément.

Il est évident qu'un comportement métallique des clusters  $\text{CuNi}_n$  soit prédominant puisqu'ils sont composés d'atomes métalliques mais la surprise vient des clusters de petite taille, particulièrement  $\text{CuNi}_3$  qui possède un potentiel d'ionisation et un gap HOMO-LUMO très élevés.

### VI-4-3. Propriétés magnétiques

Il est bien connu que le nickel est ferromagnétique. Le moment magnétique atomique est principalement un moment de spin engendré par les électrons de la couche 3  $d$  pour lesquels un champ magnétique extérieur faible suffit, malgré l'agitation thermique, à aligner parallèlement les moments atomiques élémentaires.



**Fig. (VI-7):** Moment magnétique total en fonction de la taille des clusters  $\text{Ni}_{n+1}$  et  $\text{CuNi}_n$  ( $n = 1-14$ ).

Les résultats obtenus du moment magnétique total pour les clusters  $\text{Ni}_{n+1}$  et  $\text{CuNi}_n$  sont reportés dans les tableaux (VI-3) et (VI-4) respectivement puis représenté en fonction de la taille des clusters sur la figure (VI-7).

Il est clair que la courbe présente en général un caractère croissant avec parfois des paliers intermédiaires aussi bien dans le cas des clusters purs (de 4  $\mu_B$  à 18  $\mu_B$ ) que des clusters dopés au cuivre (de 1  $\mu_B$  à 17  $\mu_B$ ). Cette alternance pente-palier de la courbe en fonction de la taille des clusters est expliquée en partie par le remplissage des couches

électroniques successives. Cependant, ce modèle reste encore sujet à discussions. Le dopage au cuivre engendre une légère baisse du moment magnétique total à l'exception des deux clusters  $\text{CuNi}_8$  et  $\text{CuNi}_{11}$  (augmentation de  $1 \mu_B$  et  $3 \mu_B$  respectivement) qui rappellent le, présentaient une nette augmentation de leur stabilité après dopage comparé aux clusters voisins (voir figure (VI-4)) mais qui correspondent aussi à des valeurs extrémales du potentiel d'ionisation adiabatique (voir figure (VI-5-b)).

A cause de la nature des deux atomes constituant les clusters dopés, le moment magnétique total est essentiellement porté par les atomes de nickel car la polarisation induite par l'atome de cuivre est très faible. La réduction du moment magnétique total après dopage est probablement engendrée par une hybridation entre l'électron  $4s$  du cuivre et les électrons  $3d$  du nickel. Cette diminution du moment magnétique total après substitution par un atome de cuivre est très importante dans le cas des deux clusters  $\text{CuNi}_{10}$  et  $\text{CuNi}_{12}$  qui passent de  $12 \mu_B$  à  $1 \mu_B$  pour le premier et de  $12 \mu_B$  à  $3 \mu_B$  pour le deuxième cluster. Ces deux clusters sont parmi les moins stables par rapport aux autres en se référant aux résultats obtenus pour la deuxième différence en énergie  $\Delta_2 E$ . De plus, les valeurs du nombre de coordination  $N_c$  pour l'atome Cu montrent un grand décalage par rapport à celles calculées entre les atomes Ni pour ces deux clusters dopés réaffirmant donc que les atomes de nickel préfèrent s'associer entre eux plutôt que de former des liaisons avec l'atome de cuivre.

## VI-5. Conclusion

Nous avons étudié dans cette dernière partie de notre thèse, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de nickel purs  $\text{Ni}_{n+1}$  puis dopés  $\text{CuNi}_n$  pour un nombre d'atomes allant de 2 à 15, en s'appuyant sur des calculs ab-initio basés sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité implémenté dans le code SIESTA.

Notre premier constat est que les clusters sont de plus en plus compacts avec des atomes au centre de la structure. L'énergie de liaison augmente progressivement avec la taille des clusters correspondant à des structures de plus en plus stables. Il apparaît néanmoins, que l'atome de cuivre n'occupe jamais le centre de la structure dans le cas des clusters dopés mais se retrouve toujours en surface. Ce qui engendre une légère diminution de la stabilité des clusters dopés comparativement aux purs de même taille. Les deux clusters  $\text{CuNi}_3$  et  $\text{CuNi}_9$  font exception et se distinguent par une meilleure stabilité car correspondants aux valeurs de  $\Delta_2 E$  les plus élevées. En contre partie, la valeur la plus faible de  $\Delta_2 E$  est obtenue pour  $\text{Ni}_9$  qui est donc le cluster le moins stable relativement aux autres.

Les deux potentiels d'ionisation vertical et adiabatique reflètent la réactivité chimique des clusters. On observe une décroissance des valeurs du potentiel  $VIP$  lorsque la taille des clusters augmente d'où un comportement métallique accru. La plus grande valeur du potentiel  $VIP$  est obtenue pour  $\text{CuNi}_3$  alors que la plus faible correspond à  $\text{CuNi}_{12}$ . Les valeurs du gap HOMO-LUMO montrent aussi une tendance décroissante avec la taille des clusters purs et dopés. Il est évident que les clusters aient des propriétés métalliques vu leurs constituants mais la surprise vient du cluster  $\text{CuNi}_3$  qui possède un gap HOMO-LUMO et un potentiel d'ionisation très élevés.

Le comportement magnétique des clusters est étroitement lié à leurs propriétés structurales et électroniques. Le moment magnétique total des clusters de nickel purs et dopés au cuivre augmente progressivement selon leurs tailles même si le dopage atténue légèrement sa valeur. Une exception est observée pour les deux clusters  $\text{CuNi}_8$  et  $\text{CuNi}_{11}$  où le moment magnétique a augmenté après substitution par l'atome de cuivre. Par contre, ce dopage réduit significativement le moment magnétique total dans le cas des deux clusters  $\text{CuNi}_{10}$  et  $\text{CuNi}_{12}$  probablement par ce que ces deux clusters sont parmi les moins stables par rapport aux autres en se référant aux résultats obtenus pour la deuxième différence en énergie  $\Delta_2 E$ .

**Références :**

- [1] W. Song, W. C. Lu, C.Z. Wang, K.M. Ho, *Comput. and Theo. Chem.* **978**, 41-46 (2011).
- [2] Y. Yong, Z. Wang, K. Liu, B. Song, P. He, *Comput. and Theo. Chem.* **989**, 90-96 (2012).
- [3] S. Gautam, K. Dharamvir, N. Goel, *Comput. and Theo. Chem.* **1009**, 8-16 (2013).
- [4] P. Calaminici, M. P. Romero, J.M. Vásquez-Pérez, A.M. Köster, *Comput. and Theo. Chem.* **1021**, 41-48 (2013).
- [5] G. Geudtner, V. D. Domínguez-Soria, P. Calaminici, A. M. Köster, *Comput. and Theo. Chem.* **1053**, 337-342 (2015).
- [6] C.G. Li, X.W. Zhou, Y.N. Tang, W.G. Chen, L.J. Pan, X.Y. Kuang, *Comput. and Theo. Chem.* **1055**, 51-60 (2015).
- [7] M. Castro, C. Jamorski, D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **271** 133-142 (1997).
- [8] K. Koyasu, Y. Naono, M. Akutsu, M. Mitsui, A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.* **422**, 62-66 (2006).
- [9] W. Ling, D. Dong, W. Shi-Jian, Z. Zheng-Quan, *J. Phys. and Chem. of Solids* **76** 10-16 (2015).
- [10] J. Yuan, B. Yang, G. Li, Y. Si, S. Wang, S. Zhang, H. Chen, *Comput. Mater. Sci.* **102**, 213-219 (2015).
- [11] Z.X. Zhang, B.B. Cao, H.M. Duan, *J. Molec. Struc. THEOCHEM* **863**, 22-27 (2008).
- [12] L. Padilla-Campos, *Journal of Molec. Struc. THEOCHEM* **895**, 34-43 (2009).
- [13] J.G. Han, L.S. Sheng, Y.W. Zhang, J.A. Morales, *Chemical Physics* **294**, 211-220 (2003).
- [14] J.L. Ricardo-Chavez, G.M. Pastor, *J. Magn. and Magn. Mate.* **294**, 122-126 (2005).
- [15] S. Peters, S. Peredkov, M. Al-Hada, M. Neeb, W. Eberhardt, *J. Elect. Spect. And Relat. Phen.* **192**, 52-54 (2014).
- [16] S.L. Han, X. Xue, X.C. Nie, H. Zhai, F. Wang, Q. Sun, Yu Jia, S.F. Li, Z.X. Guo, *Physics Letters A* **374**, 432-4330 (2010).
- [17] W. Ma, F. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* **541**, 79-83 (2012).
- [18] T. Nakazawa, T. Igarashi, T. Tsuru, Y. Kaji, *Comput. Mate. Scie.* **46**, 367-375 (2009).
- [19] J. Teeriniemi, P. Taskinen, K. Laasonen, *Intermetallics* **57**, 41-50 (2015).
- [20] Y. Jo, M.H. Jung, M.C. Kyum, K.H. Park, Y.N. Kim, *J. Magnetism* **11-4**, 156-159 (2006).
- [21] N.N. Lathiotakis, A.N. Andriotis, M. Menon, J. Connolly, *J. Chem. Phys.* **104-3**, 992-1003 (1996).
- [22] S. Zhao, W. Lu, Y.Lai Ren, Y.Li Ren, J. Wang, W. Yin, *Comput. and Theo. Chem.* **993**, 90-96 (2012).
- [23] S. Zhao, H. Tang, Y. Ren, A. Xu, J. Wang, *Comput. and Theo. Chem.* **1037** 14-21 (2014).

- [24] *Y.H.Zhou, Z.Zeng, X.Ju*, Microelectronics Journal **40**, 832-834 (2009).
- [25] *Q.L. Lu, L.Z. Zhu, L.Ma, G.H. Wang*, Physics Letters A **350**, 258-262 (2006).
- [26] *Y. Yin, S. Yu, W. Zhang, H. Ye*, J. Molec. Struc. THEOCHEM **902** 1-4 (2009).
- [27] *N.S. Venkataramanan, A. Suvitha, R. Note, Y. Kawazoe*, J. Molec. Struc. THEOCHEM **902**, 72-78 (2009).
- [28] *L. Padilla-Campos, E. Chávez*, J. Molec. Struc. THEOCHEM **958**, 92-100 (2010).
- [29] *G. Zhao, J. Sun, Z. Zeng*, Chemical Physics **342**, 267-274 (2007).
- [30] *D.C. Rodrigues, A.M. Nascimento, H.A. Duarte, J.C. Belchior*, Chemical Physics **349**, 91-97 (2008).
- [31] *D.W. Yuan, Cong Liu, Z.R. Liu*, Physics Letters A **378**, 408-415 (2014).
- [32] *R. Peköz, S. Erkoç*, Computational Materials Science **45**, 912-920 (2009).
- [33] *S. Shi, Y. Liu, B. Deng, C. Zhang, G. Jiang*, Comput. Mate. Scie **95** 476-483 (2014).
- [34] *A. N. Andriotis, N. N. Lathiotakis, M. Menon*, Chem. Phys. Lett. **260** 15-20 (1996).
- [35] *M.B. Knickelbein, S. Yang, S.J. Riley*, J. Chem. Phys. **93** 94-104 (1990).
- [36] *S.R. Liu, H.J. Zhai, L.S. Wang*, J. Chem. Phys. **117** 9758-9765 (2002).
- [37] *R.S. Ram, C.N. Jarman, P.F. Bernath*, J. Mol. Spectrosc. **156** 468-486 (1992).
- [38] *M.D. Morse*, Chem. Rev. **86** 1049-1109 (1986).
- [39] *J. Ho, K. M. Ervin, W.C. Lineberger*, J.Chem.Phys. **93** 6987-7002 (1990).
- [40] *H. Basch, M. D. Newton, and J. W. Moskowitz*, J. Chem. Phys. **73** 4492 (1980).
- [41] *S. Zhao, W. Lu, YunLai Ren, YunLi Ren, J. Wang, W. Yin*, Comp. and Theo. Chem. **993** 90-96 (2012).
- [42] *K.P. Huber, G. Herzberg*, Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1979.
- [43] *J.C. Pinegar, J.D. Langenberg, C.A. Arrington, E.M. Spain, M.D. Morse*, J. Chem. Phys. **102** 666 (1995).
- [44] *M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis, A. Andriotis*, Phys. Rev. B **50** 8903-8906 (1994).
- [45] *W. Liang, J. Jia, J. Lv, H. Wu*, Chemical Physics Letters **622** 57-62 (2015).
- [46] *L. Dong, B. Yin, L. Zhang, Y. Yin, Y. Zhang*, Synthetic Metals **162** 119-125 (2012).
- [47] *D. Bazin, C. Mottet, G. Treglia*, Applied Catalysis A: General **200** 47-54 (2000).
- [48] *C. Massobrio, A. Pasquarello, R. Car*, Chemical Physics Letters **238** 215-221 (1995).
- [49] *N.B. Singh, B.I. Sharma, U. Sarkar*, Physica E **73** 12-20 (2015).

## Conclusion générale

Notre travail de thèse a été consacré à l'étude par modélisation numérique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de certains clusters de petite taille. Les calculs ont été faits avec le code SIESTA basé sur la DFT en utilisant des pseudopotentiels à normes conservées. L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet du dopage par des métaux (Cr, Cs, Ca...) sur les propriétés des clusters de germanium (et de nickel). Nous avons commencé par déterminer les structures géométriques les plus stables pour les clusters de germanium purs (de nickel purs) en relaxant plusieurs structures de départ. Les meilleurs clusters ainsi obtenus sont dopés par substitution d'un atome de germanium (de nickel) par un atome métallique. Les nouvelles structures dopées sont à nouveau relaxées pour ne retenir dans ce travail que les meilleures pour chaque taille de cluster.

Nos calculs révèlent que toutes les structures adoptent des formes géométriques plus compactes lorsque la taille des clusters augmente avec des atomes au centre des cages quand celle-ci est suffisante améliorant d'avantage leur stabilité. Le dopage au chrome améliore sensiblement la stabilité des clusters de germanium purs. L'atome de Chrome se retrouve souvent au centre des clusters  $\text{CrGe}_n$  les plus stables. Par contre l'atome de cuivre est toujours en surface dans le cas des clusters  $\text{CuNi}_n$  de plus basse énergie. Le dopage au cuivre réduit de ce fait la stabilité des clusters de nickel purs. Même constat pour le dopage aux alcalino-terreux ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cs}$  et  $\text{Ba}$ ) ou la substitution de l'atome de germanium réduit notablement l'énergie de liaison dans les clusters  $M\text{Ge}_n$ . Néanmoins, le dopage au césium présente une altération insignifiante de la stabilité des clusters  $\text{CsGe}_n$  à partir de la taille  $n = 7$ .

Un comportement quasi-métallique des clusters de germanium est observé suite au dopage au chrome et au césium car une réduction des gaps HOMO-LUMO est constatée. Par contre, le dopage au cuivre amplifie le gap HOMO-LUMO avec une tendance décroissante proportionnellement à la taille des clusters de nickel purs et dopés  $\text{CuNi}_n$ . Ce comportement quasi-métallique des clusters de germanium après dopage est d'autant plus mis en évidence en constatant que leur potentiel d'ionisation diminue progressivement lorsque leurs tailles augmentent surtout à partir de la taille  $n = 20$ . Par contre, deux exceptions sont à signaler pour le dopage au césium ou nos calculs révèlent que les deux clusters  $\text{CsGe}_9$  et  $\text{CsGe}_{10}$  possèdent les valeurs les plus élevées du potentiel *VIP* et *VEA* correspondant plutôt à un comportement

isolant. La surprise vient aussi du cluster  $\text{CuNi}_3$  qui possède un potentiel d'ionisation et un gap HOMO-LUMO en contradiction avec le caractère métallique de ses constituants.

Lorsque l'atome de chrome est au centre des clusters  $\text{CrGe}_n$ , nous avons remarqué que son moment magnétique est fortement atténué. Les clusters  $\text{CrGe}_{19}$  et  $\text{CrGe}_{24}$  présentent alors les plus faibles valeurs du moment magnétique total, conséquence directe de leurs structures géométriques. Par contre, dans le cas du dopage au césium, seul le moment magnétique de cet atome (césium) est prépondérant. Les clusters  $\text{CsGe}_n$  présentent donc un moment magnétique de valeur proche de  $1 \mu_B$ . Le moment magnétique total des clusters de nickel purs et dopés au cuivre augmente progressivement selon leurs tailles même si le dopage atténue légèrement sa valeur. Une exception est observée pour les deux clusters  $\text{CuNi}_8$  et  $\text{CuNi}_{11}$  où le moment magnétique a augmenté après substitution par l'atome de cuivre. Par contre, ce dopage réduit significativement le moment magnétique total dans le cas des deux clusters  $\text{CuNi}_{10}$  et  $\text{CuNi}_{12}$ .

Notre travail de thèse représente une modeste contribution à l'étude des propriétés de certains clusters, dans le but de répertorier les différentes caractéristiques de ces derniers. Car, à notre avis, le rôle des théoriciens et expérimentateurs œuvrant dans ce domaine ressemble un peu au travail fait par les chimistes il y a longtemps pour mieux cerner les propriétés des éléments du tableau périodique pour un usage futur bien défini.

## Résumé

Dans le cadre de ce travail, en utilisant le code de calcul SIESTA nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanostructures pures de germanium et de nickel puis dopées  $\text{CrGe}_n$  ( $n = 15-29$ ),  $\text{MGe}_n$  ( $M = \text{Ca, Sr, Cs et Ba}$ ) ( $n = 1-12$ ) et  $\text{CuNi}_n$  ( $n = 1-14$ ). Plusieurs structures de départ ont été utilisées afin d'obtenir des structures relaxées pour étudier l'effet de l'introduction de l'atome de dopage sur la stabilité des clusters et leurs propriétés. Nous avons montré que la substitution d'un atome dopant dans le cluster initial influence significativement ces propriétés. En s'appuyant sur les valeurs de l'énergie de liaison par atome et celles de la deuxième différence en énergie  $\Delta_2 E$ , nous pouvons comparer la stabilité des clusters. Les gaps HOMO-LUMO sont eux aussi influencés suite au dopage des structures. Cette différence d'énergie entre le plus haut niveau occupé et le plus bas niveau non occupé nous renseigne sur la réactivité des clusters avec leur environnement. Les calculs des potentiels  $VIP$ ,  $VEA$  et  $AIP$  permettent une contribution à l'étude de la stabilité des clusters. Nous terminons par une étude des propriétés magnétiques des clusters par comparaison des valeurs du moment magnétique des différents clusters.

**Mots-Clés :** DFT, SIESTA, clusters, propriétés structurales, électroniques et magnétiques, germanium, nickel, chrome, cuivre.

## Abstract

In this work, using the SIESTA computational code we studied the structural, electronic and magnetic properties of pure germanium and nickel nanostructures and the doped clusters  $\text{CrGe}_n$  ( $n = 15-29$ ),  $\text{MGe}_n$  ( $M = \text{Ca, Sr, Cs and Ba}$ ) ( $n = 1-12$ ) and  $\text{CuNi}_n$  ( $n = 1-14$ ). Several starting structures were used to obtain relaxed structures to study the effect of the introduction of the doping atom on the stability of the clusters and their properties. We have shown that the substitution of a doping atom in the initial cluster significantly influences these properties. Based on the values of the binding energy per atom and those of the second difference in energy  $\Delta_2 E$ , we can compare the stability of clusters. The HOMO-LUMO gaps are also influenced by the doping of the structures. This energy difference between the highest occupied and the lowest unoccupied orbital tells us about the reactivity of the clusters with their environment. The calculations of the  $VIP$ ,  $VEA$  and  $AIP$  potentials allow a contribution to the study of cluster stability. We conclude with a study of the magnetic properties of the clusters by comparing the values of the magnetic moment of the different clusters.

**Keywords:** DFT, SIESTA, clusters, structural, electronic and magnetic properties, germanium, nickel, chromium, copper.

## ملخص

في سياق هذا العمل ، باستخدام رمز الكمبيوتر SIESTA مع تقريب (GGA)، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للبنية النانوية النقية للجرمانيوم والنيكل ثم المنشطة  $\text{CrGe}_n$  ( $n=15-29$ )،  $\text{MGe}_n$  ( $M = \text{Ca Sr Cs Ba}$ ) ( $n=1-12$ ) و  $\text{CuNi}_n$  ( $n = 1-14$ ). تم استخدام العديد من التراكيب البدائية من أجل الحصول على تراكيب مريحة لدراسة تأثير إدخال ذرة المنشطات على استقرار العناقيد وخصائصها . لقد أظهرنا أن استبدال ذرة المنشطات في المجموعة الأولية يؤثر بشكل كبير على هذه الخصائص. استنادًا إلى قيم طاقة الرابطة لكل ذرة وقيم الاختلاف الثاني في الطاقة  $\Delta_2 E$  يمكننا مقارنة استقرار المجموعات. تتأثر فجوات HOMO-LUMO أيضًا بعد إدخال ذرة المنشطات. يخبرنا هذا الاختلاف في الطاقة بين أعلى مستوى مشغول وأدنى مستوى غير مشغول عن تفاعل المجموعات مع بيئتها. تسمح حسابات  $VIP$ ،  $VEA$  و  $AIP$  بالمساهمة في دراسة استقرار المجموعات. ننتهي بدراسة الخواص المغناطيسية للمجموعات من خلال مقارنة قيم العزم المغناطيسي للمجموعات المختلفة.

**الكلمات الرئيسية:** DFT ، SIESTA ، العناقيد ، الخصائص الهيكلية ، الإلكترونية والمغناطيسية ، الجرمانيوم ، النيكل ، الكروم ، النحاس .