

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

## Mémoire de Master

Présenté par :

M<sup>r</sup> IRZANE Hamza

et

M<sup>elle</sup> MEDDAH Fahima

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des Matériaux*

**Thème :**

***Simulation à travers la DFT des propriétés de nanomatériaux de métaux de transition***

**Soutenu le :** / /

**Devant le jury composé de :**

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
KASRI	Yazid	Physique	Président
HOUARI	Abdesalem	Physique	Examinateur
MAHTOUT	Sofiane	Physique	Encadreur

**2013-2014**

## *Remerciements*

Je remercie dieu le tout puissant de m'avoir animé d'une volonté et santé pour mener à terme mon travail.

Je remercie de tout mon cœur mon encadreur Mr: S.MAHTOUT pour sa disponibilité affichée à diriger ce travail, m'écouter m'orienter et m'éclairer de ses précieux conseils.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur KASRI YAZID maître de conférence a l'Université de Bejaïa, d'avoir accepté de présider le Jury de ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur HOUARI Abdeslam, maître de Conférence à l'université de Bejaïa, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie également l'ensemble des enseignants de mon parcours pour leur profitable orientation, savoir et discipline communiqués.

Je remercie également tous mes collègues, mes amies et toute la promotion de chimie des matériaux.

Toutes mes fermes gratitudes aussi à ce qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce modeste travail.

*je dédie ce travail à:*

*Mes très chers parents qui m'ont encouragé durant  
cette épreuve, mes frères : Razik, Karim, Arab,  
Hocine, Yassine et mes sœurs Rokaya, Nassima,  
Dalila, Sara, Samia*

*Mes grands parents*

*A mes tantes et mes oncles maternels et leurs maris et  
femmes et leurs petits enfants surtout ma petite  
cousine Assia*

*Fahima*



# Dédicaces

Je dédie ce travail :

- ✚ A mes chers parents, qui aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.
- ✚ A mes frères et sœurs, qui m'ont soutenu dans les mauvais et bons moments, à toute la famille IRZANE et BOURAI.
- ✚ A ma belle sœur Kahina, et ma très chère nièce Maya, à mes beaux frères Sofiane, Krimo et Farhat.
- ✚ A tous les enseignants de mon parcours, de la première année primaire jusqu'au master, particulièrement mon promoteur Mr S.MAHTOUT.
- ✚ A toute la promotion de chimie des matériaux et analyse.
- ✚ A vous mes amis : Rafik, z.Rafik, Ghani fripe, Salim S, Housseem, Massi, Djamel A, Karima, Salima, Rahima, Sabiha, Sabrina, Katia, mon binôme Fahima, Dalida et ses copines, Souad,.....etc.
- ✚ Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à toutes celles et tous ceux que je n'ai pas cités ici, et ils sont nombreux, dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail.

Hamza.

## Liste des tableaux

Tableau (5-1): Energie de cohésion par atome, moment magnétique par atome, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de Chrome purs de tailles allant de 2 à 15 atomes.....	40
Tableau (6-1): Energie de cohésion par atome, moment magnétique par atome, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de Chrome purs de tailles allant de 2 à 11 atomes.....	49

# Liste des figures

Figure (3-1): schéma de Principe pour la détermination de d'état fondamental électronique et géométrique d'un système d'atomes.....	13
Figure (3-2) : Schéma de principe pour détermination de l'état fondamentale électronique par la résolution des équations de Kohn-Sham.....	14
Figure (3-3) : Schéma de principe de la détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire.....	17
Figure (3.1) : Les métaux de transition dans le tableau périodique.....	23
Figure (5-1) : Energie de liaison par atome des nanostructures (clusters) de chrome pur ( $Cr_n$ ) de tailles allant de 2 à 15 atomes.....	41
Figure (5-2) : HOMO-LUMO gap des nanostructures (clusters) de chrome pur ( $Cr_n$ ) de tailles allant de 2 à 15 atomes.....	42
Figure (6-1) : Energie de liaison par atome des nanostructures (clusters) de chrome dopés avec du bore ( $BCr_n$ ) de tailles allant de 2 à 10 atomes.....	50
Figure (6-2) : Comparaison des énergies de liaison par atome des nanostructures (clusters) de chrome pures et dopés avec du bore ( $BCr_n$ ) de tailles allant de 2 à 11 atomes.....	51
Figure (6-3) : HOMO-LUMO gap des nanostructures (clusters) de chrome dopés avec du bore ( $BCr_n$ ) de tailles allant de 2 à 11 atome.....	52
Figure (6-4) : Evolution du moment magnétique des nanostructures (clusters) de chrome dopés avec du bore ( $BCr_n$ ) de tailles allant de 2 à 11 atomes.....	52

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre 1 : Cadre Théorique.....</b>	<b>03</b>
1. Généralités.....	03
1.1. Equation de Schrödinger dépendante de temps.....	03
1.2. Approximation Born Oppenheimer.....	04
2. Théorie de la DFT.....	05
2.1. Densité électronique.....	05
2.2. Théorèmes de Hohenberg-kohn.....	06
2.2.1. Premier théorème de Hohenberg-kohn.....	06
2.2.2. Deuxième théorème de hohenberg-kohn.....	06
2.3. Equation de kohn-Sham.....	07
3. Théorie des pseudos potentiels.....	08
3.1. Approximation du terme d'échange et corrélation.....	09
3.1.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	11
3.1.1. Approximation des gradients généralisée (GGA).....	12
<b>Chapitre 2 : dynamique moléculaire ab-initio.....</b>	<b>13</b>
1- Détermination des structures d'équilibre.....	13
1.1- Algorithme de Principe.....	13
1.2- Détermination de l'état fondamentale électronique.....	14
1.3- Méthode des gradients conjugués.....	15
1.4. Principe du dynamique moléculaire ab initio.....	16
<b>Chapitre 3 : Structures des clusters et propriétés des métaux de transition.....</b>	<b>18</b>
1. Introduction.....	18
2. Les clusters de l'atome au massif.....	18

2.1. Classification des clusters.....	19
2.1.1. Classification selon la taille.....	19
2.1.2. Classification selon le type de liaisons.....	20
3. Forme géométrique des clusters.....	21
3.1. Formes ioniques.....	21
3.2. Formes induites électroniquement.....	21
4. Propriétés de métaux de transition (Chrome).....	22
4.1. Introduction.....	22
4.2.1. Définition simple d'un métal de transition.....	22
4.2. Présentation des matériaux.....	22
4.2.2 Généralités des métaux de transition.....	23
4.2.3 Généralités sur les métaux de transition.....	23
4.3. Les propriétés physiques des métaux de transition.....	24
4.3.1 Les propriétés structurales.....	24
4.3.2 Les propriétés électroniques.....	24
5. Le Chrome.....	25
5.1. Informations générales.....	25
5.2. Propriétés atomiques.....	26
5.3. Propriétés physiques.....	26
<b>Chapitre 4 : Description du code SIESTA.....</b>	<b>27</b>
1. Introduction.....	27
2. Le code SIETA.....	27
2.1. Exécution du programme.....	29
2.2. Utilisation des pseudopotentiels.....	30
2.3. Fichier de données d'entrée.....	30
2.3.1. Format du fichier d'entrées.....	30
2.3.2. Descripteurs généraux de système.....	31
2.3.3. Définition des bases.....	32
<b>Chapitre 5: Etude des propriétés physiques des nanomatériaux de chrome de 2 à 15 atomes.....</b>	<b>34</b>
1. Etude des propriétés structurales des nanomatériaux de Chrome purs.....	34
2. Etude des propriétés électroniques des nanomatériaux de Chrome purs.....	41
2.1. Energies de cohésions.....	41
2.2. HOMO-LUMO gap.....	42



<b>Chapitre 06: Etude des propriétés physiques des clusters de chrome dopés au bore de tailles 2 à 11 atomes.....</b>	<b>44</b>
1. Introduction.....	44
2. Etude des propriétés structurales des nanomatériaux de Chrome dopés au bore.....	44
3. Etude des propriétés électroniques des nanomatériaux de Chrome dopés au bore.....	50
3-1- Energies de cohésions.....	50
3-2- HOMO-LUMO gap.....	51
3-3- Moment magnétique.....	52
<b>Conclusion.....</b>	<b>54</b>
<b>Références.....</b>	<b>56</b>

:

# Introduction générale

Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométriques ou nano-objets. Le développement des nanotechnologies recèle un potentiel considérable d'avancées des connaissances et de transformations positives dans notre vie quotidienne : nouveaux outils de diagnostic médical, médicaments mieux ciblés notamment pour combattre les tumeurs cancéreuses ou d'autres maladies graves comme le Sida. Nous assistons de nos jours à un saut technologique porteur de percées nouvelles dans les technologies de l'information et de la communication.

Depuis quelques années, un fort engouement s'est développé pour tout ce qui touche aux "nanotechnologies". A partir des années 90, que la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un progrès considérable grâce aux nouvelles méthodes de synthèse mises en œuvre, il est actuellement possible d'élaborer diverses architectures (atomiques ou moléculaires) présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules...). L'intérêt croissant accordé à ce type de matériaux se justifie par le fait que ces derniers manifestent des propriétés physico-chimiques inhabituelles [1,2]. Cette particularité a conduit à de nombreuses applications pratiques et par conséquent a ouvert les portes d'un vaste domaine de recherche.

Les propriétés physiques d'un matériau peuvent changer considérablement lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique ; on peut distinguer l'influence de deux paramètres : La réduction du volume  $V$  et l'augmentation du rapport surface / volume ( $S/V$ ) [3,4].

Les physiciens se sont passionnés pour les propriétés physiques des nanomatériaux, liées à leur très faible taille ; cette particularité faite que ces nanomatériaux représente un état de la matière intermédiaire entre la molécule et le cristal massif.

Dans ce travail de master, on se propose d'étudier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des différentes formes des atomes de Chrome pur et des clusters de Chrome dopé avec l'atome de Bore dans la gamme de tailles ( $n=2-15$ ) pour le chrome pur et ( $n=2-10$ ) pour le chrome dopé au Bor en utilisant une méthode de simulation de dynamique moléculaire (MD) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient généralisée (GGA) implémentée dans le code SIESTA.

Dans la réalisation de ce travail nous avons suivi le plan suivant : Une recherche bibliographique et une introduction générale. .

Le premier chapitre présente les méthodes de chimies quantiques utilisées en cours de ce travail qui reposent sur un certain nombre d'approximations, En particulier les méthodes ab initio et DFT. Le deuxième chapitre concerne les différents principes de la méthode de dynamique moléculaire. Le troisième chapitre est consacré est la description de la structure générale des nanomatériaux et les propriétés des matériaux étudiés. Dans le quatrième chapitre on a présenté le code de calcul utilisé dans les calculs, en outre le code SIESTA. Les deux chapitres cinq et six nous avons présenté et interprété les différents résultats obtenus dans nos calculs sur les propriétés électroniques, magnétiques et structurales des nanostructures de Chrome pur de taille  $n=2-15$  atomes et des nanostructures de Chrome dopé au Bore de taille. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.  $n=2-10$  atomes.

# Chapitre 01 : Cadre théorique

## 1. Généralités :

### 1.1. Equation de Schrödinger dépendante de temps :

L'ensemble des propriétés d'un système constitué de noyaux et d'électrons peut être déterminé en résolvant l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde  $\Psi$  du système :

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1)$$

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

Où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien du système, la fonction propre  $\psi$  est une fonction d'onde qui décrit les propriétés du système et la valeur propre  $E$  associée est son énergie totale.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \quad (1.2)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans notre cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui, pour un système à  $n$  particules et  $m$  noyaux, s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.3)$$

$\hat{H}$  étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de  $M$  noyaux et  $N$  électrons. Les coordonnées  $\vec{r}_i$  regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron  $i$ , les coordonnées  $\vec{R}_j$

Celles du noyau  $k$ .  $\hat{H}$  peuvent se décomposer ainsi :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_K}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^M \sum_{1>K}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{kl}} = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (1.4)$$

Avec:

- $T_e$  est l'opérateur énergie cinétique des électrons et  $T_n$  celui des noyaux.
- $V_{ee}$ ,  $V_{ne}$  et  $V_{nn}$  représentant les interactions électrostatiques respectives électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

Nous allons voir dans la suite comment simplifier ce problème de  $N_e + N_n$  corps en interaction, pour pouvoir le résoudre.

## 1.2. Approximation Born Oppenheimer :

L'équation (1.4) peut se simplifier en exploitant le rapport de près de 1800 entre les masses des protons et des électrons. Les noyaux bougent ainsi beaucoup plus lentement que les électrons. Nous pouvons donc considérer, avec une bonne approximation, que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes dans l'espace. [5] Du point de vue quantique, on peut supposer l'interdépendance du mouvement nucléaire par rapport au mouvement électronique. Les électrons accompagnent les noyaux en modifiant leur fonction d'onde instantanément selon l'échelle de temps rapportée aux noyaux.

La fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire selon :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}). \quad (1.5)$$

L'hamiltonien décrit dans l'équation (1.4) peut se réduire à un Hamiltonien électronique:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_e + \hat{H}_n \\ \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec  $\widehat{H}_e$  sont des fonctions d'onde électroniques  $\Psi_e$  et des énergies électroniques  $E_e$ . L'énergie totale du système va donc être la somme de cette énergie électronique avec un terme de répulsion nucléaire constant :

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_n$$

## 2. Théorie de la DFT :

La théorie de la fonctionnelle de densité DFT (density functional theory) décrit un système en considérant la densité  $\rho(r)$  comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à  $n$  électrons est étudié dans l'espace de  $\rho(r)$  qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de  $3n$  de la fonction d'onde. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [8] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

- D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- Elle peut-être appliqué a des systèmes aussi différents que les matériaux covalentes, ioniques.
- L'aspect monoélectronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde.

Dans la théorie de la DFT, l'énergie c'est une fonction de la densité électronique  $\rho$  du système .

### 2.1. Densité électronique :

Dans les sections précédentes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables. Or, en tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé : nous parlerons plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume  $dr$ , définissant ainsi la densité électronique  $\rho$  correspondant à une fonction d'onde  $N$ -électronique  $\psi(N)$  est la fonction monoélectronique. Définie La densité de probabilité de présence du système dans la position  $r$  à l'instant  $t$  est alors donnée par le carré du module  $|\psi(r, t)|^2$  de la fonction d'onde.

Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Cette quantité s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons  $N$  :

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (1.7)$$

La densité électronique est riche d'informations : « la connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires » (E. Bright Wilson, 1965).

Le système inhomogène est subdivisé en volume élémentaire  $d^3r$ , dans lesquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante : un tel gaz est appelé jellium.

## 2.2. Théorème de Hohenberg-kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [9]. Les deux théorèmes sont comme suit :

### I.2.1. Première théorème de Hohenberg-kohn :

*« L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $v_{ext}(r)$  donné. »*

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (1.8)$$

$$\implies E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(r) dr \quad (1.9)$$

Avec  $F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$ , qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron. [10]

### 2.2.2 : Deuxième théorème de hohenberg-kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « l'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » [11].

Ce deuxième théorème découle du fait que, La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental.

La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho]$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie  $E[\rho]$ , et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle. [10]

### 2.3. Equation de kohn-Sham :

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham(K.S) qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r})^* \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

Ce couplage est alors inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées-en fait le choix de la base n'est pas aussi crucial que celui de la fonctionnelle pour l'énergie d'échange-corrélation. Une fois ce choix est fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité  $\rho$  au travers du cycle auto-cohérent. Un premier exemple de



base est un ensemble d'ondes planes. Son efficacité n'est certes pas la meilleure car il y a un besoin d'un grand nombre de fonctions planes pour l'expansion. Cela présente tout de même l'avantage de permettre l'utilisation de transformées de Fourier rapides entre les espaces direct et réciproque. Une base plus efficace serait bien entendu les orbitales de Kohn-Sham elles mêmes mais elles présentent le grand inconvénient de ne pas être connues au début du calcul. Une alternative est l'utilisation d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [12].

Les orbitales des K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{K}, \vec{r}) \quad (1.11)$$

$\varphi_j(\vec{K}, \vec{r})$  : sont les fonctions de base.

$C_{ij}$  : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construits, l'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \varphi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (1.12)$$

### 3. Théorie des pseudos potentiels :

L'utilisation de la fonctionnelle de la densité par les équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. Le principe des pseudopotentiels repose sur la séparation des électrons en deux parties : les électrons de valence et les électrons de cœur. En termes de fonction d'onde, cela revient à supposer que la probabilité de trouver un électron de cœur loin du noyau est quasiment nulle.

La création d'un nouveau potentiel correspondant aux électrons de cœur supposés gelés dans une configuration atomique de référence augmente la vitesse de calcul de  $V_S(r)$  dans les équations de Kohn et Sham. Ce potentiel dépend peu de l'environnement qui entoure l'atome,

il peut donc être calculé une fois pour toute. En appliquant cette idée aux équations de Kohn et Sham, l'équation:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r})\right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \longrightarrow \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) + v_R(\mathbf{r}_1)\right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.13)$$

Où représente les fonctions d'onde de valence,  $V_R$  et le potentiel ajouté à  $V_s$  qui donne le pseudopotentiel :

$$V_{\text{pseudo}} = V_s + V_R$$

Outre le fait que les valeurs propres des fonctions d'onde de valence  $\varepsilon_i$  doivent être identiques à celles des fonctions d'onde du système total, un certain nombre de règles concernant les fonctions d'onde doivent être vérifiées :

1. Les pseudo fonctions de valence sont sans nœuds et ne sont donc plus orthogonales aux fonctions de cœur.
2. Les pseudos fonctions sont identiques aux fonctions du système total au delà d'un rayon de coupure  $r_c$ .
3. La continuité des fonctions d'onde est valide en tout point.
4. La continuité des dérivés des fonctions d'onde existe en tout point.
5. La conservation de la norme est de mise :

$$\int \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})r^2 d\mathbf{r} = \int \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})r^2 d\mathbf{r} \quad (1.14)$$

Cette dernière condition trop restrictive en pratique sur la forme des pseudos fonctions pour  $r < r_c$  peut être levée en introduisant des corrections *a posteriori*.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels qui amènent des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calcul tous-électron).

Trois grandes familles de pseudopotentiels ont ainsi été créées : les pseudopotentiels dits à conservation de norme, les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou US [13] et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [14].

Le non conservation de la norme dans les deux cas précédents est compensé *a posteriori* par l'ajout d'un terme d'augmentation (correction) à la densité électronique.

### 3.1. Approximation du terme d'échange et corrélation :

La densité de spin  $\rho_2(r_1, r_2)$  représente la probabilité de trouver deux électrons avec des spins  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  quelconques dans deux éléments de volume  $dr_1$  et  $dr_2$ ,

$$\rho_2(r_1, r_2) = N(N-1) \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (1.15)$$

Pour des fermions chargés tels que les électrons, la probabilité de trouver l'électron 1 en  $r_1$  est largement dépendante de la position de l'électron 2 : nous dirons que leur mouvements sont corrélés. Mais la nature des fermions fait que les électrons se repoussent à cause de la répulsion coulombienne. Le principe de Pauli ainsi que la corrélation inter-électronique interdisent la présence des électrons de spin ( $\sigma = \pm 1/2$ ) dans la même région de l'espace au moyen de trou d'échange-corrélation (XC). Le terme « trou » représente la diminution de la densité électronique en  $r_2$  liée aux interactions électron-électron non classiques. La probabilité d'occupation spatiale s'écrit alors :

$$\rho(r_2^{\sigma_2}, r_1^{\sigma_1}) = \rho(r_{2/1}) \quad (1.16)$$

Et se développes-en:

$$\rho(r_{2/1}) = \rho(r_1) [\rho(r_2) + \rho_{xc}^{trou}] = \rho(r_1)\rho(r_2) + \rho(r_1)\rho_{xc}^{trou} \quad (1.17)$$

Le premier terme correspond à l'interaction coulombienne, alors que le deuxième terme représente l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou d'échange-corrélation. La matrice densité est ainsi définie et normalisée pour les paires d'électrons  $r_1$  et  $r_2$  de spins respectifs  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$

$$\sum_{\sigma_1, \sigma_2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \rho(r^{\sigma_1}, r^{\sigma_2}) = N(N-1) \quad (1.18)$$

Cependant la densité d'échange-corrélation peut s'exprimer sous la forme  $\rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)$  :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} = \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} \quad (1.19)$$

$$V_{ee} = U + E_{xc}.$$

U est le terme d'énergie électrostatique et  $E_{xc}$  celui d'échange-corrélation défini comme étant l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Un autre paramètre peut également être introduit qui permet de définir l'amplitude de la corrélation :  $\lambda$ . Pour  $\lambda=0$ , la corrélation est nulle et il n'y a pas d'interaction sur le système, alors que pour  $\lambda=1$ , le système sera entièrement corrèle. La densité de probabilité s'écrira alors :

$$\rho_\lambda(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2) = \rho_\sigma(r_1) n_\lambda(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2) \quad (1.20)$$

$n_\lambda(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2)$  est la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma_2$  dans le volume élémentaire  $d^3 r_2$  en  $r_2$  pourvu qu'un électron de spin  $\sigma_1$  soit dans le volume  $d^3 r_1$  en  $r_1$ .

### 3.1.1. Approximation locale de la densité (LDA) :

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme la densité électronique, l'énergie cinétique, etc. Elle est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(R)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) d^3 r \quad (1.21)$$

Où  $\varepsilon_{xc}$  représente la densité d'énergie d'échange-corrélation par quasi-particule. Elle se répartit en deux termes  $\varepsilon_x$  et  $\varepsilon_c$  qui désignent respectivement l'échange et la corrélation. Cette répartition permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac pour le gaz homogène d'électron :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}} \quad (1.22)$$

Par le concept de LDA il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. L'énergie de corrélation d'un gaz uniforme d'électrons n'est pas déterminée exactement. Cependant, certaines expressions approchées permettent de décrire les densités électroniques faibles ou élevées. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre, la LDA, présente des

inconvénients : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de cohésion, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [27]. Nous noterons que la LDA traite l'échange localement, alors que la méthode HF le traite sur tout le système rendant cette dernière mieux adaptée à ce genre de problème.

### 3.1.2. Approximation des gradients généralisée (GGA) :

Afin de corriger les erreurs de la LDA, d'autres approximations ont vu le jour. Dans un premier temps, les auteurs ont introduit un terme de gradient dans l'expression de l'énergie, en traitant la LDA comme le premier terme d'une série de Taylor :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)dr + \int C_{xc}(\rho(r))\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)}dr + \dots \quad (1.23)$$

Cette forme de fonctionnelle constitue l'approximation du gradient GEA (« Gradient Expansion Approximation »). Cette approximation donnant les résultats moins bons que la LDA, la fonctionnelle  $E_{xc}^{GEA}[\rho]$  a été modifiée afin de respecter les principales conditions aux limite. L'approximation résultante est appelée GGA pour « Generalized Gradient Approximation » :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (1.24)$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (1.25)$$

# Chapitre 02: Dynamique moléculaire ab-initio

## 1- Détermination des structures d'équilibre:

### 1.1- Algorithme de Principe:

Les équations de Kohn-Sham permettent de déterminer l'état fondamental électronique d'un système pour un ensemble de positions atomiques données. De là, il est possible de calculer les forces s'exerçant sur les atomes, de les déplacer, puis de recalculer l'état fondamental électronique pour les nouvelles positions. En continuant jusqu'à l'annulation des forces, on détermine ainsi le minimum absolu de l'énergie totale du système, qui correspond à sa géométrie d'équilibre, figure (1).

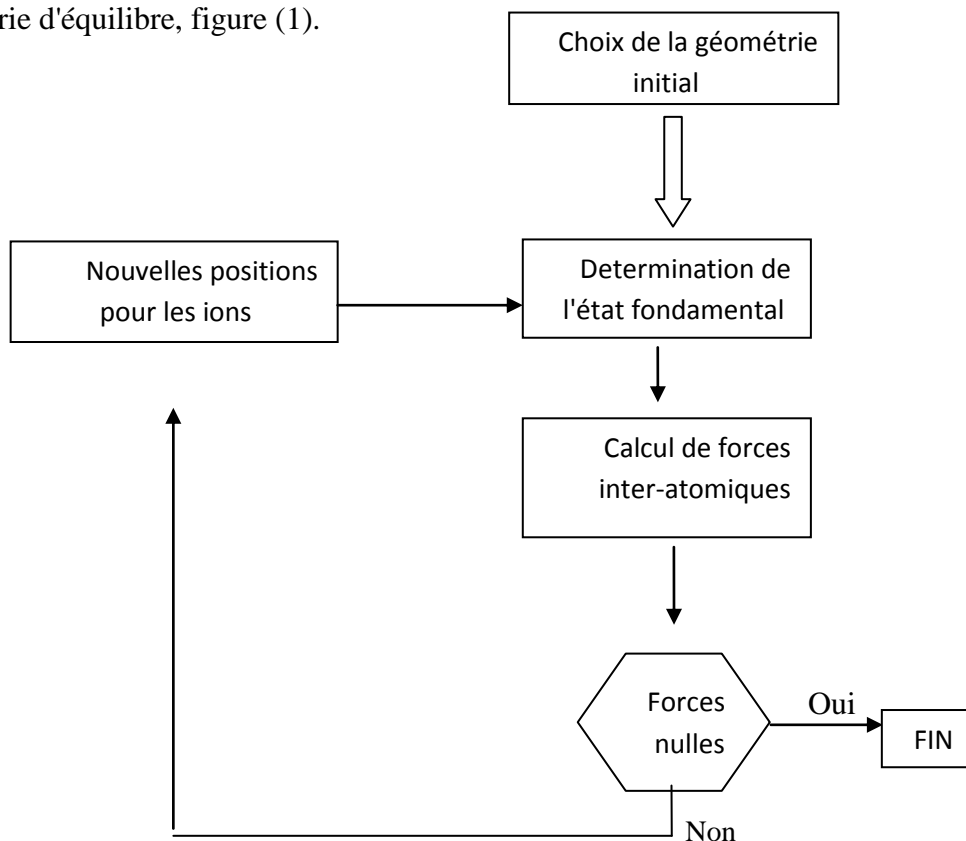


Figure (3-1): schéma de Principe pour la détermination de d'état fondamental électronique et géométrique d'un système d'atomes.

## 1.2- Détermination de l'état fondamentale électronique:

Pour connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale, en tirant parti du fait que cette énergie ne présente qu'un seul minimum [15]. Une méthode plausible consiste, à partir d'un jeu de fonctions d'onde initiales, à construire la densité électronique et l'hamiltonien de Kohn-Sham correspondant, puis à diagonaliser ce hamiltonien afin d'obtenir ses états propres. Ceux-ci serviront à construire une nouvelle densité puis un nouvel hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'auto cohérence, figure (3-2).

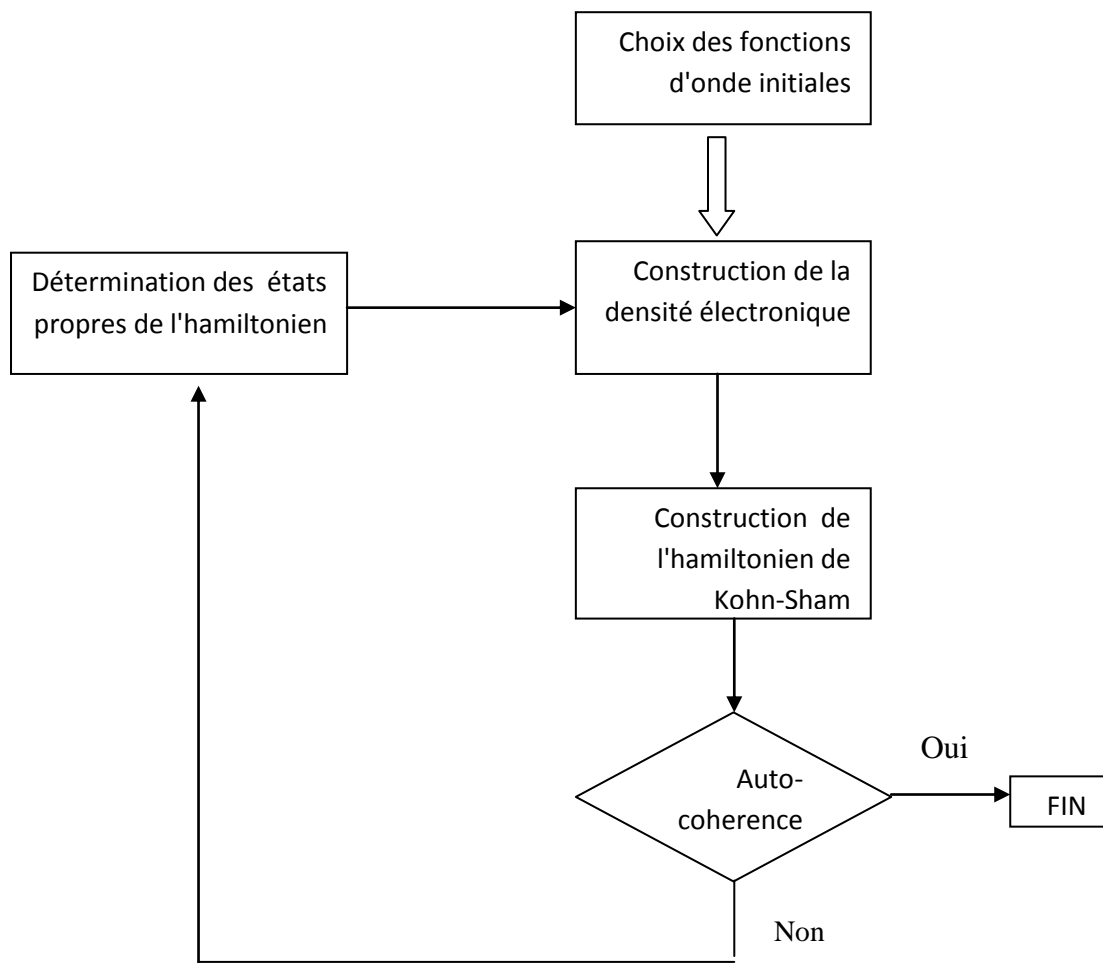


Figure (3-2) : Schéma de principe pour détermination de l'état fondamentale électronique par la résolution des équations de Kohn-Sham.

Les principaux inconvénients de cette approche sont que le nombre d'opérations effectuées à chaque pas est proportionnel au cube du nombre d'ondes planes et la mémoire nécessaire augmente comme son carré, ce qui en fait une approche très coûteuse en ressources et en temps [15].

Une autre manière de déterminer l'état fondamental du système est de minimiser directement son énergie totale. Une telle approche, beaucoup plus légère, permet de traiter avec efficacité des systèmes nettement plus gros. Nous discuterons ici les deux méthodes que nous avons utilisées dans nos calculs. La première, appelée méthode de recuit simulé, consiste à porter le système à une température donnée puis refroidir très lentement jusqu'à atteindre une très basse température et la deuxième c'est la méthode des gradients conjugués.

### 1.3- Méthode des gradients conjugués:

Avant d'exposer la méthode des gradients conjugués, il est utile de rappeler la méthode de "steepest descent" dite suivant la ligne de plus grande pente. Cette méthode consiste à déterminer le jeu de fonctions d'onde  $\psi_i$  qui minimisent l'énergie totale qui peut être vu comme le parcours d'un paysage montagneux (la surface d'énergie) plongé dans un épais brouillard (car on n'en connaît pas a priori la topologie). Une idée simple pour trouver le fond de la vallée est de suivre, à chaque pas, la ligne de plus grande pente (steepest descent).

La  $i$ -ième composante de sa direction  $g^{(n)}$  est donnée par la relation:

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \psi_i^{(n)*}} g^{(n)} = -H^{KS} \psi_i^{(n)} \quad (1)$$

Où l'exposant  $^{(n)}$  désigne l'itération courante. Une fois cette direction déterminée, il suffit de parcourir la surface d'énergie en la suivant jusqu'à un minimum, puis de déterminer, de nouveau à l'aide de l'équation (1), une nouvelle direction vers le minimum global. Une trajectoire est ainsi définie dans l'espace des degrés de liberté électroniques, au bout de laquelle, en principe, ce gradient s'annule.

Bien que chaque itération rapproche l'énergie totale de son minimum, il n'y a cependant aucune garantie que celui-ci sera atteint en un nombre fini de pas. D'autre part, cette manière de procéder empreinte rarement le chemin le plus court pour atteindre le minimum ; si le vecteur initial ne pointe pas dans la bonne direction, les vecteurs suivants vont être dirigés le



long de la vallée plutôt que vers son fond, et un grand nombre d'itérations va s'avérer nécessaire pour atteindre le minimum [15].

Dans la méthode SD, l'erreur commise lors d'une minimisation est proportionnelle au gradient déterminé au pas précédent, ce qui limite la vitesse de convergence. L'idée ajoutée dans la méthode des gradients conjugués est de rendre chaque pas indépendant du précédent [15].

Les directions successives sont obtenues à travers la relation :

$$d^{(n)} = g^{(n)} + \gamma^{(n)} d^{(n-1)} \quad (3.2)$$

$$(3.3) \gamma^{(n)} = \frac{(g^{(n)})^2}{(g^{(n-1)})^2}$$

Les minimisations suivant les directions conjuguées étant indépendantes, le sous-espace à explorer perd une dimension à chaque itération. Lorsque cet espace se réduit à un point (dimension 0), le minimum est atteint. En pratique, il est toutefois possible d'atteindre ce minimum à l'aide d'un nombre plus restreint d'itérations [15]. Différentes manières de mettre en œuvre la CGM ont été développées, avec pour objectifs la rapidité et une utilisation optimale de la mémoire [16-17].

#### **1.4. Principe du dynamique moléculaire ab initio:**

Malgré sa simplicité, le schéma de principe exposé ci-dessus s'avère particulièrement lent en pratique, car la détermination de l'état fondamental électronique est une opération coûteuse. Il est également à noter que les méthodes SD et CGM ne peuvent être utilisées que lorsque l'énergie ne présente qu'un seul minimum, s'est-à-dire lorsque les ions sont fixes. Dans le cas contraire, on peut aboutir à n'importe quel minimum local. Mais, les méthodes de dynamique moléculaire peuvent remédier à ce problème en permettant d'explorer tout l'espace de configuration d'un système donnée pour enfin choisir le minimum absolu de la structure étudiée.

La dynamique moléculaire consiste à considérer les fonctions d'onde comme des variables dynamiques du système, c'est-à-dire à leur donner des degrés de liberté fictifs, puis à traiter ces degrés de liberté fictifs à l'aide de la mécanique classique.

Lorsque les ions sont libres de se déplacer, il est aisé d'explorer les différents minima structuraux, et pas seulement le minimum global. Il suffit pour cela de prendre comme points de départ différentes configurations géométriques ; pour un choix adéquat des paramètres de simulation, le système relaxera alors vers la position d'équilibre la plus stable.

La figure (3-3) présente la manière de procéder. La principale différence par rapport à la figure (1) réside dans le fait que le calcul de l'état fondamental électronique a été extrait de la boucle principale. C'est précisément cette différence qui confère à la dynamique moléculaire ses performances accrues.

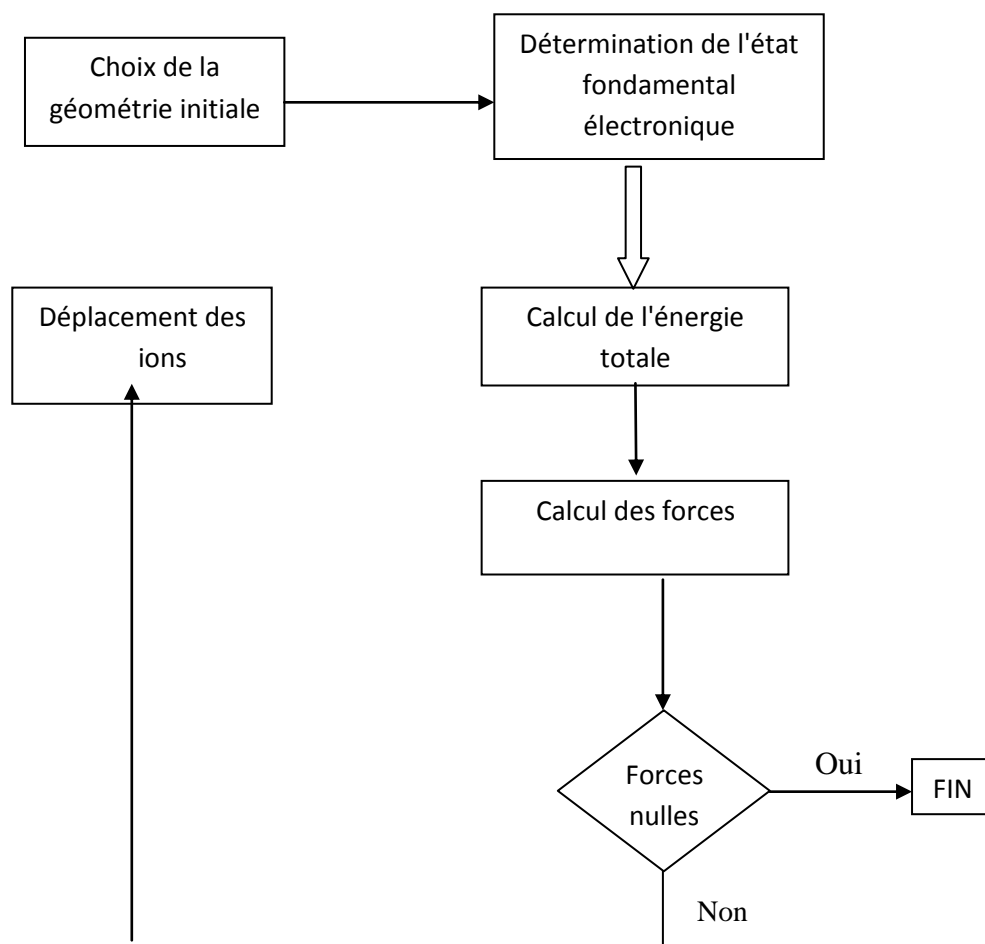


Figure (3-3) : Schéma de principe de la détermination de l'état d'équilibre le plus stable par la dynamique moléculaire.

# Chapitre 03 : Structures des clusters et propriétés des métaux de transition

## 1. Introduction :

Les clusters sont des petits agrégats d'atomes ou de molécules liés par des forces qui peuvent être métalliques, covalentes ou de van-der-waals. Ils contiennent un nombre d'atomes qui peut aller de quelques atomes à quelques milliers d'atomes.

L'étude des clusters est devenue un champ de recherche très actif pendant la dernière décennie. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés à l'étude des propriétés physicochimiques des clusters. L'intérêt de l'étude des clusters résulte de leurs champs d'applications importants. Les dimensions très petites donnent naissance à des propriétés largement différentes de celles des matériaux massifs. Les clusters ont un comportement spécial, il est différent des solides, les liquides et des gaz. Ils peuvent être traités comme une nouvelle classe de matériaux. L'étude des propriétés physiques et chimiques des clusters est devenue, donc, un axe de recherche très intéressé et plusieurs chercheurs ont consacré leurs efforts à dévoiler les différentes caractéristiques qui peuvent être utilisés dans plusieurs applications technologiques récentes.

## 2. Les clusters de l'atome au massif :

Les clusters sont des agrégats d'atomes ou de molécules avec une répétition régulière de blocs de base construits d'une manière arbitraire. Les clusters peuvent être caractérisés par la formule :

$$X_n (3 \leq n \leq 10^{5-7}) \quad (3.1)$$

Les molécules ont une structure et une composition facile à définir, forment aussi des systèmes ont un nombre d'isomères très réduit. Pour les clusters, même s'ils sont petits, un grand nombre d'isomères peut être remarqué. Par exemple, Davis et al. [18]

Les propriétés des clusters sont complètement différentes de celles des matériaux massifs. Pour les matériaux massifs, la structure des bandes (niveaux énergétiques) permet la connaissance de leurs propriétés. Les systèmes finis sont essentiellement caractérisés par des niveaux discrets, au minimum la partie la plus basse de leur spectre énergétique. D'après les calculs de l'état solide, les spectres des électrons singuliers dans les solides se regroupent dans des bandes, chacune contient un continuum de niveaux énergétiques. Lorsque plusieurs atomes se rassemblent, le processus de dédoublement continu en produisant d'autres niveaux qui se rapprochent les uns des autres. Il y a, donc, un passage du système de niveaux discrets vers le système de niveaux continus. Ce passage du discret vers le continu est un processus permanent.

En première approximation, les petits clusters peuvent être étudiés par des méthodes chimiques (comme les atomes) et les grands clusters nécessitent l'utilisation des techniques provenant de la physique du solide, des techniques plus sophistiquées sont indispensables lorsque la taille du cluster augmente. L'étude des clusters impose, donc, une classification de ces derniers selon leurs tailles.

## **2.1. Classification des clusters :**

La structure de l'édifice atomique varie énormément en fonction de la nature des éléments chimiques et du nombre d'atomes « n » qui constituent le cluster. Il en résulte que les propriétés intrinsèques de ces nonograins sont principalement gouvernées par deux facteurs : leur taille et la nature chimique des éléments qui les composent. On peut, donc, classer les clusters par deux approches différentes :

### **2.1.1. Classification selon la taille :**

Le nombre d'atomes qui constituent le cluster a une influence directe sur sa taille. Lorsque le nombre « n » augmente la taille du cluster augmente et vice versa. En considérant la fraction des atomes de surface aux atomes du volume, les clusters peuvent être classé comme suit :

- **Les microclusters:**

Le nombre d'atomes « n » vari entre 2 et 13 ( $2 \leq n \leq 13$ ). Leur diamètre est généralement inférieur à 1nm [19]. Dans ce type de cluster, on observe un changement drastique des propriétés en passant de n à n+1.

- **Les petits clusters :**

Le nombre d'atomes constituants les clusters est compris entre 13 et 100 ( $13 \leq n \leq 100$ ), leur taille varie entre 1nm et 3nm et la fraction d'atomes superficiels aux atomes du volume est comprise entre 0.5 et 0.9 [19].

- **Les grands clusters :**

Le nombre d'atomes dans ce type de clusters est compris entre 100 et 2000 atomes ce qui donne une taille comprise entre 3 nm et 100 nm environ et une fraction d'atomes de surface aux atomes du volume inférieure à 0.5 [19].

- **Les petites particules :**

Lorsque le nombre d'atomes dans un cluster dépasse les 2000 atomes, ce dernier importe progressivement les propriétés du solide massif, et par conséquent, il ne sera plus traité comme un cluster mais comme une particule produisant les propriétés physiques du solide.

### **2.1.2. Classification selon le type de liaisons :**

Pour un agrégat d'atomes identiques, le type de liaison est essentiellement fonction de la configuration électronique de l'élément chimique mis en jeu. En effet, la configuration électronique de chaque atome détermine le type de liaison qu'il pourra engager avec ses voisins. Ces liaisons peuvent être décrites à l'aide d'une base d'orbitales électronique (s, p, d, f,.....) ou avec des orbitales hybrides constituées de combinaisons linéaire des orbitales précédentes [20].

En considérant le type de liaison présent dans les clusters, on peut les classé dans cinq classes :

- ✓ Liaison de Van-Deer-Waals : ce sont des liaisons très fragiles caractérisant les gaz rares.
- ✓ Liaison métallique : c'est une liaison existant entre les atomes appartenant aux métaux.
- ✓ Liaison covalente : c'est une liaison qui caractérise les semi-conducteurs.
- ✓ Liaison ionique : pour les halogénures des alcalins d'électronégativité considérable.
- ✓ Liaison hydrogène : présente dans la molécule d'eau et dans les structures organiques.

### **3. Forme géométrique des clusters :**

La forme géométrique du cluster dépend, bien sûr, des détails des liaisons interatomiques. D'autre part, la liaison est une conséquence des effets électroniques et ionique existant entre les constituants du cluster. Comme exemple, on peut discuter brièvement deux types de formes géométriques : la forme résultant d'arrangement atomique et la forme inspirée des effets de la structure électronique.

#### **3.1. Formes ioniques :**

Les cas les plus clairs des potentiels atome-atome sont les gaz rares. L'interaction est purement de type Van-Deer-Waals.

Pour les clusters de plus de 7 atomes présentant une symétrie pentagonale, actuellement une bipyramide avec un anneau de 5 atomes couvert par deux atomes additionnels. Les clusters plus larges s'obtiennent par addition d'atomes de leurs cotés jusqu'à l'obtention d'un icosaèdre plus grand. Ceci conduit à une suite de clusters contenant 55, 147, 309, 561...atomes. L'énergie de surface est minimisée par la formation des surfaces triangulaires planes.

#### **3.2. Formes induites électroniquement :**

L'effet de la structure électronique joue un rôle crucial dans la forme géométrique des clusters. Il constitue une réalisation typique de l'effet Jahn-Teller [21]. Ces derniers démontrent que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule. Les molécules et les clusters peuvent

changer leur forme et auront tendance à avoir un mécanisme efficace pour atteindre un état fondamental stable.

## **4. Propriétés de métaux de transition (Chrome)**

### **4.1 Introduction**

Les métaux de transition occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique, en effet ils sont largement utilisés comme la fabrication des supraconducteurs, la constitution des alliages, etc....

La haute conductivité de ces matériaux, les destine à des applications électrochimiques. On les utilise dans la fabrication des piles à combustibles et des détecteurs.

### **4.2 Présentation des matériaux**

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états «d». Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d.

Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états «s» commencent à être occupés avant que les états «d» ne se saturent.

Ces états «d» dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états «s» de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états «s» de valence et les électrons de cœur.

Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme Cr, Mo et W. leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique [22].

#### **4.2.1 Définition simple d'un métal de transition :**

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement

métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

Tableau de Mendeleïeff actuel

Eléments du groupe <i>s</i>										Eléments du groupe <i>p</i>																
I A		II A		Eléments du groupe <i>d</i>										III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	<sup>2</sup> He						
<sup>1</sup> H		<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be																		<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne
<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg			III B	IV B	V B	VI B	VII B	← VIII →	I B	II B									<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar	
<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> Ti	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe	<sup>27</sup> Co	<sup>28</sup> Ni	<sup>29</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br	<sup>36</sup> Kr			<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Sn	<sup>51</sup> Sb	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I	<sup>54</sup> Xe	
<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag	<sup>48</sup> Cd	<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Sn	<sup>51</sup> Sb	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I	<sup>54</sup> Xe			<sup>81</sup> Tl	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup> At	<sup>86</sup> Rn	
<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	<sup>57</sup> La	<sup>72</sup> Hf	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> W	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os	<sup>77</sup> Ir	<sup>78</sup> Pt	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> Hg	<sup>81</sup> Tl	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup> At	<sup>86</sup> Rn									
<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Ra	<sup>89</sup> Ac																								

Eléments du groupe <i>f</i>													
<sup>58</sup> Ce	<sup>59</sup> Pr	<sup>60</sup> Nd	<sup>61</sup> Pm	<sup>62</sup> Sm	<sup>63</sup> Eu	<sup>64</sup> Gd	<sup>65</sup> Tb	<sup>66</sup> Dy	<sup>67</sup> Ho	<sup>68</sup> Er	<sup>69</sup> Tm	<sup>70</sup> Yb	<sup>71</sup> Lu
<sup>90</sup> Th	<sup>91</sup> Pa	<sup>92</sup> U	<sup>93</sup> Np	<sup>94</sup> Pu	<sup>95</sup> Am	<sup>96</sup> Cm	<sup>97</sup> Bk	<sup>98</sup> Cf	<sup>99</sup> Es	<sup>100</sup> Fm	<sup>101</sup> Md	<sup>102</sup> No	<sup>103</sup> Lw

Figure (3.1) : Les métaux de transition dans le tableau périodique.

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales «d» incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales «d» se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund.

#### 4.2.2 Généralités des métaux de transition :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90 % de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales «d» qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ...

On appelle **élément de transition**, les éléments dont l'état atomique possèdent une couche «d» (**métaux de transition**) ou f (**lanthanides, actinides**) partiellement remplie.

*Série 1* Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

*Série 2* Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

*Série 3* Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

Existe-t-il ainsi trois différentes séries de métaux de transition. La première série contient les métaux les plus utilisés. Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de



leurs électrons de valence dans les orbitales «s» et «d». À partir de 6 électrons dans les orbitales d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons.

### **4.3. Les propriétés physiques des métaux de transition :**

#### **4.3.1 Les propriétés structurales :**

Les métaux de transition se présentent suivant trois structures principales, la structure cubique centrée, la structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte.

Les éléments des colonnes VA et VIA cristallisent dans la structure cubique centrée, dont chaque atome est entouré de huit proches voisins. Les coordonnées dans la maille élémentaire sont  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , la distance entre deux proches voisins est  $a\sqrt{3}/2$ , cette structure correspond au groupe spatial F43m qui fait intervenir 24 opérations de symétries.

D'autres éléments de transition et plus particulièrement ceux de la huitième colonne du groupe des éléments de transition (Ni, Pd, Pt) cristallisent dans une structure cubique à faces centrées dont la base comporte des atomes ayant les positions  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/2, 1/2, 0)$  ;  $(1/2, 0, 1/2)$  et  $(0, 1/2, 1/2)$ .

#### **4.3.2 Les propriétés électroniques :**

Dans l'étude des métaux de transition, il convient d'étudier la structure électronique à partir de laquelle on détermine les caractéristiques du matériau notamment la largeur de la bande «d» et sa position.

Dans la structure cubique centrée la largeur de la bande «d» représente la différence d'énergie entre le niveau d'énergie H12 et H25, tandis que pour la structure cubique à faces centrées elle se déduit par la différence des niveaux  $x_1$  et  $x_5$  [23]. En général la largeur de cette bande varie de 5 à 10 eV.

Une analyse détaillée des métaux de transition a montré l'existence d'importantes irrégularités, dans la densité d'états, nous notons :

Pour les métaux de transition, dont la phase d'équilibre est une structure cubique à faces centrées, l'existence d'un pic de densité d'états près de haut de la bande, explique la stabilité de la structure.

Tandis que pour les métaux de transition qui possèdent une phase d'équilibre cubique, on note l'existence d'un minimum de densité d'états, séparant la bande «d» en deux parties, ce minimum est confirmé par les mesures de la chaleur spécifique. Il correspond physiquement à une fonction d'onde liante pour la demie bande inférieure et une fonction antiliante pour la demie bande supérieure, ceci se produit du fait que le couplage spin orbite entraîne un élargissement de la structure de bande sans modification du centre de gravité de  $n(E)$ , il peut même introduire une bande d'énergie interdite dans la densité d'états [23].

## 5. Le Chrome:

Le chrome (Tableau.I.1) a été découvert par **Louis Nicolas Vauquelin** (France) en 1797. Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24, son étymologie vient du grec « chroma » signifiant couleur, car les composés du chrome sont différemment colorés. Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, de couleur gris-acier-argentée. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

Pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fini brillant, le chrome est utilisé en métallurgie :

- Comme constituant d'alliage (acier inoxydable),
- Dans le plaquage au chrome,
- Et dans l'aluminium anodisé.

Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre (lunetterie). Les chromates et les oxydes de chrome sont utilisés dans les colorants et les peintures.

### Propriétés du chrome:

#### 5.1. Informations générales [24] :

Nom, symbole, numéro	Chrome, Cr, 24
Série chimique	Métal de transition
Groupe, période, bloc	6, 4, d
Masse volumique	7,15 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C)
Dureté	7,5
Couleur	Blanc-argenté

### 5.2. Propriétés atomiques [24] :

Masse atomique	$51.9961 \pm 0,0006 \text{ u}^1$
Rayon atomique (calc)	140 pm (166 pm)
Rayon de covalence	$1,39 \pm 0,05 \text{ \AA}^3$
Configuration électronique	[Ar] $3d^5 4s^1$
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Etat(s) d'oxydation	6, 3, 2
Oxyde	acide fort
Structure cristalline	cubique centré

### 5.3. Propriétés physiques [24] :

État ordinaire	Solide
Point de fusion	$1\ 907 \text{ }^\circ\text{C}^1$
Point d'ébullition	$2\ 671 \text{ }^\circ\text{C}^1$
Énergie de fusion	$16,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Énergie de vaporisation	$344,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Volume molaire	$7,23 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Pression de vapeur	990 Pa à $1\ 856,85 \text{ }^\circ\text{C}$
Vitesse du son	$5\ 940 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$

# Chapitre 04 : Description du code SIESTA

## 1. Introduction:

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer les propriétés physiques des petits clusters métalliques. D'après les études déjà réalisées, il est clair que la méthode de caractérisation a une influence sur les propriétés physique telles que la structure cristalline, les longueurs de liaison inter-atomiques et les moments magnétiques.

Les calculs ab initio fournissent un moyen intéressant pour la détermination des différentes propriétés physiques des matériaux. Dans la plupart des calculs réalisés, les résultats obtenus étaient comparables aux données expérimentales, ce qui donne une importance primordiale à ce type de calcul. Sur la base de cette technique de calcul, plusieurs codes de calcul ont été mis en place pour établir des moyens de calcul sophistiqués, précis et faciles à employer.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenté le code de calcul utilisé et qui est destiné à l'étude des propriétés des matériaux contenant un nombre réduit d'atomes, ce code est dit "SIESTA" [25,26].

## 2. Le code SIETA:

Le code SIESTA de "Spanish Initiative Electronic Simulation with Thousands of Atoms" est un programme de calcul développé par Soler et al. en 2002. Ce code permet d'exécuter des calculs de structure électronique et des simulations de dynamique moléculaire dans les solides et molécules. Les principales caractéristiques de ce programme sont les suivantes:

- Il emploie la théorie de la fonctionnelle de densité standard dans l'approximation de densité locale (LDA) ou de gradient généralisé (GGA).

- Il utilise les pseudopotentiels norme-conservés dans leur forme complètement non locale (Kleinman-Bylander).

- L'ensemble de base est sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques numériques (LCAO). Il emploie des moments angulaires orbitaux arbitraires, multiple zêta, des orbitales polarisées et non localisées.

- Il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur l'espace réel afin de permettre le calcul des potentiels de Hartree et d'échange-corrélation et leurs éléments de matrice.

- Sans considérer la méthode standard des valeurs propres de Rayleigh-Ritz, il permet l'utilisation des combinaisons linéaires des orbitales occupées localisées, ce qui rend le temps et la mémoire nécessaires pour le calcul proportionnels au nombre d'atomes. Les simulations de quelques centaines d'atomes sont faisables en utilisant des machines modernes.

- Ce programme est écrit en FORTRAN90. En particulier, de la mémoire est assignée dynamiquement, par conséquent, il n'est pas nécessaire de recompiler le programme lorsque la taille du problème change.

En utilisant ce programme, on peut généralement obtenir:

- Les énergies totales et partielles.
- Les forces atomiques.
- Les tenseurs de contraintes.
- Les moments dipolaires électriques.
- Les populations des bandes et des orbitales dans les atomes (Mulliken).
- La densité des électrons.
- La relaxation géométrique pour les cellules fixes ou variables.
- La dynamique moléculaire à température constante.
- La dynamique des cellules variables (Parrinello-Rahman).
- Les calculs de spins polarisés (colinéaires ou non).
- Les densités d'état local et sa projection orbitale.

- La structure de bandes.

### **2.1. Exécution du programme:**

Le programme SIESTA dispose de plusieurs exemples d'application. Dans ces exemples, il existe un nombre de fichiers d'entrées typiques d'extension ".fdf" (flexible data format) qui présentent une base possible pour créer le fichier d'entrée pour n'importe quelle simulation. La seconde donnée nécessaire pour exécuter le programme SIESTA est le pseudopotentiel donné sous forme d'un fichier non formaté d'extension ".vps" ou de type ASCII d'extension ".psf". Les deux types de fichiers sont équivalents et conduisent aux mêmes résultats, mais le fichier ASCII est plus transportable et plus lisible. Les pseudopotentiels non disponibles peuvent être générés en utilisant le programme ATOM. Après avoir exécuté un calcul SIESTA, l'utilisateur trouvera un ensemble de fichiers dans son dossier d'exécution tels que :

- système.XV (les positions et les vitesses finales).
- système.STRUCT\_OUT (contient les vecteurs et les positions finaux de la cellule dans le format cristallographique).
- système.DM (la matrice densité pour permettre un redémarrage du calcul).
- système.ANI (les coordonnées de toutes les étapes de déplacement des atomes).
- système.Fa (les forces exercées sur les atomes).
- système.EIG (les valeurs propres de l'Hamiltonien de Kohn-Sham).
- système.out (fichier de sortie standard qui contient tous les résultats).

Ici le terme "système" désigne le non choisi par l'utilisateur pour le système atomique ou moléculaire, sujet du calcul. Chaque système est constitué par un ou plusieurs espèces atomiques disposées selon une géométrie prédéfinie par l'utilisateur. Pendant l'exécution du calcul, le programme change les positions des espèces atomiques afin

de rechercher la position d'énergie minimale pour laquelle, les propriétés physiques seront déterminées.

## **2.2. Utilisation des pseudopotentiels:**

Pour chaque espèce atomique définie d'entrée (système.fdf), l'utilisateur doit introduire un pseudopotentiels atomique sous forme d'un fichier soit binaire (extension.vps) ou de type ASCII (extension .psf). Ces pseudopotentiels sont lus au début de l'exécution. Les pseudopotentiels peuvent être générés en utilisant le programme ATOM se trouvant dans le répertoire siesta/Pseudo/atome du package Siesta.

## **2.3. Fichier de données d'entrée:**

### **2.3.1. Format du fichier d'entrées:**

Le fichier d'entrée standard contient toutes les informations physiques du système et des paramètres de simulation nécessaires pour l'exécution du programme. Ce fichier est écrit dans un format spécial appelé FDF, développé par Alberto Garcia et José M. Solder. Ce format permet à des données d'être ordonné dans n'importe quel ordre, ou d'être omises en faveur des valeurs par défaut. Ici nous proposons un aperçu sur le fichier FDF qui basé sur les règles suivantes:

- La syntaxe de FDF est un ensemble d'informations physiques données sous formes de valeurs précises. Les valeurs non indiquées dans le fichier d'entrée sont assignées par défaut.

- Tout les textes suivis par le caractère # sont considérés comme commentaires.

- Les valeurs logiques sont spécifiées par : T, true, .true., yes, F, false, .flase., no. Le caractère "espace" est également équivalent true.

- Les caractères chaines ne doivent pas être mis entre apostrophes.

- Les valeurs réelles qui représentent les magnitudes physiques doivent être suivies par leurs unités. Il est important d'inclure une virgule décimale dans les nombres réels pour les distinguer des nombres entiers.

- Les structures de data complexes sont dits " blocs " et doivent commencer par le symbole " % ". Pour chaque bloc, on doit spécifier le début et la fin comme suit : " % block label " au début et " % endbloc label " à la fin.

Il est à noter que, plusieurs informations peuvent être transmises à SIESTA dans le fichier d'entrée à travers des étiquettes fdf. Presque toutes les étiquettes sont facultatives : le programme SIESTA assignera un défaut pour les étiquettes non disponibles si nécessaire. Les seules étiquettes obligatoires dans n'importe quel fichier d'entrée sont : NumberOfSpecies, et ChemicalSpeciesLabel en plus des positions atomiques primaires soit dans AtomicCoordinatesAnd AtomicSpecies ou bien à travers le bloc Zmatrix.

### **2.3.2. Descripteurs généraux de système:**

**SystemLabel** (chaîne) : un seul mot (20 caractères au maximum sans espaces) contenant le surnom du système, utilisé pour nommer les fichiers de sortie.

Valeur par défaut : siesta

**NumberOfSpecies** (entier) : nombre d'espèces atomiques présents dans la simulation, mais avec des pseudopotentiels ou des ensembles de base différents.

Valeur par défaut : pas de valeur par défaut, l'utilisateur doit introduire cette variable.

**NumberOfAtoms** (entier) : nombre d'atomes présents dans la simulation.

Valeur par défaut : pas de valeur par défaut, l'utilisateur doit introduire cette variable.

**ChemicalSpeciesLabel** (bloc de data) : ce bloc spécifie les différents espèces, leur assignant un nombre pour identification. SIESTA reconnaît les différents atomes par leurs numéros atomiques respectifs.

**AtomicMass** (bloc de data) : il permet à l'utilisateur d'introduire les masses atomiques des différents espèces utilisés dans le calcul, utilisé généralement dans la dynamique d'isotopes. Si l'indexe des espèces est absent dans le bloc, la masse normale qui



correspond au numéro atomique est supposée. Si l'utilisateur n'introduit pas ce bloc, le programme choisit les masses atomiques naturelles pour tous les espèces. Chaque espèce est caractérisée par une ligne contenant, en plus du numéro d'espèce (entier), un nombre désignant la masse atomique (réel). Ici, l'ordre n'est pas important et s'il n'y a pas de nombre réel et/ou entier, la ligne sera ignorée par le programme.

**NetCharge** (réel) : spécifie la charge nette du système<sub>l</sub> (en unités  $e$ ). Pour les systèmes chargés, l'énergie converge lentement avec la taille de la cellule. Pour les molécules et les atomes, un terme correctif de Madelung est appliqué à l'énergie pour faciliter la convergence avec la taille de la cellule (ceci s'applique uniquement pour les cellules CS, CC et CFC). Pour les autres cellules. Pour les autres cellules ou pour les systèmes périodiques, ce terme de correction ne s'applique pas et l'utilisateur est averti par le programme [25,26].

### 2.3.3. Définition des bases:

**PAO.BasisSize** (chaîne) : Il définit des tailles habituelles de la base. Son effet apparaît uniquement lorsque le bloc **PAO.Basis** est absent. Les valeurs possibles sont :

- SZ ou MINMAL : base minimale ou simple- $\zeta$ .
- DZ : base à double zêta, dans l'arrangement défini par **PAO.BasisType**.
- SZP : base à simple- $\zeta$  en plus des orbitales polarisées.
- DZP ou STANDARD : même cas de DZ avec orbitales polarisées. Les orbitales polarisées sont structurées à partir de la théorie des perturbations et sont définies avec un moment magnétique angulaire minimal  $l$  tel qu'il n'y a pas d'orbitales occupées avec le même  $l$  dans la bande de valence dans la configuration atomique de l'état fondamental. Ce qui polarise la bande  $l-1$  correspondante.

Valence par défaut : STANDARD

**PAO.EnergyShift** (énergie réelle) : la valeur du rayon de coupure pour l'orbitale de confinement. C'est l'énergie d'excitation du PAO due au confinement au rang fini. Il offre une procédure générale pour définir le rayon de confinement du PAO original (premier zêta) pour toutes les espèces garantissant la compensation de la base. Son effet apparaît uniquement lorsque le bloc **PAO.Basis** n'est pas présent ou lorsque les

rayons spécifiés dans ce bloc sont nuls pour le premier zeta. On note que sa valeur est toujours positive.

Valeur par défaut : 0.02 Ry

**LatticeConstant** (longueur réelle) : permet d'introduire le paramètre de maille du réseau cristallin.

Valeur par défaut : la taille minimale du système (supposée être une molécule) sans interactions inter cellulaires plus 10%.

**LatticeParameters** (bloc de data) : la méthode cristallographique pour spécifier les valeurs du réseau, sous forme de six nombre réels : trois modules des vecteurs a, b et c mesurés en unités de **LatticeConstant** et trois angles définis entre ces vecteurs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  mesurés en degrés.

Valeur par défaut :

1.0 1.0 1.0 90. 90. 90.

**LatticeVectors** (bloc de data) : les vecteur de la cellule sont lus en mêmes unités que le paramètre de réseau. Ils sont lus comme une matrice CELL(ixyz, ivector), chaque vecteur s'écrit sur une ligne.

Valeur par défaut :

```
1.0 0.0 0.0
0.0 1.0 0.0
0.0 0.0 1.0
```

Si **LatticeConstant** est pris par défaut, le bloc **LatticeVectors** reste diagonal mais pas nécessairement cubique.

**SpinPolarized** (logique) : variable logique qui permet le choix entre le calcul à spin polarisé (.true.) ou non polarisé (.false.)

Valeur par défaut : false.

# Chapitre 05: Etude des propriétés physiques des nanomatériaux de chrome de 2 à 15 atomes

## 1- Etude des propriétés structurales des nanomatériaux de Chrome purs

Dans l'analyse des propriétés de nos nanomatériaux on commencera par l'analyse des structures obtenues selon leurs géométries. Cela est basé sur les positions des atomes dans les clusters relaxés et des distances interatomiques. On premier lieu, on constate que lorsque la taille des clusters augmente de 2 vers 15 atomes on a tendance à obtenir des structures de plus en plus compact ; les distances interatomiques se trouvent réduites lorsque la taille des clusters augmente. D'autre part, les clusters obtenus possèdent des structures complètement différentes de celle du massif que sa soit en terme de positions atomiques ou en terme de longueurs de liaisons entre les atomes. Il est à noter aussi que les propriétés physiques de ces clusters dépendent directement de cette la forme géométrique des clusters [27]. Nous allons commencer par la description des géométries de tous les clusters de chrome obtenus dans nos calculs :

### Cluster de Cr<sub>2</sub>:

$$E_{b/atom} = 1.5645 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 2.20096 \text{ eV}$$

Deux atomes de chrome sont lié entre eux avec une distance de 3.366 Å . L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) est de 1.5645 eV/atome et un HOMO-LUMO gap 2.201 eV.



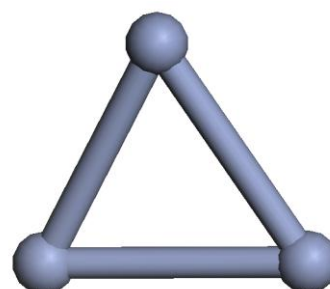
### Cluster de Cr<sub>3</sub>

$$E_{b/atom} = 1.6276 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.81829 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie : D<sub>3h</sub> (6m<sup>2</sup>)



La structure du cluster  $\text{Cr}_3$  forme un triangle équilatéral avec deux longueurs de liaisons (Cr-Cr) de 3.396 Å, et une troisième liaison (Cr-Cr) de 3.344 Å. L'énergie de cohésion calculée par la méthode DFT-GGA (de l'anglais Density Functional Theory - General Gradient Approximation) est de 1.6276 eV/atome, un HOMO-LUMO gap égale à 1.81829 eV et une symétrie  $D_{3h}$  ( $6m2$ ).

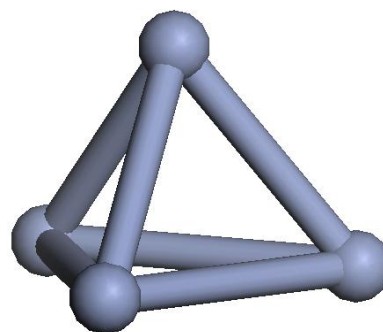
#### Cluster de $\text{Cr}_4$ :

$$E_{b/\text{atom}} = 1.6778 \text{ eV}$$

$$\mu_{/\text{atom}} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.66965 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie  $C_{3v}$  ( $3m$ )



La structure du cluster de  $\text{Cr}_4$  forme une pyramide à base triangulaire. Les longueurs de liaisons des atomes de base sont équivalentes et la longueur des trois autres liaisons sont aussi équivalentes. Son énergie de cohésion est de 1.6778 eV, son HOMO-LUMO gap est de 1.66965 eV et sa symétrie est ( $3m$ ).

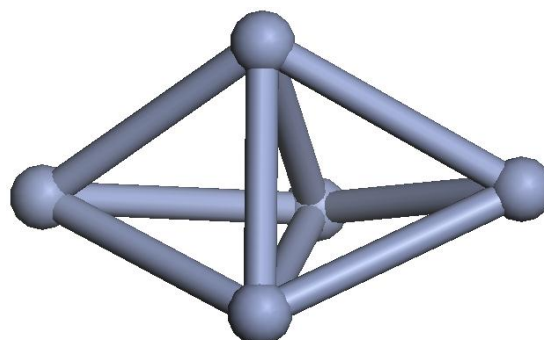
#### Cluster de $\text{Cr}_5$

$$E_{b/\text{atom}} = 1.6861 \text{ eV}$$

$$\mu_{/\text{atom}} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 1.32216 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie  $C_{2v}$  ( $mm2$ )



La structure du cluster de  $\text{Cr}_5$  forme une bipyramide à base triangulaire avec une énergie de cohésion est de 1.6861 eV son HOMO-LUMO gap est de 1.32216 eV et sa symétrie est  $C_{2v}$  ( $m\bar{2}$ ).

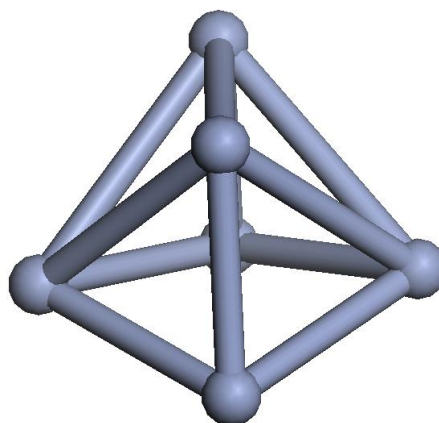
### Cluster de $\text{Cr}_6$

$$E_{b/\text{atom}} = 1.6631 \text{ eV}$$

$$\mu_{\text{atom}} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.96835 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie :  $C_s$  ( $m$ )



Le cluster de  $\text{Cr}_6$  forme une avec une allure pyramidale compact avec une énergie de cohésion est de 1.6631 eV, un HOMO-LUMO gap de 0.968356 eV et une symétrie  $C_s$  ( $m$ ).

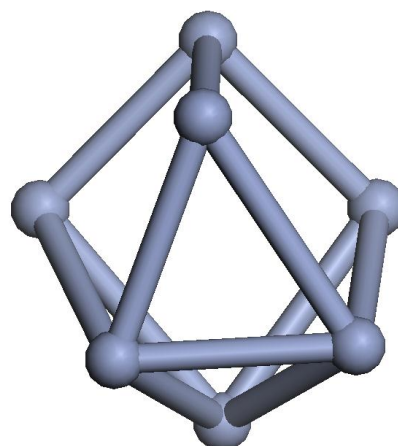
### Cluster de $\text{Cr}_7$ :

$$E_{b/\text{atom}} = 1.6944 \text{ eV}$$

$$\mu_{\text{atom}} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.86134 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie  $C_s$  ( $m$ )



La structure du cluster de  $\text{Cr}_7$  forme pseudosphérique compacte avec une énergie de cohésion est de 1.6944 , son HOMO-LUMO gap est de 0.86134 eV et sa symétrie est  $C_s$  ( $m$ ).

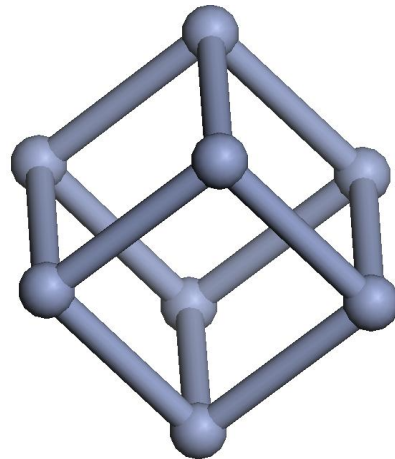
### Cluster de Cr<sub>8</sub>:

$$E_{b/atom} = 1.6873 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.29052 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie : Oh (m3m)



La structure du cluster de Cr<sub>8</sub> forme un cube avec une énergie de cohésion est de 1.6873 eV qui est calculée par la méthode DFT-GGA, son HOMO-LUMO gap est de 0.29052 eV et sa symétrie est Oh (m3m).

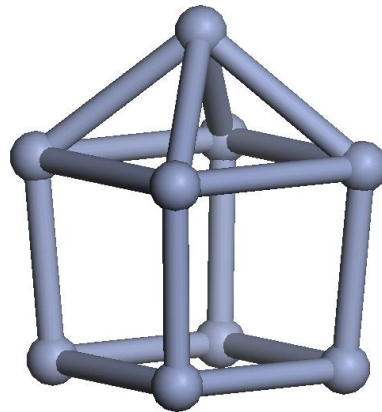
### Cluster de Cr<sub>9</sub>:

$$E_{b/atom} = 1.7442 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.16183 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie Cs (m)



La structure du cluster de Cr<sub>9</sub> forme un cube non uniforme (les arêtes ne sont pas toutes égales) avec un atome au sommet de l'une de ces faces formant ainsi une pyramides à base carrée avec les atomes de cette face. Son énergie de cohésion est de 1.7442 eV, son HOMO-LUMO gap est de 0.16183 eV et sa symétrie est Cs (m).

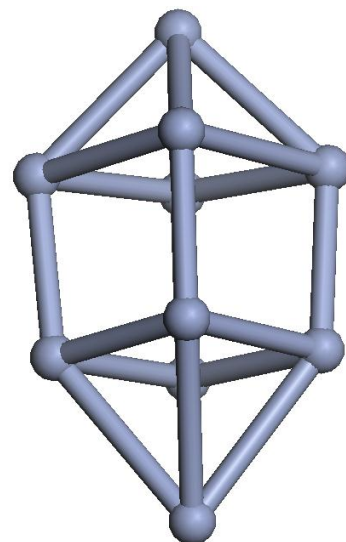
### Cluster de Cr<sub>10</sub>:

$$E_{b/atom} = 1.7343 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.17947 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie Cs (m)



Le cluster de  $\text{Cr}_{10}$  forme une structure étirée avec deux pyramides à base carrée sur les deux sommets de la structure. Son énergie de cohésion est de 1.7343 eV, son HOMO-LUMO gap est de 0.17947 eV et sa symétrie est  $C_s$  (m).

#### Cluster de $\text{Cr}_{11}$ :

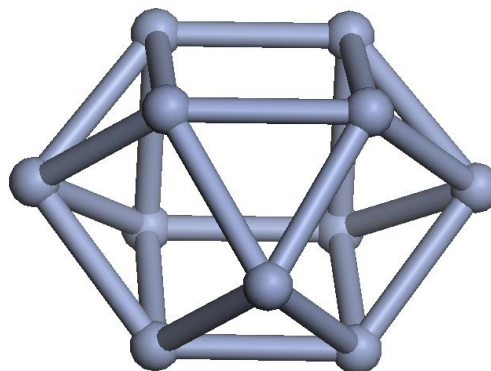
$$E_{b/\text{atom}} = 1.7644 \text{ eV}$$

$$\mu_{\text{atom}} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.32982 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie  $C_{2v}$  ( $mm2$ )

La structure du cluster de  $\text{Cr}_{11}$  est de forme sphérique sans atomes au cœur. Son énergie de cohésion est de 1.7644 eV, son HOMO-LUMO gap est de 0.32982 eV et sa symétrie est  $C_{2v}$  ( $mm2$ ).



#### Cluster de $\text{Cr}_{12}$ :

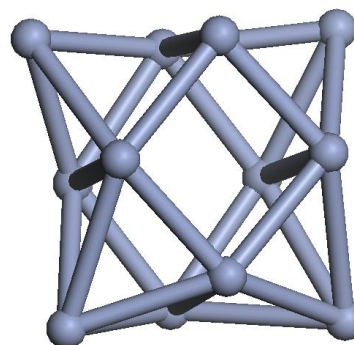
$$E_{b/\text{atom}} = 1.7573 \text{ eV}$$

$$\mu_{\text{atom}} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.26372 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie  $C_s$  (m)

La structure du cluster de  $\text{Cr}_{12}$  forme une combinaison de quatre pyramides non équivalentes à bases carrées. Les bases de ces pyramides se combine pour former un losange à trois dimensions. Son énergie de cohésion est de 1.7573 eV, son HOMO-LUMO gap est de 0.26372 eV et sa symétrie est  $C_s$  (m).



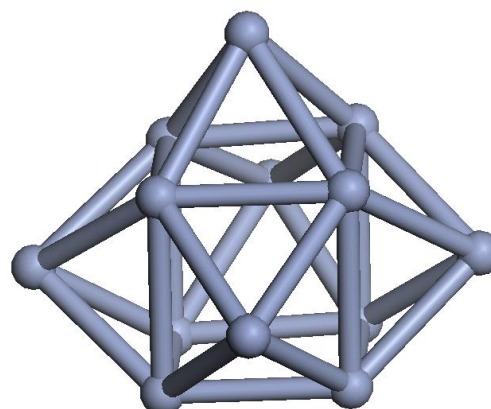
#### Cluster de $\text{Cr}_{13}$ :

$$E_{b/\text{atom}} = 1.7642 \text{ eV}$$

$$\mu_{\text{atom}} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.31733 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie  $C_s$  (m)



La structure du cluster de  $\text{Cr}_{13}$  forme une pseudosphérique avec un atome au sommet de l'une de ses faces externes formant ainsi une pyramide à base carrée. Son énergie de cohésion est de 1.7642 eV, son HOMO-LUMO gap est de 0.31733 eV et sa symétrie est  $C_s$  (m).

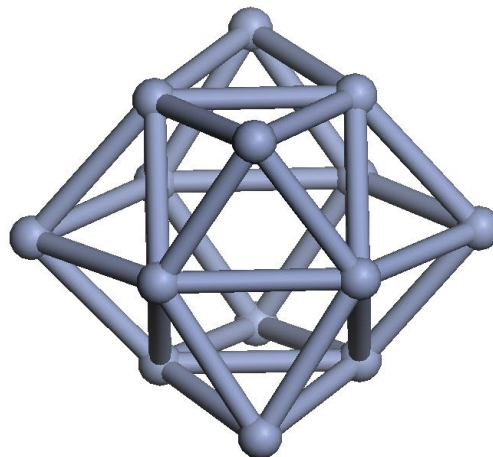
#### **$\text{Cr}_{14}$ :**

$$E_{b/\text{atom}} = 1.7628 \text{ eV}$$

$$\mu_{\text{atom}} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.24165 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie  $O_h$  ( $m3m$ )



La structure du cluster de  $\text{Cr}_{14}$  est formée par un cube comportant un atome au sommet de chacune de ses faces. C'est une structure pseudosphérique compacte sans atomes de cœur. Son énergie de cohésion est de 1.7628 eV, son HOMO-LUMO gap est de 0.24165 eV et sa symétrie est  $O_h$  ( $m3m$ ).

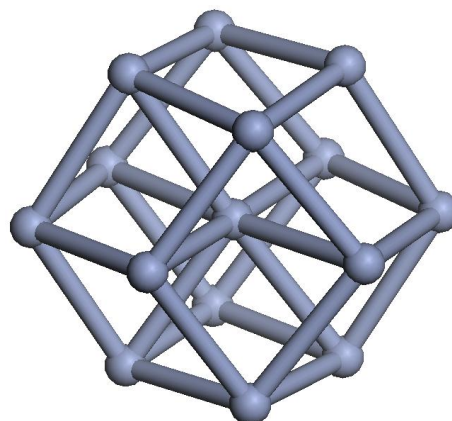
#### **Cluster de $\text{Cr}_{15}$ :**

$$E_{b/\text{atom}} = 1.7640 \text{ eV}$$

$$\mu_{\text{atom}} = 6$$

$$\text{HOMO-LUMO Gap: } 0.23399 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie  $C_{3v}$  ( $3m$ )



La structure du cluster de  $\text{Cr}_{15}$  forme une pseudosphère compacte avec un atome au cœur. Son énergie de cohésion est de 1.7640 eV, son HOMO-LUMO gap est de 0.23399 eV et sa symétrie est  $C_{3v}$  ( $3m$ ).

Le tableau (5-1) résume toutes les caractéristiques et les propriétés des clusters de chrome étudiés dans le cadre de ce travail.



Tableau (5-1): Energie de cohésion par atome, moment magnétique par atome, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de Chrome purs de tailles allant de 2 à 15 atomes.

Elément	E (eV)	$\mu(\mu\text{b})$	HOMO-LUMO Gap (eV)	Groupe de symétrie
Cr <sub>2</sub>	1.5645	6	2.20096	D <sub>infh</sub>
Cr <sub>3</sub>	1.6276	6	1.81829	D <sub>3h</sub> (6m <sub>2</sub> )
Cr <sub>4</sub>	1.6778	6	1.66965	C <sub>3v</sub> (3m)
Cr <sub>5</sub>	1.6861	6	1.32216	C <sub>2v</sub> (mm <sub>2</sub> )
Cr <sub>6</sub>	1.6631	6	0.96835	C <sub>2v</sub> (mm <sub>2</sub> )
Cr <sub>7</sub>	1.6945	6	0.86134	C <sub>s</sub> (m)
Cr <sub>8</sub>	1.6874	6	0.29052	O <sub>h</sub> (m <sub>3</sub> m)
Cr <sub>9</sub>	1.7443	6	0.16183	C <sub>s</sub> (m)
Cr <sub>10</sub>	1.7344	6	0.17947	C <sub>s</sub> (m)
Cr <sub>11</sub>	1.7644	6	0.32982	C <sub>2v</sub> (mm <sub>2</sub> )
Cr <sub>12</sub>	1.7574	6	0.26372	C <sub>s</sub> (m)
Cr <sub>13</sub>	1.7642	6	0.31733	C <sub>s</sub> (m)
Cr <sub>14</sub>	1.7628	6	0.24165	O <sub>h</sub> (m <sub>3</sub> m)
Cr <sub>15</sub>	1.7640	6	0.23399	C <sub>3v</sub> (3m)

## 2- Etude des propriétés électroniques des nanomatériaux de Chrome purs

### 2-1- Energies de cohésions

L'un des paramètres physiques les plus importants dans l'analyse des propriétés électroniques des nanostructures est l'énergie de cohésion. Pour la calculer nous avons utilisé la formule suivante :

$$E_{b/atome} = (E_t(Cr_n) - n E(Cr))/n \quad (5-1)$$

Où :

$E_t(Cr_n)$  : est l'énergie totale du cluster de taille  $n$

$E(Cr)$  : est l'énergie d'un atome de chrome.

Les valeurs des énergies de cohésions obtenues pour les structures les plus stables en fonction de la taille sont données dans le tableau (5-1) et sont représentées dans la figure (5-1). Les valeurs des énergies de cohésion obtenues sont comprises entre 1.5645 et 1.7640 eV/atome, inférieures à la valeur de l'énergie de cohésion du Chrome massif.

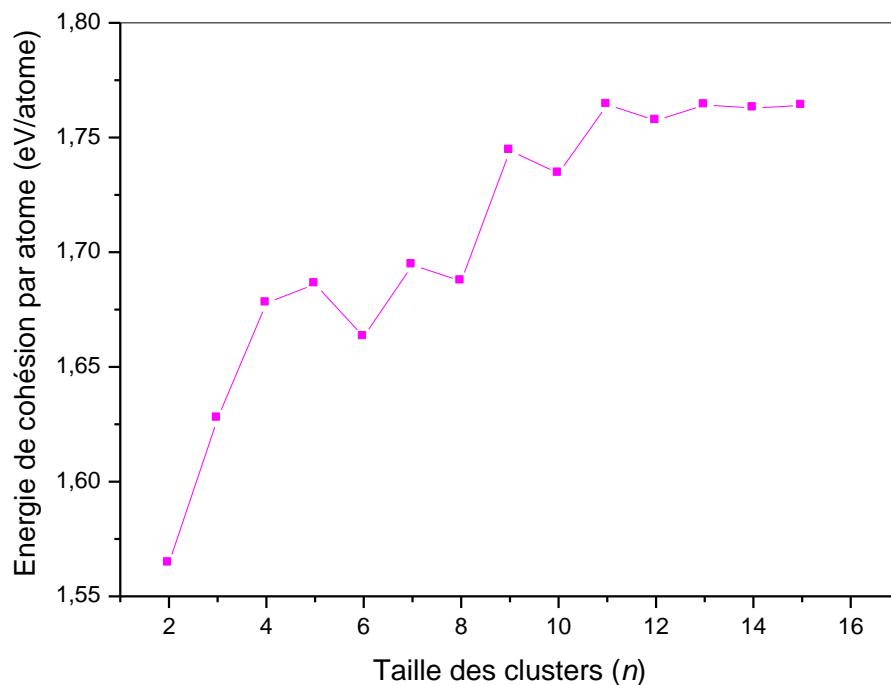


Figure (5-1) : Energie de liaison par atome des nanostructures (clusters) de chrome pur ( $Cr_n$ ) de tailles allant de 2 à 15 atomes.

D'après l'allure de la figure (5-1), on remarque une augmentation de l'énergie de cohésion à mesure que la taille  $n$  des clusters augmente dans cette gamme. Ceci est en bon accord avec la théorie qui prévoit que l'énergie de cohésion d'un système augmente avec l'augmentation de sa taille. On s'attend à ce que cette augmentation continue au fur et à mesure que la taille augmente jusqu'à atteindre la valeur correspondante du Chrome massif. Cette augmentation conduit à des clusters de forme cristalline régulière.

## 2-2- HOMO-LUMO gap

Un autre paramètre physique très important aussi dans l'analyse des propriétés électroniques des nanostructures est la valeur de son HOMO-LUMO gap. Il est défini comme la différence entre l'énergie du plus haut niveau occupé et l'énergie du plus bas niveau non occupé dans le spectre des niveaux d'énergie d'une structure donnée. Il reflète le comportement de ce nanomatériau face aux excitations extérieures des électrons occupants les niveaux permis de la structure. Les résultats des calculs des valeurs des HOMO-LUMO gap des structures étudiées dans le cadre de ce travail sont donnés dans le tableau (5-1) et leur évolution est représentée sur la figure (5-2).

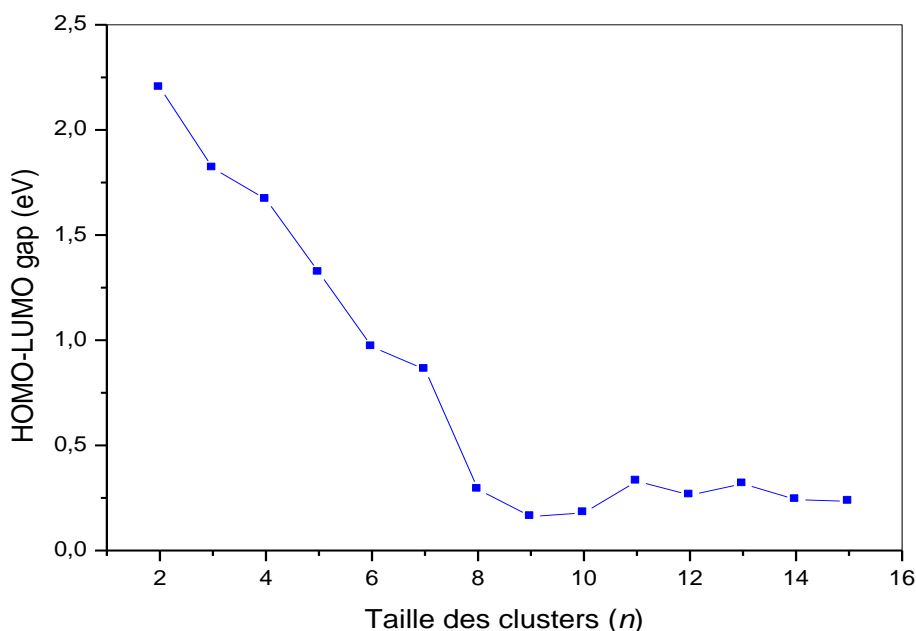


Figure (5-2) : HOMO-LUMO gap des nanostructures (clusters) de chrome pur ( $Cr_n$ ) de tailles allant de 2 à 15 atomes.

Comme on peut le voir clairement sur cette figure, le gap HOMO-LUMO des clusters diminue généralement à mesure que la taille des clusters augmente. Ce qui est en accord avec la théorie qui prévoit que le gap des métaux a tendance à diminuer lorsque la taille augmente. Notons que la structure la plus stable des clusters de Cr<sub>2</sub> a le plus grand gap HOMO-LUMO, alors que le plus petit gap HOMO-LUMO est observé pour les clusters de Cr<sub>9</sub> avec une taille de n=9 ce qui prouve le comportement fortement métallique de ce dernier.

Un dernier point à souligner est celui du moment magnétique qui, comme on le remarque dans le tableau (5-1), est toujours égale à 6  $\mu_B$ . Cette valeur est égale au moment magnétique par atome dans un atome de chrome. Ceci prouve qu'il n'y a pas de transfert de charges entre les atomes au cours de la formation du cluster de chrome.

# **Chapitre 06: Etude des propriétés physiques des clusters de chrome dopés au bore de tailles 2 à 11 atomes**

## **1- Introduction**

Dans cette partie du travail nous allons étudier l'évolution des propriétés physiques des clusters de chrome purs exposés précédemment lorsqu'ils sont dopés avec un atome de bore en substitution dans les structures. On s'attend à ce que l'atome de bore, qui possède un comportement semi-conducteur, influencera considérablement les propriétés physiques des clusters de chrome dans leurs états purs. Ceci à cause des différents transferts de charges qui peuvent s'effectuer à travers les recouvrements orbitaux entre l'atome de bore et les atomes de chrome voisins.

## **2- Etude des propriétés structurales des nanomatériaux de Chrome dopés au bore**

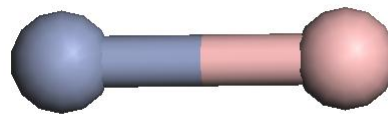
Dans la section suivante nous allons décrire brièvement les différentes structures des clusters de chrome dopés, en substitution, avec un atome de bore et étudier l'influence de ce dernier sur ses différentes propriétés. Un premier constat très remarquable est que dans toutes les structures étudiées, la distance B-Cr est plus petite que dans le cas des liaisons Cr-Cr. Ceci prouve le caractère fort des liaisons B-Cr. Une conséquence de ce comportement est que les clusters se trouvent plus compact et plus dense du côté où se trouve l'atome de bore. Le deuxième constat aussi important est que dans la plupart des structures (à partir de cinq atomes) l'atome de bore se place au cœur de la structure. Ce qui rejoint la plupart des idées évoquées précédemment qui expliquent que pour qu'un cluster soit stable il faut que l'atome dopant se place au centre (au cœur) de la structure [27]. Ceci permettra d'améliorer la stabilité de la structure en réduisant le nombre de liaisons pendantes des atomes qui se placent à la surface de la structure. Dans ce qui suit, nous allons décrire brièvement les structures des clusters de chrome dopés au bore dans les tailles de 2 à 11 atomes.

### Cluster de BCr

$$E_{b/atom} = 1.6022 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 3.5000 \mu_b$$

$$\text{HOMU-LUMO Gap: } 0.19343 \text{ eV}$$



Le cluster de  $\text{BCr}_1$  est formé par deux atomes (B et Cr) lié entre eux avec une longueur de liaison  $2.222 \text{ \AA}$ . Son énergie de cohésion de  $1.6022 \text{ eV}$ , son HOMO-LUMO Gap est de  $0.19343 \text{ eV}$  et d'un moment magnétique de  $3.5 \mu_b$ .

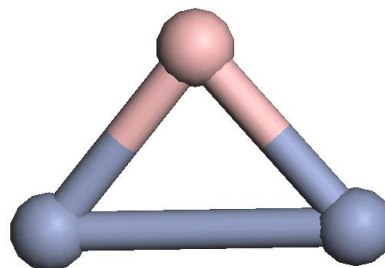
### Cluster de BCr<sub>2</sub>

$$E_{b/atom} = 1.9260 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 3.667 \mu_b$$

$$\text{HOMU-LUMO Gap: } 0.36833 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie :  $C_{2v} (mm_2)$



Le cluster de  $\text{BCr}_2$  forme un triangle, les longueurs des liaisons (B-Cr)  $2.433 \text{ \AA}$  et celles de (Cr-Cr) est de  $3.144 \text{ \AA}$ . Sa symétrie est  $C_{2v} (mm_2)$ , son énergie de cohésion est de  $1.9260 \text{ eV}$ , son HOMO-LUMO Gap est de  $0.36833 \text{ eV}$  et son moment magnétique de  $3.667 \mu_b$ .

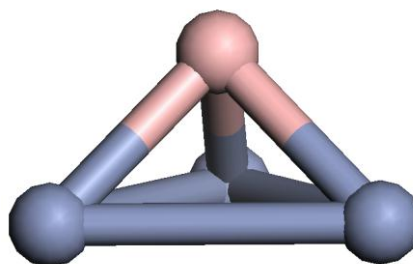
### Cluster de BCr<sub>3</sub>

$$E_{b/atom} = 2.1095 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 4.250 \mu_b$$

$$\text{HOMU-LUMO Gap: } 0.50102 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie :  $C_{3v} (3m)$



Le cluster de  $\text{BCr}_3$  forme une pyramide à base triangulaire, avec une symétrie  $C_{3v} (3m)$ . L'atome de bore se trouve au sommet de la pyramide formée par trois atomes de chrome équidistants. Son énergie de cohésion de  $2.1095 \text{ eV}$ , l'HOMO-LUMO Gap est de  $0.50102 \text{ eV}$  et le moment magnétique est de  $4.250 \mu_b$ .

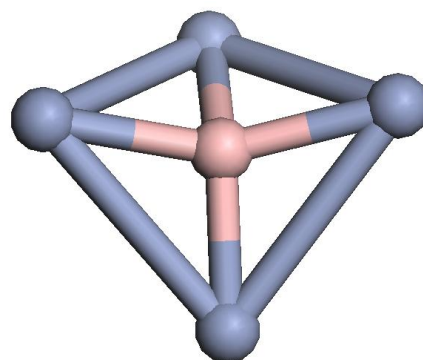
### Clusters de BCr<sub>4</sub>

$$E_{b/atom} = 2.6998 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 4.197 \mu_b$$

$$\text{HOMU-LUMO Gap: } 0.46593 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie : Cs (m)



Le cluster de BCr<sub>4</sub> forme une structure presque plane où l'atome de bore occupe le milieu de la structure, avec une symétrie Cs (m). Son énergie de cohésion de 2.6998 eV, son HOMO-LUMO Gap est de 0.46593 eV et son moment magnétique de 4.197  $\mu_b$ .

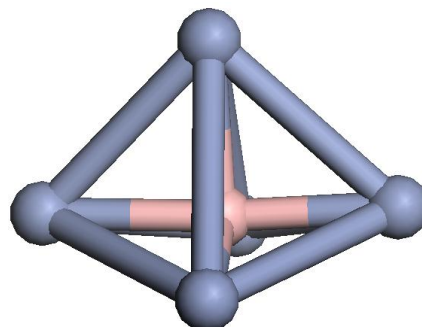
### Cluster de BCr<sub>5</sub>

$$E_{b/atom} = 2.5878 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 4.167 \mu_b$$

$$\text{HOMU-LUMO Gap: } 0.9073 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie : C<sub>2v</sub> (mm<sub>2</sub>)



Le cluster de BCr<sub>5</sub> forme une structure pyramidale avec une base carrée déformée avec une symétrie C<sub>2v</sub> (mm<sub>2</sub>). L'atome de bore a aussi tendance à occuper le cœur de la structure. Son énergie de cohésion est de 2.5878 eV, son HOMO-LUMO Gap est de 0.9073 eV et son moment magnétique est de 4.167  $\mu_b$ .

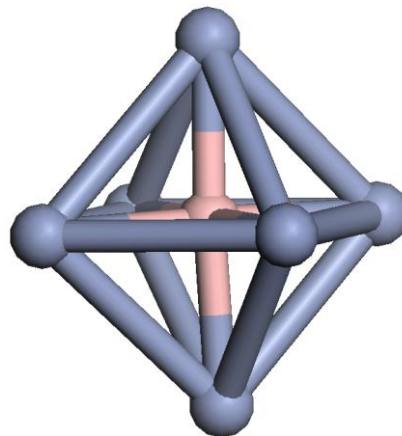
### Cluster de BCr<sub>6</sub>

$$E_{b/atom} = 2.6242 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 4.429 \mu_b$$

$$\text{HOMU-LUMO Gap: } 0.083 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie : Oh (m -3m)



Le cluster de  $\text{BCr}_6$  forme une structure bipyramidale avec une base carrée où l'atome de bore occupe le centre de toute la structure, avec une symétrie  $O_h$  ( $m-3m$ ). Son énergie de cohésion de 2.6242 eV, l'HOMO-LUMO Gap est de 0.083 eV et le moment magnétique est de 4.429  $\mu_b$ .

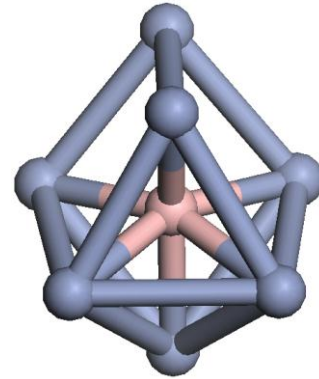
### Cluster de $\text{BCr}_7$

$$E_{b/\text{atom}} = 2.5338 \text{ eV}$$

$$\mu_{/\text{atom}} = 4.625 \mu_b$$

$$\text{HOMU-LUMO Gap: } 0.15487 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie :  $C_{3v}$  ( $3m$ )



Le cluster de  $\text{BCr}_7$  forme une structure bipyramidale avec une base commune à quatre atomes non carrée. La pyramide inférieure possède un atome de chrome au sommet mais la pyramide inférieure en possède deux. L'atome de bore dopant est toujours au centre de la structure. Sa symétrie est  $C_{3v}$  ( $3m$ ), son énergie de cohésion est de 2.5338 eV, l'HOMO-LUMO Gap est de 0.15487 eV et son moment magnétique est de 4.625  $\mu_b$ .

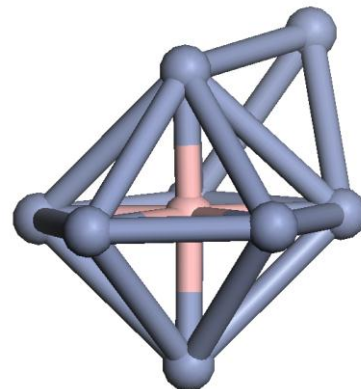
### Cluster de $\text{BCr}_8$

$$E_{b/\text{atom}} = 2.5028 \text{ eV}$$

$$\mu_{/\text{atom}} = 4.778 \mu_b$$

$$\text{HOMU-LUMO Gap: } 0.06706 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie :  $C_1$  (1)



Le cluster de  $\text{BCr}_8$  est formé par cinq atomes de chrome formant un hexagone et deux autres atomes de chrome des deux cotés comme sommet de deux pyramides avec la base hexagonale. L'une des facettes de la pyramide supérieure porte un autre atome de chrome comme un sommet supplémentaire. L'atome de bore est toujours au milieu de la structure. Sa symétrie est  $C_1$  (1), son énergie de cohésion est 2.5028 eV, son HOMO-LUMO Gap est 0.06706 eV et son moment magnétique est 4.778  $\mu_b$ .



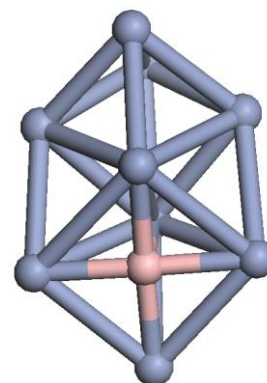
### Cluster de BCr<sub>9</sub>

$$E_{b/atom} = 2.1616 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 4.699 \text{ } \mu\text{b}$$

$$\text{HOMU-LUMO Gap: } 0.69465 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie : C1 (1)



Le cluster de BCr<sub>9</sub> forme une structure étirée et compacte, particulièrement du côté où se trouve l'atome de bore, avec une symétrie C1 (1), une énergie de cohésion de 2.1616 eV, un HOMO-LUMO Gap de 0.69465 eV et un moment magnétique de 4.699  $\mu\text{b}$ .

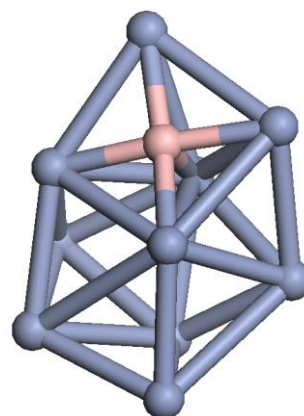
### Cluster de BCr<sub>10</sub>

$$E_{b/atom} = 2.5432 \text{ eV}$$

$$\mu_{atom} = 4.999 \text{ } \mu\text{b}$$

$$\text{HOMU-LUMO Gap: } 0.30784 \text{ eV}$$

Le groupe symétrie : C1 (1)



Le cluster de BCr<sub>10</sub> forme une structure étirée compacte, avec une symétrie C1 (1). Son énergie de cohésion est de 2.5432 eV, l'HOMO-LUMO Gap est de 0.30784 eV et le moment magnétique est de 4.999  $\mu\text{b}$ .

Tableau (6-1): Energie de cohésion par atome, moment magnétique par atome, HOMO-LUMO gap et groupe de symétrie des clusters de Chrome purs de tailles allant de 2 à 11 atomes.

Elément BCr <sub>n</sub>	E <sub>b/atome</sub> (eV)	μ (μb)	HOMU-LUMO Gap (eV)	Groupe de symétrie
BCr	1.6022	3.5000	0.19343	C <sub>1</sub> fv
BCr <sub>2</sub>	1.9260	3.667	0.36833	C <sub>2</sub> v (mm <sub>2</sub> )
BCr <sub>3</sub>	2.1095	4.250	0.50102	C <sub>3</sub> v (3m)
BCr <sub>4</sub>	2.6998	4.197	0.46593	C <sub>s</sub> (m)
BCr <sub>5</sub>	2.5878	4.167	0.9073	C <sub>2</sub> v (mm <sub>2</sub> )
BCr <sub>6</sub>	2.6242	4.429	0.083	O <sub>h</sub> (m-3m)
BCr <sub>7</sub>	2.5338	4.625	0.15487	C <sub>3</sub> v (3m)
BCr <sub>8</sub>	2.5028	4.778	0.06706	C <sub>1</sub> (1)
BCr <sub>9</sub>	2.1616	4.699	0.69465	C <sub>1</sub> (1)
BCr <sub>10</sub>	2.5432	4.999	0.30784	C <sub>1</sub> (1)

### 3- Etude des propriétés électroniques des nanomatériaux de Chrome dopés au bore

#### 3-1- Energies de cohésions

Nous allons regarder dans cette partie du travail l'effet de l'atome de bore introduit dans la structure de chrome sur les énergies de cohésion. Pour calculer les nouvelles énergies de la cohésion nous avons utilisé la formule suivante:

$$E_{b/atome}(BCr_n) = (E(BCr_n) - (n E(Cr) + E(B))) / (n+1) \quad (6-1)$$

Où :  $E(BCr_n)$ : est l'énergie totale du cluster de  $Cr_n$  dopé au bore de taille  $n+1$ .

$E(Cr)$ : est l'énergie d'un atome de chrome

$E(B)$ : est l'énergie d'un atome de Bore

Les énergies de cohésions obtenues pour les différentes structures de chrome dopé au bore dans la gamme des tailles allant de 2 à 11 atomes sont données dans le tableau (6-1). L'évolution de ces énergies en fonction de la taille est représentée sur la figure (6-1). Un premier constat, d'après cette figure est que, généralement, l'énergie de cohésion augmente avec l'augmentation de la taille des clusters. L'augmentation de l'énergie ne se fait pas de manière monotone. Le cluster de taille 5 atomes présente une stabilité remarquable par rapport aux autres clusters des autres tailles. Cependant, le cluster de taille 10 atomes possède une énergie de cohésion plus faible que les clusters de tailles voisines.

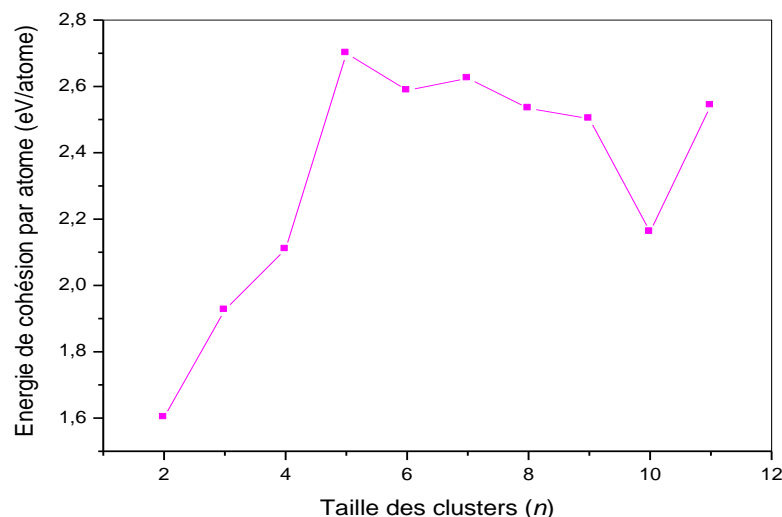


Figure (6-1) : Energie de liaison par atome des nanostructures (clusters) de chrome dopés avec du bore ( $\text{BCr}_n$ ) de tailles allant de 2 à 10 atomes.

La figure (6-2) montre l'évolution des énergies de cohésion des clusters de chrome pur comparées à l'évolution des énergies de cohésion des clusters de chrome dopés au bore dans la même gamme de taille. On remarque clairement la nette amélioration des énergies de cohésion des clusters dopés comparativement à celles des clusters de chrome purs de mêmes tailles. Ceci s'explique par le désordre créé par l'atome de bore dans la nature des liaisons qui s'effectue entre ce dernier et les atomes de chrome voisins ; des transferts de charges entre les deux espèces a contribué considérablement dans l'établissement de liaisons plus fortes ainsi à l'amélioration nette de la stabilité du cluster.

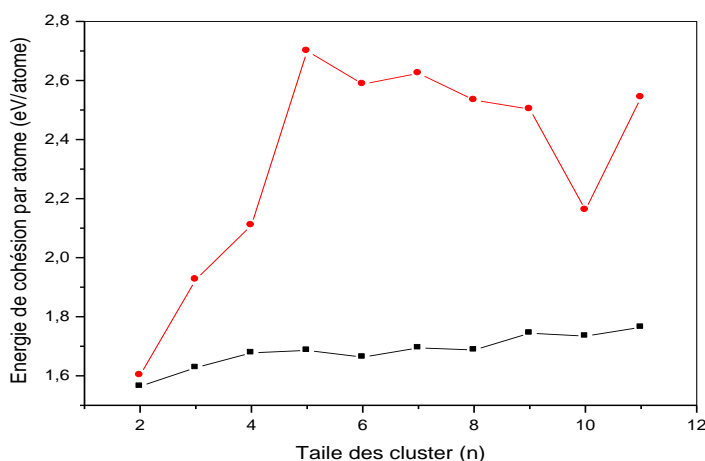


Figure (6-2) : Comparaison des énergies de liaison par atome des nanostructures (clusters) de chrome pures et dopés avec du bore ( $\text{BCr}_n$ ) de tailles allant de 2 à 11 atomes.

### 3-2- HOMO-LUMO gap

Dans cette section nous allons discuter l'évolution du gap HOMO-LUMO des nanostructures de chrome dopées au bore. Les valeurs de ces gaps pour les différentes structures dopées sont données dans le tableau (6-1) est représentées sur la figure (6-3). On remarque que, à l'exception des tailles de 6 et 10 atomes, les gaps HOMO-LUMO affichent, généralement, une tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille. Les fortes valeurs des gaps HOMO-LUMO des clusters de tailles 6 et 10 atomes indiquent leurs faibles réactivités par rapport aux excitations de faibles énergies.

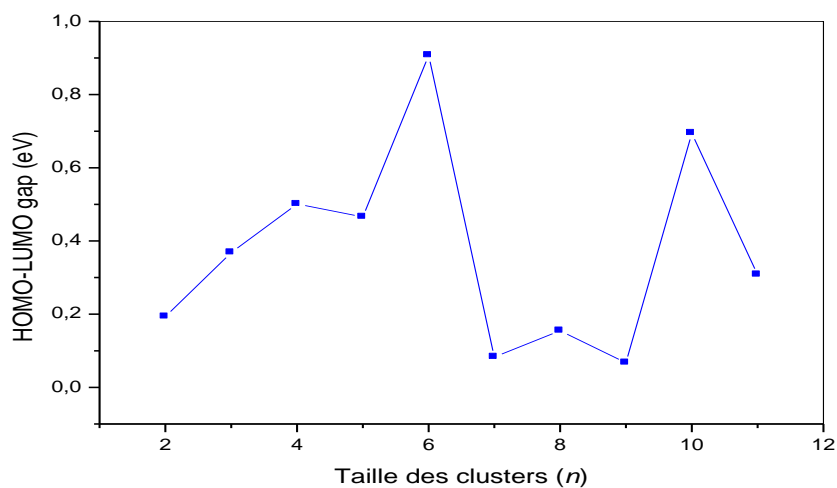


Figure (6-3) : HOMO-LUMO gap des nanostructures (clusters) de chrome dopés avec du bore ( $\text{BCr}_n$ ) de tailles allant de 2 à 11 atome.

### 3-3- Moment magnétique

Dans ce qui suit nous allons discuter l'évolution du moment magnétique des clusters de chrome dopé au bore en fonction de la taille. Cette évolution est représentée sur la figure (6-4).

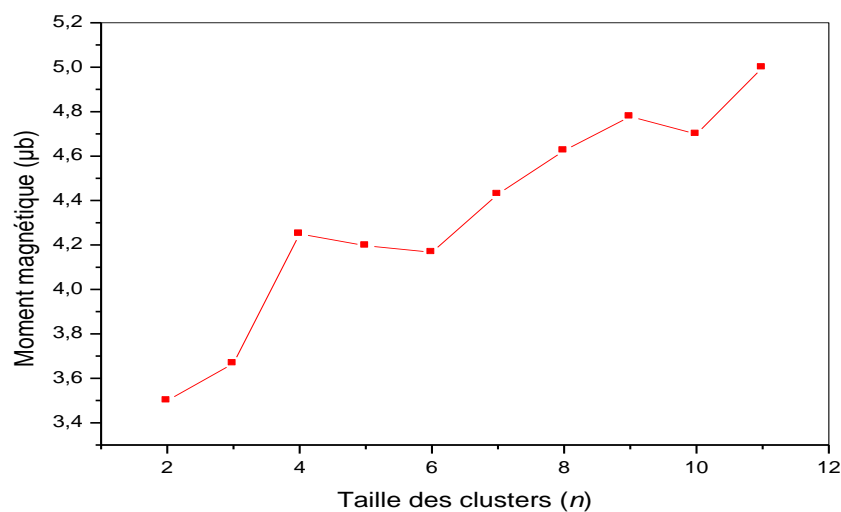


Figure (6-4) : Evolution du moment magnétique des nanostructures (clusters) de chrome dopés avec du bore ( $\text{BCr}_n$ ) de tailles allant de 2 à 11 atomes.

D'après cette courbe, on remarque que le moment magnétique par atome chrome à l'état pur et qui est de  $6 \mu\text{b}$  est fortement influencé par l'atome de bore. Cette influence diminue avec l'augmentation du nombre d'atome de chrome dans la structure. Ce qui veut dire qu'au fur et à mesure que le nombre d'atome de chrome augmente cela impose que le chrome, de plus en plus dominant, va imposer ses propriétés magnétique. On s'attend à ce que si le nombre d'atome de chrome augmente considérablement, le moment magnétique par atome des nanostructures augmentera pour atteindre sa valeur dans l'état pur et qui est de  $6 \mu\text{b}$ .

# Conclusion générale

Dans ce travail de fin de cycle, nous avons appliqué les techniques du calcul ab initio à l'étude des propriétés structurales et électroniques des clusters de chrome et l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de chrome dopés par des atomes de bore. Il a été réalisé en utilisant le code ab initio SIESTA basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Dans le cas des clusters de chrome purs, les structures de plus basse énergie des clusters de taille  $n$  ( $n = 2-15$ ) sont obtenues par des calculs de DFT-GGA avec une méthode de Gradient Conjugué, mise en application dans le code SIESTA. Les structures de plus basse énergie obtenues pour les clusters sont complètement différentes du cristal massif. Nos résultats prouvent que de nouvelles structures sont obtenues pour chaque taille de cluster comparativement à ceux rapportées dans la littérature. Les énergies de cohésion par atome des clusters augmentent avec l'augmentation de la taille, par contre, les valeurs du gap HOMO-LUMO diminuent généralement avec l'augmentation de la taille.

Nous avons présenté une recherche complète sur les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des  $B\text{Cr}_n$  de tailles 2 à 10 atomes de chrome ( $n = 2-10$ ). Notre étude présente un résultat important qui affirme que les clusters de chrome pur peuvent augmenter leurs stabilités lorsque qu'ils sont dopés par le bore. Cette stabilisation est expliquée par les liaisons, autrement dit le transfert de la charge, entre B et les Cr proches voisins. Nous avons également remarqué des contractions importantes des longueurs de liaisons moyennes entre les atomes de Cr et B comparativement aux longueurs de liaisons moyennes entre les atomes de Cr. Cette variation peut jouer un rôle important dans le changement des propriétés électroniques et magnétiques des clusters de  $B\text{Cr}_n$ . L'étude de l'énergie de cohésion par atome montre une faible variation par rapport à la taille et augmente de manière monotone avec l'augmentation du nombre d'atomes de chrome dans les clusters.

A travers ces deux exemples de matériaux sous forme de cages nanostructures à base de chrome et de chrome dopé au bore, nous avons pu éclaircir le comportement des propriétés physiques de ces matériaux à l'échelle nanométrique. Le monde des nanotechnologies en constante évolution constitue un réel défi pour les scientifiques comme pour les autorités nationales de régulation. La diversité des nanomatériaux, leurs propriétés potentiellement en

rupture avec les matériaux conventionnels ainsi que leur extrême nouveauté suscitent de nombreuses questions, auxquelles il n'est pas encore possible de répondre.



# Références

- [1]: Masayuki Naguami, Kakasumi Nagaska, Etsuro Kato, J.Am, Ceram.Soc, 73 [7], (1990).
- [2] : Stephane Pons, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, GRENOBLE 1 (2002).
- [3]: Virginie Albe, thèse de doctorat d'état, Montpellier II , (1997).
- [4] : Françoise Paille, thèse de doctorat, Xérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS : caractérisation structurale et propriétés optiques, université Lyon1(1997).
- [5]: M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. physik 1927, 84, 457.
- [6]: L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. 23,542(1927).
- [7]: E. Fermi, Z.phys. 48,73(1928).
- [8]: P. Hohenberg and W.kohn, phys. Rev 136,864(1964).
- [9]: Z. ABOUB, «Etude *ab-intio* des propriétés structurales et électroniques des systèmes (Sr,La)(Ti,Ni)O<sub>3</sub>», Thèse de Magister de l'Université KASDI MERBAH-OUARGLA, (2012).
- [10]: Putitin, A.A. (1990) crystalline structure of the carbide Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Soviet journal of superhard materials 12.
- [11]: C. Chauvin, Thèse de doctorat, Université de GRENOBLE (2005).
- [12]: D. Vanderbilt, phys. Rev. B, 41 7892(1990).
- [13]: G. Kresse, D. Joubert, phys. Rev. B, 59 1758-1775(1999).
- [14]: G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B 43 (1991) 6376–6387.
- [15]: M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64(1992) 1045-1097.
- [16]: M. P. Teter, M. C. Payne and D. C. Allan, phys. Rev. B40 (1989) 12255-12263.
- [17]: M. J. Gillan, J. Phys.: condens. Matter1 (1989) 689-711.
- [18]: H.L.Davis, J. Jellinek, and R. S. Berry, J. Chem. Phys. 86, 6456 (1987).
- [19]: U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, volume 25 of Springer Series in Metal Science. 1993.
- [20]: C. Ray, « étude des agrégats mixtes bicovalentes », thèse de Doctorat de l'université Claude Bernard, Lyon 1999.
- [21]: H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Royal Soc. London A 161, 220 (1937).
- [22]: A.Mamahan and R.C.Alberts, phys.Rev.31, 1909 (1985).
- [23]: P. Soderlind. et R. Ahuja, B. Johansson. Phys. Rev. B50.5918 51994).

[24]: [fr.wikipedia.org/wiki/Chrome](http://fr.wikipedia.org/wiki/Chrome).

[25] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Phys. Rev. B (Rapid Comm.) 53, 10441 (1996).

[26] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matt. 14, 2745 (2002).

[27]: S. MAHTOUT, Thèse de doctorat, Université A.MIRA de Béjaia (2007).

# **Introduction générale**

# **Chapitre 1**

## **Cadre Théorique**

**Chapitre 2**  
**Dynamique moléculaire**  
**ab-initio**

**Chapitre 3**

**Structures des clusters et  
propriétés des métaux de  
transition**

# **Chapitre 4**

## **Description du code SIESTA**

**Chapitre 5**  
**Etude des propriétés**  
**physiques des**  
**nanomatériaux de chrome de**  
**2 à 15 atomes**



**Chapitre 6**

**Etude des propriétés  
physiques des clusters de  
chrome dopés au bore de  
tailles 2 à 11 atomes**

# **Sommaire**

# Liste des figures

# Liste des tableaux

# **Conclusion générale**

# Références