

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. Mira Bejaia



Département de Physique

## **Mémoire de Master**

Spécialité : Matériaux et nano-composites

### **Thème**

**Simulation par la méthode DFT des propriétés physico-chimiques  
des nanoparticules d'or pur et dopé**

Présenté par :

***M<sup>lle</sup>* YOUSFI THIZIRI**

Soutenu le : 06 / 09 / 2018

Devant le Jury composé de :

Pr. M. Samah

Président

UAMB

Dr. S. Haffad

Rapporteur

UAMB

Dr. K. Boufala

Examineur

UAMB

# Remerciements

*Je remercie le dieu tous puissant, de m'avoir donné la force et le courage.*

*Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs remerciements à*

*Dr SLIMANE HAFFAD, qui m'a apporté tout au long de ce travail, le précieux soutien, de son expérience, sa patience et ses conseils m'ont permis de mener à bien ce modeste travail..*

*Je remercie tous les enseignants et enseignantes qui ont contribué à ma formation au sein du département physique de l'université de Bejaïa.*

*Je remercie toute la promotion physique des matériaux 2018.*

---

# TABLE DE MATIERES

---

Introduction générale.....	4
Chapitre I généralités sur l'or et le platine.....	6
I.1 Propriétés générales de l'or (Au).....	6
I.1.1 Historique.....	6
I.1.2 Domaines d'application de l'or.....	7
I.1.3 Propriétés physiques et chimiques de l'or métallique.....	8
I.1.4 Structure atomique du Massif d'or (Au).....	8
I.2 Propriétés générales de platine (Pt).....	9
I.2.1 Historique.....	9
I.2.2 Platine à l'état massif (Pt).....	9
I.2.3 Structure atomique du platine massif (Pt).....	10
Chapitre II : Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	12
II .1. Introduction.....	12
II .2. L'équation de Schrödinger.....	12
II .3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	13
II .4 Approximation de Hartree-Fock (Les équations de Hartree-Fock).....	14
II .5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	15
II .5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	15
II .5.2 Equation de Kohn et Sham.....	16
II .5.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	17
II .5.3.1 Approximation de la densité locale LDA.....	17
II .5.3.2 Approximation du gradient généralisé GGA.....	17
II .6 Les pseudo-potentiels.....	17
II .7 La dynamique moléculaire.....	18

II .7.1 Détermination des structures d'équilibre.....	19
II .7.2 Détermination de l'état fondamentale électronique.....	19
II .7.2.1 Méthode des gradients conjugués.....	19
II .8. Le code SIESTA.....	20
II .8.1. Introduction.....	20
II .8.2. Définition du code SIESTA .....	21
II .8.3. Exécution du code.....	22.
II .8.4. Les pseudo-potentiels dans le code SIESTA.....	23
II.8.5. Les bases d'orbitales atomiques.....	23
II .8.6. Fichier de données d'entrées.....	24
Chapitre III : Propriétés des nanoparticules pures et dopés.....	30
III.1 Introduction.....	30
III.2 Simulation des propriétés d'or massif.....	30
III.2.1 Optimisation des paramètres de calculs.....	31
III.2.2 Propriétés structurelles de l'or massif.....	33
III.3 Structure de bandes et densité d'états de l'or massif.....	34
III.4 Simulation des propriétés de platine massif.....	34
III.5 Simulation des propriétés des nanoparticules d'or pur.....	37
III.6 Simulation des propriétés des nanoparticules d'or dopé platine.....	41
Conclusion générale.....	47
Bibliographie .....	49

# Introduction générale

Aujourd'hui, Les nanomatériaux constituent la base de plusieurs études et recherches, grâce au développement des techniques de manipulation et de caractérisation, qui ont ouvert une voie pour l'étude et de manipulation de la matière à l'échelle de l'atome. A cause de leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques complètement différentes de celles du massif, les nano-systèmes ont attiré l'intérêt de plusieurs chercheurs et laboratoires de recherches durant, surtout, les 30 dernières années. Dans la pratique, l'étude de ces propriétés se fait soit expérimentalement ou bien théoriquement en utilisant différentes approximations de la mécanique quantique et de la physique du solide. Parmi ces dernières celle du calcul *ab initio*. L'évolution des propriétés physiques de ces nanostructures qui constituent des systèmes intermédiaires entre les atomes et les massifs est l'un des axes de recherches les plus convoités aujourd'hui. Ceci pour comprendre l'évolution des propriétés de la matière en allant de l'atome vers le massif d'une part, et d'autre part, avoir des

nanostructures de matériaux avec des propriétés spécifiques pour d'éventuelles applications en nanotechnologie.

Les modélisations ab initio ou du premier principe permettent d'explorer les propriétés structurales électroniques et dynamique de la matière sans a priori une connaissance expérimentales préalable des systèmes étudiés. Dans ce mémoire nous nous intéressant à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ce travail, on se propose de mener une étude théorique, par la voie de la simulation numérique, des propriétés structurales et électroniques des clusters d'or purs et dopés par du platine. les calculs ont été réalisés à l'aide du programme siesta.

Ce mémoire est composé de 3 chapitres et une conclusion générale. On entame le 1er chapitre par des généralités sur l'or et le platine, qui sont les éléments clés de notre étude. Nous présenterons leurs propriétés à l'échelle atomique et à l'état massif.

Dans le second chapitre, on évoquera un aperçu théorique sur le problème et les différentes approximations utilisées dans le but de simplifier son traitement. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sera dans ce cadre décrite et développée ainsi Une brève description du code de calcul SIESTA utilisé pour réaliser ce travail

La présentation et à l'interprétation des résultats de la simulation des propriétés structurales et électroniques des nanostructures d'or purs d'un nombre différent d'atomes est présentée dans la première partie du troisième chapitre. La deuxième partie du dernier chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats de la simulation des propriétés structurales, électroniques des nanostructures d'or dopés avec platine. On conclura ce modeste travail par une conclusion générale.

# CHAPITRE I

## Généralités sur l'or et le platine

### I.1 Propriétés générales de l'or (Au)

#### I.1.1 Historique

L'or est le troisième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le symbole Au vient du latin Aurum – or. Le travail de l'or le plus ancien remonte à l'Égypte du Ve millénaire av. J.-C. C'est à partir de l'or de Nubie que fut obtenue, dès 2700 av. J.-C., la première monnaie d'or égyptienne [1]. L'or est de tous les métaux, celui qui a attiré le premier l'attention de l'homme par son éclat et son inaltérabilité. Il était considéré comme le plus parfait, comme le roi des métaux. Les alchimistes le comparaient au soleil et tous leurs efforts tendaient à transformer les autres métaux en or [2]. A l'état brut, on trouve l'or sous forme de poudre (sables aurifères) ou de grains plus ou moins gros, les pépites. On le trouve aussi, plus rarement, sous forme de minerai. Les minéraux d'or ne sont pratiquement que des tellurures : calavérite ou krennérite  $\text{AuTe}_2$ , sylvanite  $(\text{Au}, \text{Ag}) \text{Te}_4$ . Dans les mers, il y a jusqu'à  $1.10^{-8}$  g d'Au par  $\text{m}^3$ , le plus souvent sous forme de chlorure. Les réserves les plus

importantes se trouvent en Afrique du Sud, aux Etats-Unis et au Canada [1]. Les propriétés de l'or les plus utilisées dans l'industrie sont sa malléabilité, sa réflectivité, sa résistance à la corrosion et sa capacité comme conducteur thermique et électrique.



**Figure I.1** Tasse en or avec des motifs représentant des divinités, d'après [3].

### I.1.2 Domaines d'application de l'or

Outre le fait que l'or est un métal noble, très convoité, et l'un des plus prestigieux, il couvre un domaine très large d'applications multiples malgré sa cherté et rareté. Le tableau I.1 résume l'ensemble des applications essentielles et courantes de ce métal.

**Tableau I.1** Illustration des applications de l'or en relation avec ses propriétés d'après la référence [4]

Domaine d'application	Caractéristiques	Applications
L'industrie	Incorruptible	Bijouterie Electronique Médecine dentaire
Chimie	Réflectivité	Cristaux liquides Déposition chimique par vapeur (MOCVD) Luminescence
Médecine	Interaction or - protéine	Traitement de l'arthrite Chimiothérapie



Electrochimie	Dépôts oxydés sur la surface du métal	Electro-catalyse Electro-dépôt
Catalyse	Hydrogénation Oxydation	Reformage Catalyse environnementale Piles à combustibles

### I.1.3 Propriétés physiques et chimiques de l'or métallique

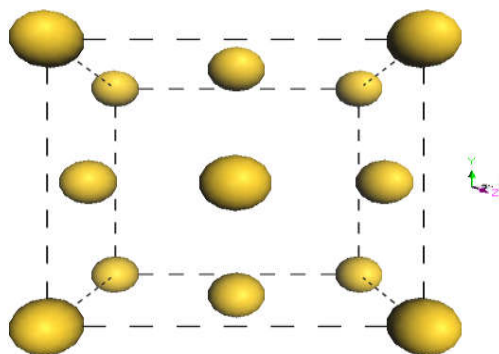
La configuration atomique de l'or ( $Z=79$ ) est  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$ . Il est placé dans le groupe 11 (IB) après le cuivre et l'argent et entre le platine (groupe 10) et le mercure (groupe 12) dans le tableau périodique. L'or est un solide jaune, son éclat est hautement métallique. Il est très ductile (diamètre minimum de fil  $10^{-5}$  cm), très malléable (épaisseur minimum de feuille  $10^{-5}$  mm) et il a un grand pouvoir réflecteur. Quelques propriétés physiques sont présentées dans le tableau I.2.

**Tableau I.2** Propriétés physiques de l'or métal

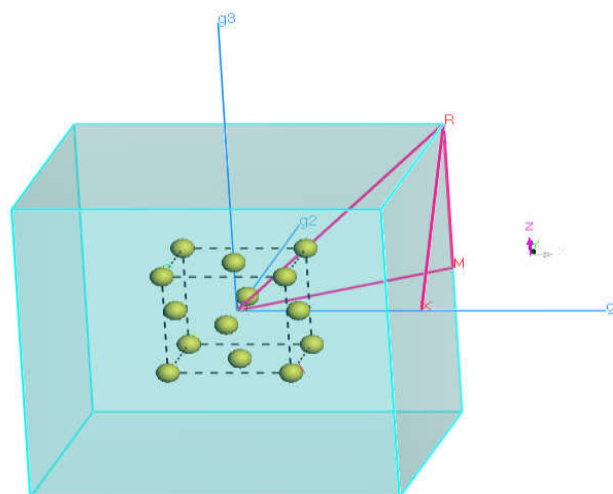
<b>Symbole</b>	Au
<b>Numéro atomique</b>	79
<b>Masse atomique</b>	196.9665
<b>Configuration électronique</b>	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
<b>Structure</b>	Cubique face centré
<b>Paramètre de maille (nm)</b>	0,408
<b>Rayon métallique (nm)</b>	0,14420
<b>Densité (g cm<sup>-3</sup>)</b>	19,32
<b>Température de fusion (K)</b>	1337
<b>Température d'ébullition (K)</b>	3081
<b>Enthalpie de sublimation (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	$343 \pm 11$
<b>Première énergie d'ionisation (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	890

### I.1.4 Structure atomique du Massif d'or (Au)

L'or est un métal jaune de structure cubique à face centrée comme représenté en figure I.2 avec un paramètre de maille de 0,408 nm [5]. Les points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont illustrés en figure I.3. L'or massif peut être généré en utilisant 4 atomes de la maille cubique répétés périodiquement dans les trois axes de l'espace.



**Figure I.2** Structure cristalline de l'or (Au). Les sphères jaunes représentent les atomes d'or.



**Figure I.3** Les points de haute symétrie de la zone de Brillouin pour l'or.

## I.2 Propriétés générales de platine (Pt)

### I.2.1 Historique

Le platine a été découvert par les explorateurs espagnols en Colombie et finalement ramené vers l'Europe en 1735. On le nomma « platina » qui signifie « petit argent ». On le trouve à l'état naturel sous forme assez pure ou allié avec d'autres métaux. On trouve en effet souvent ce métal associé à certains minerais de cuivre et de nickel ou sous forme de dépôts naturel en Afrique du sud. Le platine a une vaste utilité, en tant que métal précieux dans l'industrie des bijoux, dans l'industrie chimique, dans le raffinage et la transformation du pétrole ainsi que d'autre processus de l'industrie pétrochimique. Il est dur et souvent utilisable dans l'industrie. Le platine en tant que métal n'est pas très dangereux, mais les sels de partinium peuvent provoquer des effets importants sur la santé.

### I.2.2 Platine à l'état massif (Pt)

Le platine est un métal de transition de couleur blanche à gris-Blanc, il possède cinq isotopes stables et un isotope réactif, parmi ceux-ci l'isotope le plus stable est le  $^{190}\text{Pt}$  de période radioactive de 650 milliards d'années. Le platine se trouve dans la nature à l'état massif avec une structure cubique à faces centrées (cfc).

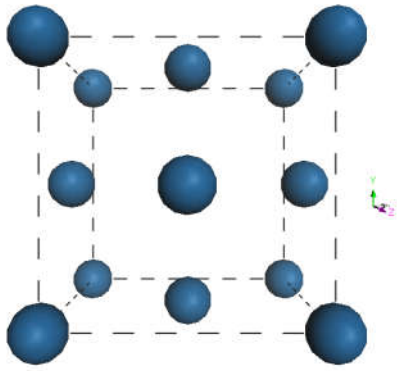
Un ensemble de propriétés physico-chimiques du platine est reporté dans le tableau I.3

**Tableau I.3** Propriétés physique du platine .

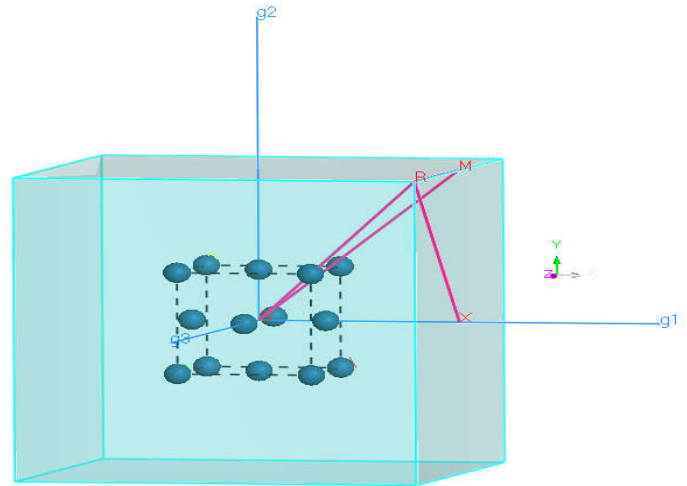
<b>Nom, symbole ,numéro atomique</b>	Platine, Pt, 78
<b>Group, période, bloc</b>	10, 6, d
<b>Masse volumique (g.cm-3)</b>	21.45
<b>Masse atomique (u)</b>	194.084
<b>Volume molaire (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)</b>	9,09
<b>Configuration électronique</b>	[Xe]6 s <sup>1</sup> 5f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>
<b>Dureté</b>	3,5
<b>Rayon atomique (Å)(calculé)</b>	1,35(1,77)
<b>Etat d'oxydation</b>	2,4
<b>Oxyde</b>	Basique
<b>Réseau cristallin</b>	Cfc
<b>Vitesse de son (m.s<sup>-1</sup>)</b>	2680(à 20°C)
<b>Point de fusion( °C)</b>	1768,2
<b>Point d'ébullition ( °C)</b>	3825
<b>Energie de fusion (Kj.mol<sup>-1</sup>)</b>	1,6
<b>Energie de vaporisation (Kj.mol<sup>-1</sup>)</b>	510
<b>Electronégativité</b>	2,28
<b>Conductivité électrique (s.m<sup>-1</sup>)</b>	9,66 10 <sup>6</sup>
<b>Conductivité thermique (W.m<sup>-1</sup>.k<sup>-1</sup>)</b>	71,6
<b>Energie d'ionisation (eV)</b>	1 <sup>er</sup> 8,9588 2 <sup>eme</sup> 18,563

### I.2.3 Structure atomique du platine massif (Pt)

Le platine se trouve dans la nature à l'état massif sous la structure cubique à faces centrées comme illustré en figure I.4, avec un paramètre de maille de 0.392 nm. Les points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont similaires à ceux de l'or et représenté en figure I.5. Le platine massif peut être généré en utilisant 4 atomes de la maille cubique répétés périodiquement dans les trois axes de l'espace.



**Figure I.4** Structure cristalline de platine (Pt). Les sphères grises représentent les atomes de platine.



**Figure I.5** Les points de haute symétrie de la zone de Brillouin pour le platine.

# CHAPITRE II

## Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

### II.1 Introduction

L'étude et la compréhension des différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux nécessitent la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette dernière étant très complexe sa simplification en un système d'équation mono-électronique est plus aisés à résoudre numériquement notamment grâce a quelques approximations, dans ce chapitre les principales méthodes de résolutions de ces équations seront brièvement exposé .Une des méthodes utilisés est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures, on va l'utiliser dans notre étude.

### II.2 L'équation de Schrödinger

La résolution l'équation de Schrödinger [6,7 ,8] permet de décrire les propriétés physicochimiques d'un système de particules. Elle s'écrit sous la forme :

$$H \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

Où :

$H$  est l'Hamiltonien,  $\Psi$  la fonction d'onde et  $E$  l'énergie totale du système.

Dans le cas non relativiste et en absence de champs extérieurs, l'opérateur  $H$  s'écrit sous cette forme :

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (1.2)$$

$T_e$  est l'énergie cinétique de tous les électrons

$T_N$  est l'énergie cinétique de tous les noyaux

$V_{e-e}$  est la somme des énergies d'interaction répulsive électrons-électrons

$V_{e-N}$  est la somme des énergies d'interaction attractive électrons-noyaux

$V_{N-N}$  est la somme des énergies d'interaction répulsive noyaux-noyau

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (1.1) n'est pas possible que pour les systèmes hydrogénoides. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

### II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [9,10], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons donc plus lents, on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons  $T_N = 0$  et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante .

Nous pouvons définir un nouvel Hamiltonien : c'est celui des électrons  $H_e$  donné par :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (1.3)$$

Grace à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons mais a cause de la complexité du

terme d'interaction électron-électron (difficulté de décrire les électrons en interaction) la BOA devient insuffisante, alors on fait appel à l'approximation de Hartree-Fock,,

### II.4 Approximation de Hartree-Fock (Les équations de Hartree-Fock)

Les équations de Hartree-Fock [10,11 ,12] ont été obtenues en 1930 à partir de la méthode du déterminant de Slater [13] combinée à l'approximation de Born-Oppenheimer.

Pour une fonction d'onde donnée, chaque électron est décrit par une spin- orbitale qui est une fonction de la répartition spatiale de l'électron et de son spin. Dans le cas d'un système poly-électronique à N électrons, la fonction d'onde totale du système prend la forme d'un déterminant de Slater :

Construit sur les états mono- électronique :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \dots & \dots & \dots & \Psi_1(r_1) \\ \vdots & & & & & \\ \Psi_n(r_n) & & & & & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

$\Psi_n(r_n)$  est la spin-orbitale et  $r_n$  les coordonnées d'espace. L'opérateur  $H$  contient toutes les informations sur les interactions agissant sur les électrons. On peut calculer l'énergie du système en écrivant :

$$E = \int \Psi H \Psi \quad (1.5)$$

$\Psi$  est le déterminant de Slater [13].

Pour obtenir l'énergie du système, on doit calculer un très grand nombre d'intégrales pour chacune des interactions entre électrons. On aboutit aux équations de Hartree-Fock en appliquant alors le principe variationnel. Mais avant cela, introduisons d'abord l'opérateur de Fock  $F$  qui vérifie :

$$F|\Psi_i\rangle = \sum_j^N \epsilon_{ij} |\Psi_j\rangle \quad (1.6)$$

$\epsilon$  étant la valeur propre (pseudo énergie de l'orbitale  $i$ )

Afin de déterminer les solutions, on utilise une transformation unitaire de la fonction d'onde. L'opérateur de Fock étant invariant à cette transformation, on obtient les équations dites de Hartree-Fock :

$$F|\Psi_i\rangle = \epsilon_i |\Psi_i\rangle \quad (1.7)$$

Le problème est de trouver les solutions propres de l'équation aux valeurs propres pour lesquelles l'opérateur  $F$  est défini par les fonctions d'onde  $|\Psi_i\rangle$

Dans l'approximation de Hartree-Fock, on considère l'interaction électronique comme un champ moyen. Les méthodes basées sur les équations de Hartree-Fock ne prennent pas en considération l'importance des effets de corrélations électroniques.

A l'aide de déterminant de Slater, cette approximation de Hartree-Fock exprime beaucoup mieux des interactions. A la fin on obtient une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Mais, le nombre d'électrons pose toujours des problèmes de calculs. D'un autre côté, on trouve la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est basée sur une description du système en entier de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de ce type de problème poly-électronique. Cette théorie sera utilisée dans notre travail et sera détaillée dans le paragraphe suivant.

## II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre elles, sont exprimé en fonctions de la densité électronique.

Historiquement les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas et Fermi notons cependant que la DFT a été établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exact d'Hohenberg et Kohn en 1964 qui relie l'énergie de l'état fondamental à sa densité  $\rho$  de façon unique.

### II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le principe de la DFT est fondé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [18, 19,20].

Après avoir corrigé la théorie de la DFT proposée par Fermi et Thomas [18], ils énoncent dans leur article publié en 1964 ces 2 théorèmes :

#### Théorème 1

Lorsqu'un système de particules ( $N$  électrons) sont en interactions dans un potentiel Externe  $V_{ext}(r)$ , les propriétés physiques est principalement l'énergie totale de l'état fondamental sont une fonctionnelle unique  $\rho$  (fonction universelle). cela est vrai si et seulement s'il n'y a pas de dégénérescence de l'état fondamental. cette fonctionnelle  $F(\rho)$  est indépendante de  $V_{ext}(r)$ .



L'énergie totale du système électronique s'écrira comme suit :

$$E = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (1.8)$$

Avec :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (1.9)$$

### Théorème 2

Le minimum de l'énergie totale d'un système correspond à l'état fondamental et à la densité de particule de l'état fondamentale :

$$E[\rho_0(r)] = E_{min}[\rho(r)] \quad (1.10)$$

Où  $E(\rho_0)$  est l'énergie de l'état fondamental.

Ces deux théorèmes ne donnent aucune voie pratique pour une résolution analytique. C'est Kohn-Sham en 1965 à l'aide du principe variationnel qui a ouvert la voie.

### II.5.2 Equation de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham [19, 20,22] sont basées sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le principe est de remplacer un système à N électrons en interaction par un système fictif de particules sans interactions évoluant dans un potentiel extérieur effectif  $V_{ext}$ .

La densité de charge électronique s'exprime en fonction des fonctions d'ondes comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (1.11)$$

La densité du système sans interaction est aussi celle de Hohenberg-Kohn

$$\rho_{SI} = \rho_{H-K}(r) \quad (1.12)$$

l'équation de Schrödinger est réécrite de la manière suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} + v(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (1.13)$$

Avec :

$$v(r) = v_{ext}(r) + v_{xc}(r) + v_H(r) \quad (1.14)$$

Où  $V(r)$  est le potentiel effectif,  $V_{\text{ext}}$  décrit l'interaction coulombienne électrons-noyaux et noyaux-noyaux,  $v_{xc}$  représente l'effet de l'échange et de corrélation et  $v_H$  est le potentiel de Hartree (interactions coulombiennes classiques entre les électrons).

### II.5.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le terme d'échange – corrélation [19, 20,21] apparaissant dans l'équation (1.14) est une inconnue. L'énergie correspondante est une fonctionnelle de la densité. Vu que l'on n'a aucune indication sur son expression, on a souvent recours à des approximations. Parmi les plus connues, on cite l'approximation de la densité locale et celle du gradient généralisé.

#### II.5.3.1 Approximation de la densité locale LDA

Cette approximation [21, 23,26] est basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons où l'on considère que la densité varie très lentement (localement). L'énergie d'échange – corrélation s'écrit dans ce cas comme suit :

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}(x)\rho(r)dr \quad (1.15)$$

$\epsilon_{xc}$  est le potentiel d'échange-corrélation pour un électron d'un gaz homogène.

La LDA décrit seulement l'état fondamental et non les états excités. Pour des systèmes à forte corrélation, la LDA ne permet pas de décrire avec exactitude les propriétés physiques du système.

#### II.5.3.2 Approximation du gradient généralisé GGA

La GGA [19, 20, 21, 22] décrit l'énergie en fonction de la densité locale électronique  $\rho(r)$  et de son gradient  $\nabla(\rho)$  Le système est en effet inhomogène et la densité possède en général une variation spatiale.

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r)f(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (1.16)$$

$f(\rho(r), \nabla\rho(r))$  est la fonction d'échange-corrélation. Elle dépend de la densité électronique et de son gradient.

La GGA apporte des résultats meilleurs que la LDA pour les énergies, la valeur du gap...etc. Cependant, la GGA comme la LDA est peu fiable pour des systèmes à forte corrélation.

## II.6 Les pseudo-potentiels

Nous avons vu que résoudre l'équation de Schrödinger est quasiment impossible vu le nombre de variables mises en jeu. L'approximation de Born-Oppenheimer a permis de séparer

le problème en ses composantes nucléaire et électronique mais cela ne simplifie que peu le problème. Dans les années trente, Fermi a introduit la notion de Pseudo-potentiel [26, 29,30].

Nous avons d'un coté les électrons de cœur dont l'effet sur les états électroniques est minime (chimiquement inertes) et d'un autre coté, les électrons de valence qui eux participent aux réactions. Un modèle est ainsi établi, le noyau et les électrons de cœur forment le potentiel effectif (pseudo-potentiel) agissant sur les électrons de valence. Ce concept permet de réduire le nombre d'équations à résoudre.

### *Les pseudo-potentiels ab initio*

Ce sont des pseudos potentiels modernes dits à norme conservée. Ils s'obtiennent par un calcul DFT pour un atome libre, plus précisément par inversion de l'équation radiale de Schrödinger. La pseudo-fonction d'onde est ainsi paramétrée.

## **II.7 La dynamique moléculaire**

C'est une méthode puissante qui est souvent utilisée en chimie quantique pour passer du microscopique au macroscopique. On simule le mouvement des atomes d'une molécule en augmentant la température au cours du temps. L'énergie cinétique qui apparait suite au mouvement des atomes peut être obtenue en intégrant les équations du mouvement de Newton  $F = ma$ . Les forces appliquées aux atomes sont les dérivées du potentiel moléculaire. Cette simulation se fait donc par des lois de la mécanique classique.

Les atomes sont modélisés par des boules de mousse en mouvement, électrostatiques et reliées par des ressorts. La force varie suivant les positions des atomes. Pour la calculer, on utilise de petits pas d'intégration.

L'énergie cinétique se calcule selon la formule :

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (1.17)$$

Et l'on obtient après la température à partir de cette expression :

$$E_C = \frac{k_b T}{2} (3N - N_C) \quad (1.18)$$

$N_C$  est le nombre de contraintes

$k_b$ , la constante de Boltzmann

$3N - N_C$  est le nombre total de degrés de liberté

Afin de connaître la position d'un atome à l'instant  $t + \Delta t$ , on intègre les expressions de son accélération puis de sa vitesse. La trajectoire est partagée en une série d'états pour des

intervalles de temps très courts, leur longueur définissant le pas d'intégration  $\Delta t$ . Cela nous donnera la trajectoire de l'atome en fonction du temps.

## II.7.1 Détermination des structures d'équilibre

Le principe de la dynamique moléculaire consiste à faire évoluer un système d'atomes en interaction au cours du temps et en énergie. Pour un ensemble de positions atomiques données dans un système, c'est les équations de Kohn-Sham qui déterminent l'état fondamental électronique de ce système.

A partir de ça, on peut recalculer l'état fondamental électronique pour les nouvelles positions, par le calcul des forces qui s'exercent sur les atomes, puis les déplacer. On peut déterminer le minimum absolu de l'énergie totale du système (correspond à sa géométrie d'équilibre), si on continue le calcul jusqu'à l'annulation des forces.

## II.7.2 Détermination de l'état fondamentale électronique

Pour déterminer les propriétés électroniques de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale. Notant que cette énergie ne présente qu'un seul minimum. Une seule méthode peut être réalisable qui peut construire la densité électronique et l'hamiltonien de Kohn-Sham correspondant à partir d'un jeu de fonctions d'ondes initiales.

Cette approche est très coûteuse en temps à cause de nombre d'opérations effectuées à chaque pas. La méthode qui vont suivre ne nous permettent de trouver que des minimums locaux, elles ont toutes un point en commun, celui de commencer par un point de la surface et de descendre vers le minimum le plus proche parmi ces méthodes utilisé dans notre travail, la méthode des gradients conjugués [31.32].

### II.7.2.1 Méthode des gradients conjugués

Cette méthode, fondée sur le même principe que la steepest descente (direction opposée au gradient d'énergie), dite suivant la ligne de plus grande pente afin de déterminer plus finement la direction et le pas, pour une surface d'énergie quadratique fonction de  $3N$  variable (converge en  $3N$  pas).

Elle conserve une bonne efficacité, mais est plus coûteuse en temps de calcul par rapport à la méthode de plus grande pente. L'intérêt de cet algorithme est d'éviter un

comportement oscillatoire autour du minimum et d'accélérer la convergence. L'idée ajoutée dans la méthode des gradients conjugués est de rendre chaque pas indépendant du précédent.

Pour augmenter notre chance de tomber sur le minimum globale, il faut envisager plusieurs ou toutes les configurations initiales. Cette solution est possible pour les petits clusters uniquement et plus le nombre d'atomes augmente, plus le nombre de configurations nécessaires augmente très rapidement.

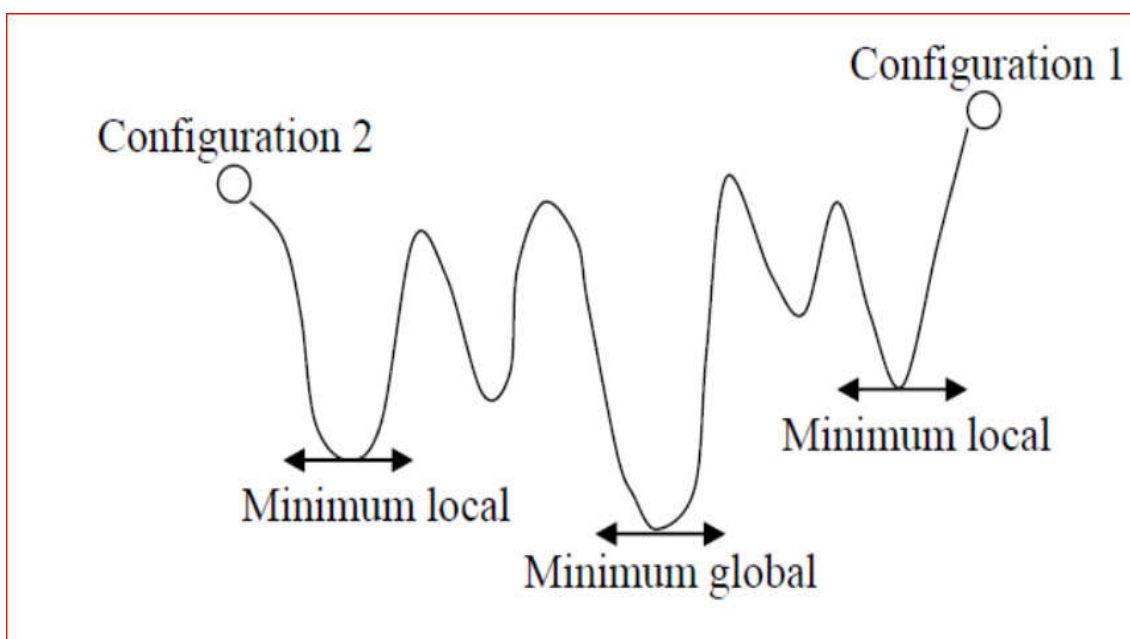


Figure II.1 Schéma représentant le parcours de minimisation d'énergie

## II.8. Le code SIESTA :

### II.8.1. Introduction

A fin d'étudier les propriétés physiques des petits clusters métalliques, plusieurs méthodes et codes de calculs ont été élaborés pour faciliter le calcul et obtenir une précision meilleure qui sont basés sur la DFT. Ces calculs ont une importance primordiale car les résultats obtenus sont comparables aux données expérimentales.

Parmi tous ces codes on choisit le code SIESTA pour la détermination des propriétés physicochimiques des clusters d'or dopés par du platine.

## II.8.2. Définition du code SIESTA :

Le code SIESTA vient de “Spanish Initiative Electronic Simulation with Thousands of Atoms” [27-28] est un programme de calcul ab initio développé par Soler et al. en 2002, il s'exécute pour l'étude des clusters et des molécules, des calculs de structure électronique et des simulations de la dynamique moléculaire. Ce code est caractérisé principalement par :

- L'utilisation des deux fonctionnelles, la densité locale (LDA) et le gradient généralisés (GGA).
- Remplacement des électrons de cœur par un pseudo-potentiel à norme conservée.
- L'utilisation des conditions aux limites périodiques.
- Les calculs des potentiels, fonctions d'ondes et éléments de matrice sont projetés dans l'espace réel, pour calculer les potentiels de Hartree et les potentiels d'échange et de corrélations et encore leurs éléments de matrice.
- L'emploi d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques numériques (LCAO) qui est un ensemble de base.
- La méthode standard des valeurs propres rend la mémoire et le temps nécessaires pour les calculs proportionnels au nombre d'atomes (le changement de la taille du système).

### Généralement, ce code permet d'obtenir :

- L'énergie totale du système et partielle (avec la contribution des différents termes). - Les forces qui s'exercent sur les atomes.
- La structure de bande.
- Le tenseur de contraintes.
- Le moment dipolaire.
- La densité électronique.
- L'analyse des populations électroniques (par sites, par orbitale, etc.).
- La relaxation géométrique pour obtenir des structures de plus basse en cellule fixe ou variable.
- Des calculs de spins polarisés.
- Une dynamique moléculaire à température constante (thermostat de Nosé).

- Une dynamique moléculaire à cellule variable (Parrinello-Rahman).
- Une densité d'états locale ou projetées sur orbitales.

### II.8.3. Exécution du code :

Le code SIESTA contient des exemples d'application. Parmi ces exemples on trouve un nombre de fichiers typiques d'extension ; flexible data format « .fdf ».

Pour créer un fichier d'entrée pour n'importe quelle simulation, on utilise ce type de fichier « .fdf » qui présente une certaine base spéciale. Pour exécuter le code SIESTA une autre donnée est nécessaire c'est bien le pseudo-potentiel, qui est donné sous forme d'un fichier d'extension « .vps » ou « .psf » de type ASCII. Ces derniers types donnent des mêmes résultats car ils sont équivalents, seulement le fichier ASCII est transportable et plus lisible. A la fin de l'exécution du programme SIESTA, on trouve un ensemble de fichiers dans son dossier d'exécution tels que :

- Le fichier « Out.fdf » contient toutes les informations du système utilisées dès le début.
- « espece.ion » contient l'information complète de toutes les espèces présentes dans le système.
- « systeme.XV » contient les positions et les vitesses.
- « systeme.STRUCT\_OUT » contient les vecteurs et les positions finaux de la cellule dans le format cristallographique.
- « systeme.DM » contient la matrice densité qui permet de redémarrer le calcul.
- « systeme.ANI » comprend toutes les coordonnées des atomes lorsqu'ils se déplacent.
- « systeme.Fa » contient les forces atomiques.
- « systeme.EIG » comprend les valeurs propres de l'hamiltonien de Kohn-Sham.
- « systeme.out » c'est le fichier de sortie standard (contient tous les résultats).

Le mot « système » est le sujet de calcul, et le nom qu'on choisit pour le système atomique ou moléculaire. Chaque système est composé par un ou plusieurs espèces atomiques, qui sont disposées selon une géométrie de notre choix. Durant l'exécution du calcul, le code SIESTA cherche à trouver la position d'énergie minimale pour laquelle les propriétés physiques seront déterminées, par le changement des positions des espèces atomiques.

## II.8.4. Les pseudo-potentiels dans le code SIESTA:

On doit introduire un pseudo-potentiel atomique pour chaque espèce atomique défini dans le fichier d'entrée (systeme.fdf), sous forme d'un fichier

« extention.vps » ou « extention.psf » de type ASCII. Ces pseudo-potentiels sont lus au début de l'exécution et leurs fichiers portent obligatoirement les mêmes noms prédéfinis dans les fichiers d'entrées.

A l'aide de répertoire siesta/Pseudo/atom du package de Siesta, qui se trouve dans le programme ATOM, on peut générer les pseudo-potentiels, à condition de les tester avant de les utiliser.

## II.8.5. Les bases d'orbitales atomiques:

Le code SIESTA permet de donner le choix de types d'orbitales atomiques et la base convenable au moyen d'un tableau radial « USER.BASIS » sous deux conditions :

- Prendre des fonctions similaires à des fonctions d'ondes atomiques (par la multiplication de la fonction radiale par une harmonique sphérique).
- Chaque orbitale doit s'annuler si on dépasse le rayon de coupure choisi (ces fonctions doivent se limiter à une valeur finie).

Quelques arrangements sont développés dans les packages SIESTA afin de produire des ensembles de bases raisonnables dans le programme. Chacune de ces bases dépend de plusieurs paramètres pour chaque espèce atomique. Mais le choix de l'ensemble de base est un problème variationnel. Seulement le calcul ab initio peut chercher l'énergie minimale en fonction de n'importe quel paramètre.

Dans le programme SIESTA, une méthode systématique a été développée pour permettre une génération d'ensembles de bases de façon plus simple. Cette méthode est basée uniquement sur l'indication d'un paramètre principal (chute d'énergie) sans considération de la taille de base.

En se basant sur les données d'entrée de code de SIESTA, il existe un programme qui permet de générer ces ensembles de bases dit « GEN-BASIS ». Ce programme est compilé en



même temps avec SIESTA. Son exécution se fait à travers le répertoire TUTORIALS/BASES. Les bases obtenues avec ce programme sont intégrées dans la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham pour des pseudo-atomes isolés. Les bases d'orbitales atomiques se caractérisent par trois paramètres qui sont : la taille, la gamme et la forme radiale.

## II.8.6. Fichier de données d'entrées :

### a- Format flexible de données :

Le fichier d'entée standard comprend toutes les informations physiques nécessaires au système et aussi des paramètres obligatoires de simulations pour l'exécution du programme. Le format FDF est un format spécial où ce fichier est écrit et qui est développé par Alberto Garcia et José M. Soler. Ce format lit les données dans n'importe quel ordre ou il les omises en faveur des valeurs par défaut. Le fichier FDF est basé sur les règles suivantes :

- L'ensemble d'informations physiques (la syntaxe de FDF) est donné sous forme de valeurs précises et les valeurs par défaut ne sont pas indiquées dans le fichier d'entrées.
- Les étiquettes de FDF sont des cases sensibles ; les caractères « - \_ et . » sont automatiquement ignorés. Pour la même étiquette on a par exemple : `latticeConstant` et `lattice_constant`.
- Les commentaires sont des textes suivis par le caractère #.
- Les valeurs logiques sont désignées par : T, true, .true. yes, F, false, .false. no, et un autre caractère qui est équivalent à true est le caractère « blanc ou espace ».
- On ne doit pas mettre les caractères chaînes entre apostrophes.
- Mettre les unités pour les valeurs réelles représentant les magnitudes physiques et l'inclusion d'une virgule décimale dans les nombres réels à une importance de les distinguer des nombres entiers.
- Les structures data complexes « blocs » doivent commencer par le symbole « % ». On est obligé de spécifier le début et la fin de chacun de ces blocs. Par exemple : au début « %block label » et à la fin « %endblock label ».

- Il est possible d'inclure d'autres fichiers FDF et de réorienter la recherche d'une étiquette de données particulière à un autre dossier.
- Les étiquettes fdf peuvent transmettre plusieurs informations à SIESTA dans le fichier d'entrée. Presque toutes ces étiquettes sont facultatives ; pour les étiquettes non disponibles le programme SIESTA assignera une par défaut si nécessaire. Dans n'importe quel fichier, les étiquettes obligatoires sont : NumberOfSpecies, NumberOfAtoms et ChemicalSpeciesLabel en plus des positions atomiques primaires soit dans AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies ou bien à travers le bloc Zmatrix.

## b- Les descripteurs généraux de système :

- **SystemLabel** (chaîne) : un seul mot qui se compose au maximum de 20 caractères sans espaces (les blancs). Il est utilisé pour donner des noms aux fichiers de sortie. Valeur par défaut : siesta.

- **NumberOfSpecies** : C'est un nombre entier d'espèces atomiques présentent dans la simulation avec leurs ensembles de base et pseudopotentiels. Valeur par défaut : il n'existe pas une valeur par défaut et on doit introduire cette variable

- **NumberOfAtoms** : c'est un nombre entier d'espèces atomiques (atomes) présentes dans la simulation. Valeur par défaut : il n'existe pas une valeur par défaut et on doit introduire cette variable.

- **ChemicalSpeciesLabel** : c'est un bloc de data qui spécifié les différentes espèces, il convoque un nombre pour identification. Dans le code SIESTA, les différents atomes sont reconnus par leurs numéros atomiques correspondants. Par exemple :

```
%block ChemicalSpeciesLabel
1 79 Au
%endblock ChemicalSpeciesLabel
```

Le premier nombre: est le numéro de l'espèce atomique.

Le second nombre : est le numéro atomique de cette même espèce.

Le dernier terme : est l'étiquette choisie pour cette espèce atomique.

Le code SIESTA utilisera cette étiquette après pour identifier les différents fichiers tels que : les fichiers de base, les pseudo-potentiels, les fichiers de sortie et les fichiers des pseudo-potentiels.

D'après cette construction, on peut avoir des atomes de même espèce mais avec des différentes bases et des différents pseudo-potentiels. Il est obligatoire d'introduire ce bloc.

Valeur par défaut : il n'existe pas une valeur par défaut et on doit introduire cette variable.

- **AtomicMass** : C'est un bloc data qui nous permet d'introduire à chaque espèce chimique sa masse atomique. On suppose une masse normale correspondante au numéro atomique, si on ne trouve pas l'index des espèces dans le bloc. Si on n'a pas introduit ce dernier, le programme choisi pour chaque espèce une masse atomique naturelle. Toutes les espèces se caractérisent par une ligne, qui contient deux nombres (entier et réel), le premier indique le numéro d'espèce et le deuxième indique la masse atomique.

Valeur par défaut : lorsque il n'y a pas le bloc ou il est vide, le programme prend en considération les masses naturelles.

- **NetCharge** : est nombre réel qui caractérise la charge nette du système. L'énergie pour les systèmes chargés converge avec la taille de la cellule, mais lentement. Pour faciliter la convergence de l'énergie pour les molécules et les atomes avec la taille de la cellule, un terme correctif de Madelung est appliqué à cette énergie, mais seulement pour les cellules CS, CC et CFC. Pour les autres cellules et systèmes périodiques le programme nous averti (le terme correctif ne s'applique pas).

Par exemple : pour Cl-1 NetCharge= -1 et pour Na+1 NetCharge= +1. Valeur par défaut : 0.0

### c- Définition des bases :

- **User.Basis** (logique) : A partir des fichiers AtomLabel.ion les projecteurs KB et les autres informations seront lus, si la commande introduite est « true », avec AtomLabel indique l'étiquette de l'espèce atomique définie dans le bloc ChemicalSpeciesLabel. C'est à partir

d'un calcul par SIESTA ou par le programme autonome GEN-BASIS qu'on peut générer ces fichiers. Il faut noter qu'ici les fichiers pseudopotentiels ne sont pas nécessaires.

- **User.Basis.NetCDF** (logique) : A partir des fichiers N et CDF AtomLabel.ion.nc les projecteurs KB et les autres informations seront lues, si la commande introduite est « true », avec AtomLabel indique l'étiquette de l'espèce atomique définie dans le bloc ChemicalSpeciesLabel. A partir d'un calcul par SIESTA ou par le programme autonome GEN-BASIS qu'on peut générer ces fichiers. Il faut noter qu'ici les fichiers pseudo-potentiels ne sont pas nécessaires.

- **PAO.BasisType** : Il donne le choix de du type de l'ensemble de base. Les orbitales pseudo-atomiques de rang fini sont la base de tous les types. Seulement pour les bases minimales que les PAO originaux ont été décrits. Le programme SIESTA génère les bases étendues :

- Multiple- $\zeta$  dans l'esprit de valence ouverte, soit en décompose les PAO en plusieurs pièces de différents rangs ou en introduit à partir des bases connues des gaussiennes.

- Généralisation les PAO : l'utilisation des orbitales excités du problème pseudoatomique de rang fini pour multiple- $\zeta$  ou pour la polarisation.

Toutes les options qui restent donnent la même base minimale, les options et leurs descriptions FDF sont les suites :

- « split » : c'est l'arrangement de la valence de coupure (elle est basée sur différents rayons) pour un multiple- $\zeta$ .

- « splitgauss » : c'est comme le précédent sauf ici on utilise des fonctions gaussiennes  $e-(x/)$ .

- « nodes » : sont les PAO généralisés.

- « nonodes » : l'utilisation des PAO originales et généralisation du multiple- $\zeta$ .

Valeur par défaut : split.

- **PAO.BasisSize**: il détermine les tailles habituelles de la base. Seulement si le bloc PAO.Basis est absent que son effet va apparaître. Les valeurs possibles sont :

- SZ ou MINIMAL : est une base minimale ou simple- $\zeta$ .
- DZ : est une base à double zêta (elle est défini dans l'arrangement de PAO.BasisType).
- SZP : est une base à simple- $\zeta$  avec des orbitales polarisées.
- DZP ou STANDARD : est une base double zêta (même cas de DZ) avec des orbitales polarisées. Valeur par défaut : STANDARD.
- **PAO.BasisSizes** : est un bloc de data qui permet d'indiquer pour chaque espèce les différentes valeurs de variable PAO.BasisSize :

Par exemple :

```
%block PAO.BasisSizes
```

```
    Au          DZP
```

```
%endblock PAO.BasisSizes.
```

- **PAO.EnergyShift** (énergie réelle) : c'est une énergie d'excitation de PAO due au confinement au rang fini. Elle défini pour toutes les espèces qui garantissent la compensation de base, le rayon de confinement du PAO original (premier zêta). Lorsque les rayons spécifiés pour le premier zêta sont nuls dans le bloc PAO.Basis et encore si ce bloc n'est pas présent, l'effet du rayon de coupure apparaîtra. On note que la valeur du rayon de coupure pour l'orbitale de confinement est toujours positive. Valeur par défaut : 0.02 Ry.

#### d- Réseau, Coordonnées et Echantillonnage-k :

Les données nécessaires dans une simulation sont les positions des atomes et les dimensions du système. On peut introduire toutes ces informations dans le fichier d'entrée FDF par les commandes suivantes :

On peut définir la taille de la cellule par une combinaison entre les commandes : Lattice-Constant, LatticeParameters, latticeVectors et SuperCell. Le code SIESTA construira une cellule cubique si rien n'est indiqué.

• **Lattice-Constant** : est une longueur réelle qui permet d'introduire le paramètre de maille du réseau cristallin. Valeur par défaut : la taille minimale du système (molécule) sans interaction inter cellulaires est plus de 10%.

• **LatticeParameters** (bloc de data) : il indique les vecteurs du réseau sous forme de six nombre réels tels que trois nombres sont des modules des vecteurs  $a$ ,  $b$  et  $c$  (ces modules sont mesurés en unités Lattice-Constant et les trois autres sont des angles entre ces vecteurs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  (ces angles sont mesurés en degrés).

Valeur par défaut :

```
%block LatticeParameters
20.00 6.497 20.00 90 90 90
%endblock LatticeParameters
```

• **LatticeVectors** (bloc de data) : Les vecteurs de la cellule et le paramètre du réseau sont lus en même unités, comme une matrice CELL (ixyz, ivector), dans chaque ligne on écrit un vecteur. Valeur par défaut :

```
%block LatticeVectors
4.08 0.00 0.00
0.00 4.08 0.00
0.00 0.00 4.08
%endblock LatticeVectors
```

• **SuperCell** (bloc de data) : Pour définir une super cellule en termes de cellule unitaire, on a besoin d'une matrice entière  $3 \times 3$  :

```
%block SuperCell

M(1,1) M(2,1) M(3,1)

M(1,2) M(2,2) M(3,2)

M(1,3) M(2,3) M(3,3)

%endblock SuperCell
```

Valeur par défaut : La supercellule est équivalente à une cellule unitaire (il n'y a pas une super cellule).

# CHAPITRE III

## Simulation des propriétés d'or pur et dopé avec le platine

### III.1 Introduction

Dans le présent chapitre, notre travail consiste à faire une étude des propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or pur et dopées avec le platine (Pt). L'approche *ab initio* implantée dans le code siesta sera utilisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif principal étant d'étudier les propriétés structurales, électroniques en variant la taille des nanoparticules d'or d'une part et d'autre part en dopant avec le platine. Dans cette étude, et pour des soucis de validation de nos paramètres de calculs ainsi que la vérification des pseudo-potentiels, nous allons présenter en premier lieu les résultats de test d'optimisation de quelques paramètres (i.e., cutoff energie). Les résultats de nos calculs sur l'or massif et le platine massif seront présentés et comparés aux différents autres résultats expérimentaux et théoriques trouvés dans la littérature. L'étude des nanostructures d'or pure et dopés sera présentée et analysée sur le plan de stabilité à l'équilibre thermodynamique et de propriétés électroniques.

### III.2 Simulation des propriétés d'or massif

## III.2.1 Optimisation des paramètres de calculs

Dans le souci de garantir une précision satisfaisante sans pour autant alourdir d'avantage les calculs, nous avons effectué une série de calculs sur l'or et le platine en faisant varier l'énergie de coupure désigné par « mesh-cutoff » de 200 à 800 Ry. Ce paramètre doit être suffisamment important pour avoir une bonne précision de l'énergie à l'état d'équilibre. Des tests ont été effectués également pour le maillage de la zone de Brillouin avec la méthode Monkhorst-Pack. L'optimisation des paramètres de maille a été faite par deux méthodes afin de valider les pseudo-potentiels. Une comparaison avec les différents résultats expérimentaux et théoriques s'impose pour la suite de notre travail.

### a. Méthode

Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) comme paramétré par Perew, Burke et Ernnerhof [35], et implémenté dans le paquet SIESTA [36,37]. Les orbitales de Kohn-Sham ont été étendues en ensembles de base polarisés pseudo atomiques doubles zêta (DZP) et l'interaction électrons-ions a été incluse en employant des pseudo-potentiels à norme conservée.

Les pseudo-potentiels utilisés ont été pris de la base de données du code SIESTA. Ils ont été générés avec le code ATOM [38] dans le schéma de Troullier-Martins.

Notre but est d'optimiser les paramètres de calcul avec une grande précision. Pour la description de la zone de Brillouin, nous avons utilisé la méthode de Monkhorst-Pack avec un maillage de  $16 \times 16 \times 16$  points-k. Ce paramètre nous assure une précision sur l'énergie totale de 1 meV. Une tolérance de l'ordre de  $10^{-4}$  est prise pour la différence dans les densités dans le cycle auto-cohérent. Le système est laissé se relaxer suivant les conditions aux limites cubiques dans les trois axes de l'espace. Le système est considéré totalement relaxé une fois les forces interatomiques inférieures à  $0.01 \text{ eV/\text{Å}}$ .

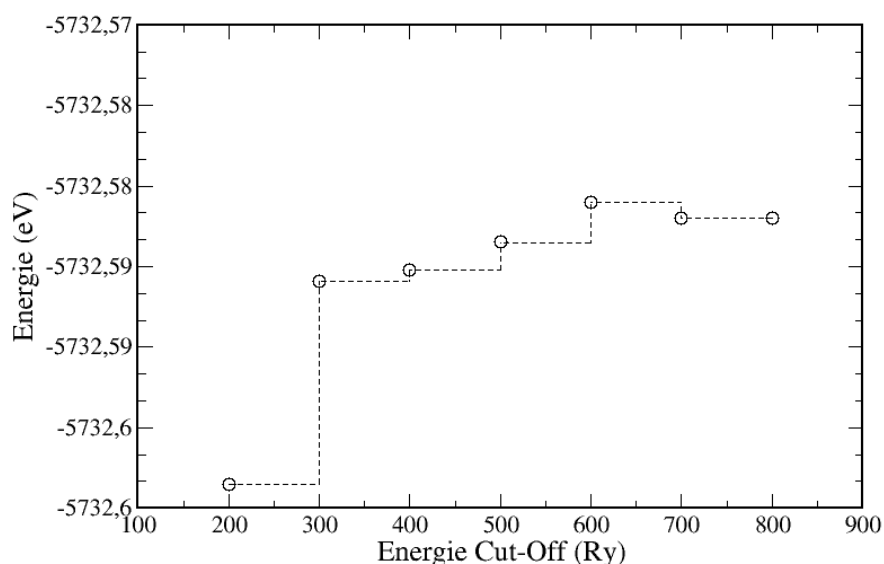
### b. Test sur l'énergie de coupure « mesh-cutoff »

Nous avons fait varier l'énergie de coupure de 200 jusqu'à 800 Ry avec un pas de 100 Ry. Ce paramètre permet d'affiner l'énergie (relative) totale du système et



d'approcher l'état du système à l'équilibre. Plus il est grand, plus la précision augmente.

La courbe de la figure III.1 montre l'évolution de l'énergie en fonction du mesh-cutoff où les valeurs de l'énergie se stabilisent progressivement à force que le paramètre augmente. A partir de cette courbe, on peut estimer qu'à partir de 300 Ry, les fluctuations en énergie sont inférieures à 0.01 eV. Par conséquent, une énergie de coupure supérieure à 300 Ry est suffisante pour estimer convenablement l'énergie du système. Pour une meilleure précision, nous avons choisi de fixer ce paramètre pour l'or à 500 Ry.



**Figure III.1.** Variation de l'énergie totale en fonction de mesh-cutoff, réalisé sur l'or à l'état massif.

### c. Optimisation du paramètre de maille

Dans cette partie, une vérification de certaines propriétés s'impose avant d'entamer l'étude sur les nanostructures d'or. Nous nous intéressons à l'équilibre au niveau atomique de l'or massif. De ce fait, il est nécessaire d'optimiser le paramètre de maille afin de s'assurer de la validité et notre méthode et de nos paramètres.

Pour le calcul du paramètre de maille de l'or, nous avons utilisé deux méthodes.

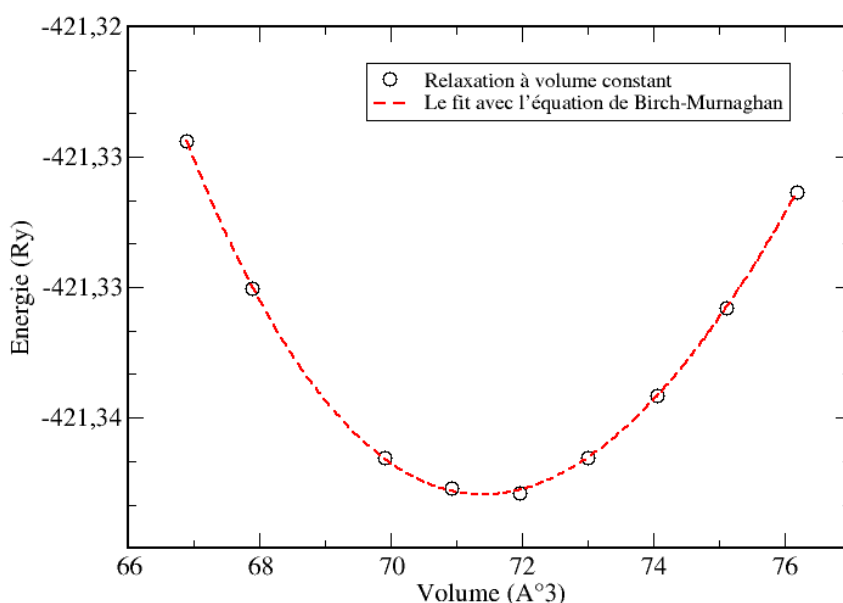
#### *Par dynamique moléculaire (DM) du gradient conjugué*

Les calculs DFT ont estimé le paramètre de maille relaxé par la dynamique moléculaire avec la méthode du gradient conjugué (CG) de la DFT en activant la

commande MD.VariableCell (optimise le volume et les positions au même temps) à  $4.150 \text{ \AA}$ .

**Par l'équation d'état de Birch-Murnaghan**

La deuxième est d'utiliser l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Le comportement d'un solide sous pression est décrit par son équation d'état. Avec des résultats *ab initio*, nous pouvons déterminer plusieurs propriétés structurales en ajustant une équation d'état  $E(V)$  dite de Birch-Murnaghan.



**Figure III.2** Variation de l'énergie en fonction du volume pour l'or.

La valeur du paramètre de maille optimisé à partir de la courbe  $E(V)$  est de  $4.149 \text{ \AA}$  (correspondant au minimum d'énergie), très similaire à celle trouvée par la première méthode.

**III.2.2 Propriétés structurales de l'or massif**

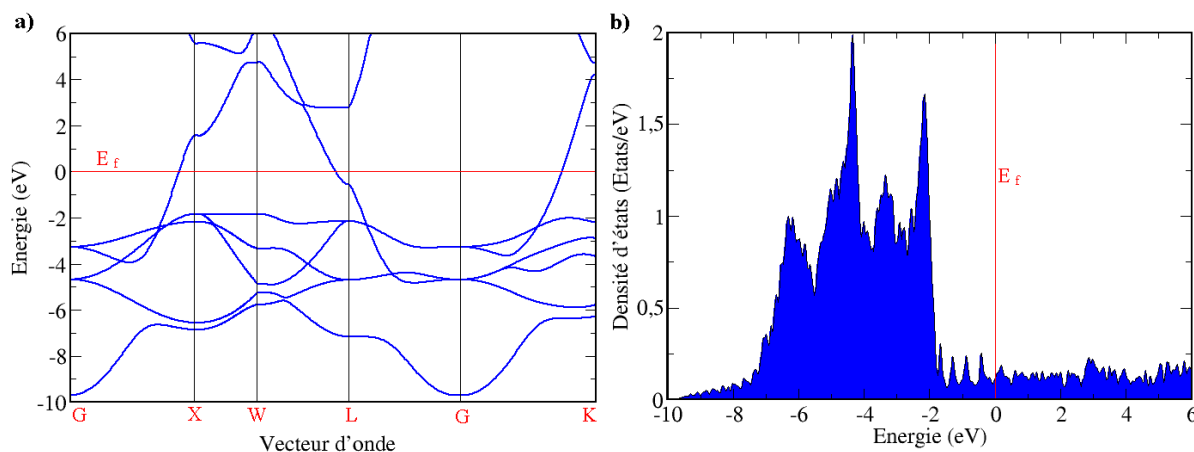
Le tableau III.1 résume l'ensemble des résultats obtenus pour le massif d'or. Une comparaison avec les différents résultats expérimentaux et autres résultats théoriques trouvés dans la littérature peut être faite à partir de ce tableau. Les valeurs trouvées pour le coefficient de compressibilité et sa dérivée en général sont en assez bon accord avec ceux trouvés par l'expérience [7] et les autres calculs *ab-initio* [39].

**Tableau III.1** Résultats de simulation obtenus pour l'or massif et comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques

	Nos résultats	Résultats expérimentaux [7]	Autres résultats DFT [39]
Paramètre de maille (Å°)			
- Avec la DM DFT	4.150	4.078	4.154
- Avec l'équation de B.M	4.149		
Volume d'équilibre (Å <sup>3</sup> )	71.441	67.817	71.68
Coefficient de compressibilité (kbar)	1799.194	2200	
$\beta'$	5.210		

### III.3 Structure de bandes et densité d'états de l'or massif

Le tracé de la structure de bandes calculé dans les directions de haute symétrie du vecteur d'onde et représenté en figure III.2.a avec la densité d'états correspondante (figure III.2.b). Le niveau de Fermi a été trouvé à -1.45 eV par rapport au vide. La figure montre l'état métallique de l'or et reproduit parfaitement la structure de bandes des autres calculs DFT-GGA.



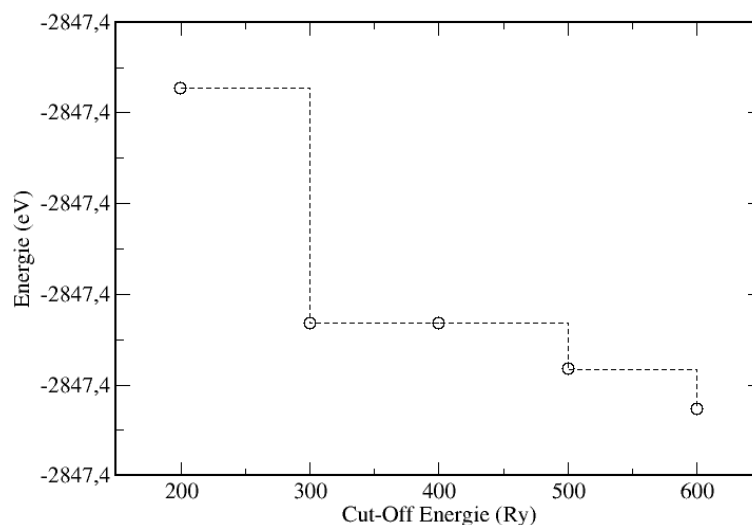
**Figure III. 3 a)** Structure de bandes d'énergies de l'or massif **b)** Densité d'états électroniques de l'or massif. L'énergie zéro représente le niveau de Fermi.

Les états des couches de la *5d* représentent la majeure partie des états aux alentours du niveau de Fermi.

### III.4 Simulation des propriétés de platine massif

## a. Test sur l'énergie de coupure « mesh-cutoff »

Comme dans le cas du massif d'or, des tests pour l'optimisation de l'énergie de coupure ont été faits. En variant le mesh-cutoff de 200 Ry à 800 Ry, l'évolution des énergies obtenues est représentée en figure III.4. Les fluctuations de l'énergie se stabilisent à partir de 300 Ry. Pour assurer une bonne précision, une valeur de 500 Ry a été considérée pour le platine dans la suite de notre étude.



**Figure III.4** Variation de l'énergie totale en fonction de mesh-cutoff, réalisé sur le platine à l'état massif.

## b. Optimisation du paramètre de maille et propriétés structurales

Les valeurs du paramètre de maille obtenus par les deux méthodes citées en III.2.c sont de  $3,962 \text{ \AA}$  avec la dynamique moléculaire DFT et de  $3,959 \text{ \AA}$  par le fit avec l'équation de Birch-Murnaghan (Voir figure III.5).

Les valeurs du coefficient de compressibilité, sa dérivée, ainsi le paramètre de maille sont montrées en tableau III.2. On remarque que nos résultats sont en accord avec ceux des autres travaux que ce soient expérimentaux ou théoriques.

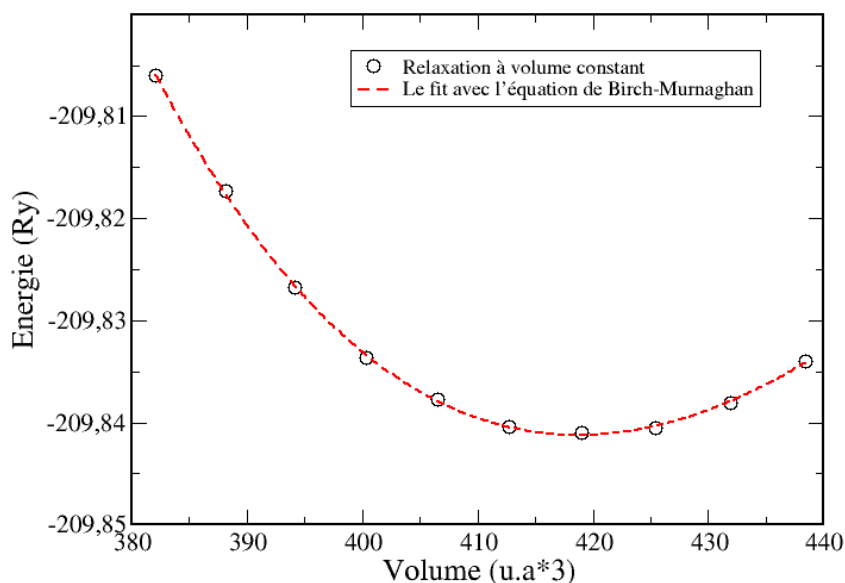


Figure III.5 Variation de l'énergie en fonction du volume de Pt.

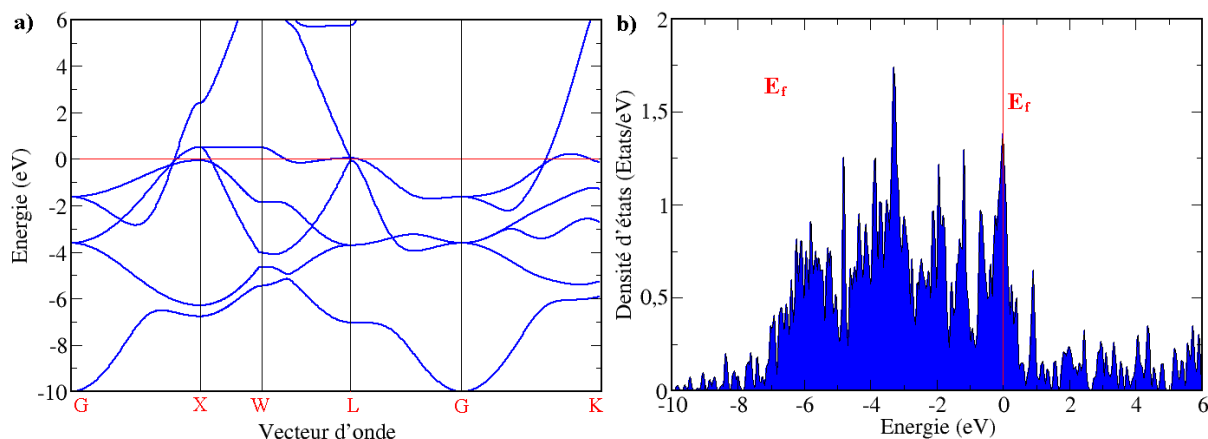
Tableau III.2 Résultats de simulation obtenus pour le platine massif et comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques

	Nos résultats	Résultats expérimentaux [7]	Autres résultats DFT [39]
Paramètre de maille (Å°)			
- Avec la DM DFT	3.962	3.924	3.985
- Avec l'équation de B.M	3.959		
Volume d'équilibre Å <sup>3</sup>	62.053	60.420	63.282
Coefficient de compressibilité (Kbar)	2533.244	2300	
$\beta'$	6.7717		

**d. Structure de bande et densité d'états**

Les structures de bandes de platine dans les points de haute symétrie du vecteur d'onde ainsi que la densité d'états correspondante sont représentées en figure III.6. On

a pu reproduire les bandes et les DOS calculées par d'autres travaux expérimentaux. Le niveau de Fermi est trouvé égal à -1.98 eV par rapport au niveau du vide.



**Figure III. 6** a) Structure de bandes d'énergies de Pt massif b) Densité d'états électroniques de Pt massif. L'énergie zéro représente le niveau de Fermi.

Les états des couches de la *5d* représentent la majeure partie des états aux alentours du niveau de Fermi.

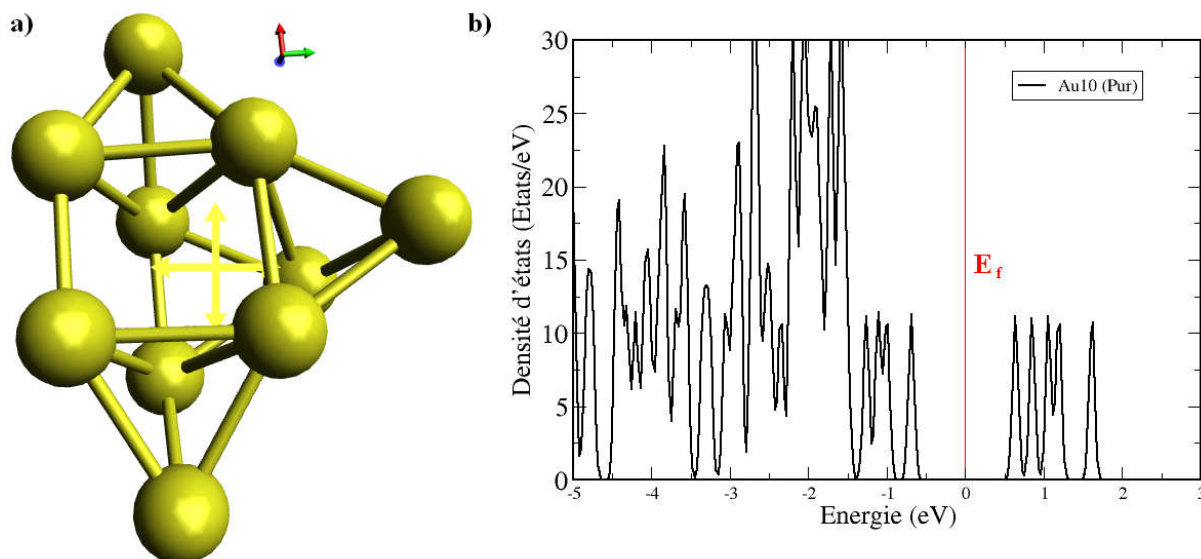
### III.5 Simulation des propriétés des nanoparticules d'or pur

Pour étudier les propriétés physiques (nanomatériaux), il faut d'abord étudier et analyser leurs structures géométriques ; les positions atomiques, les distances inter atomiques et la forme des nanoparticules. En premier lieu, la relaxation des nano systèmes se fait dans le but d'atteindre une structure d'énergie minimale. Les distances interatomiques obtenues dans les nanoparticules relaxées sont très différentes de celle du même matériau dans son état massif. La forme géométrique des nanostructures influence considérablement les propriétés physiques de ces nanostructures, c'est ce qu'on appelle communément le confinement quantique. Dans ce qui suit, une description de chaque nano-système et leur propriété sera présentée et discutée en termes de relaxation atomique et de propriétés électroniques.

#### a- Nanoparticule Au<sub>10</sub>

La structure Au<sub>10</sub> est une nanoparticule d'or contenant 10 atomes. La structure relaxée est représentée en figure III.7.a. Les positions atomiques sont fortement relaxées par

rapport à celles du massif d'or. Le réseau atomique est distordu, ce qui par conséquent, affecte considérablement les propriétés mécaniques.



**Figure III.7** a) Structure relaxée de Au<sub>10</sub>, b) Densité d'états électroniques de Au<sub>10</sub> pur. L'énergie zéro représente le niveau de Fermi.

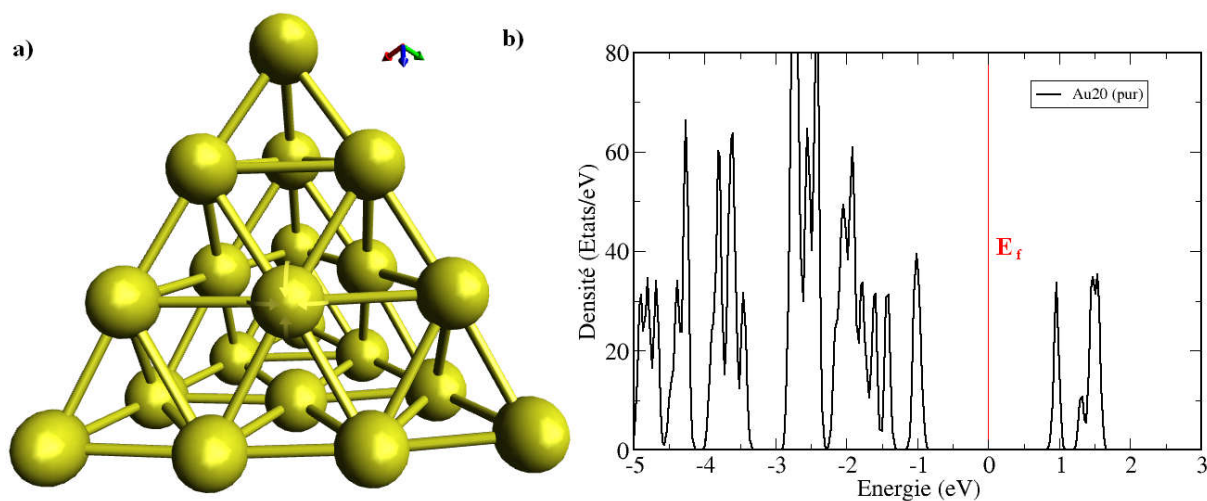
Sur le plan propriétés électroniques, un fait inattendu est observé à partir de la courbe de la densité électronique (Voir figure III.7.b). La courbe présente un gap d'énergie et la structure perd son état métallique de l'état massif et devient semi-conducteur avec un gap de 0.96 eV. Le niveau de Fermi est trouvé -2.98 eV en bas du niveau du vide.

### b- Nanoparticule Au<sub>20</sub>

La structure Au<sub>20</sub> est une nanoparticule d'or contenant 20 atomes. La structure relaxée est montrée en figure III.8.a.

Le réseau atomique semble moins distordu que celui des nanostructures Au<sub>10</sub> du fait de la symétrie de rotation d'ordre 3 et du nombre d'atomes plus important.

En revanche, sur le plan propriétés électroniques, le gap est plus important et trouvé égal à 1.53 eV (figure III.8.b). Une valeur correspondant au gap de certains semi-conducteurs à large utilisation à l'exemple du silicium et le germanium.



**Figure III.8** a) Structure relaxée de Au<sub>20</sub>, b) Densité d'états électroniques de Au<sub>20</sub> pur. L'énergie zéro représente le niveau de Fermi.

Le niveau de Fermi est à -2.95 eV en bas du niveau du vide et la structure semble très stable que Au<sub>10</sub> (tableau III.3).

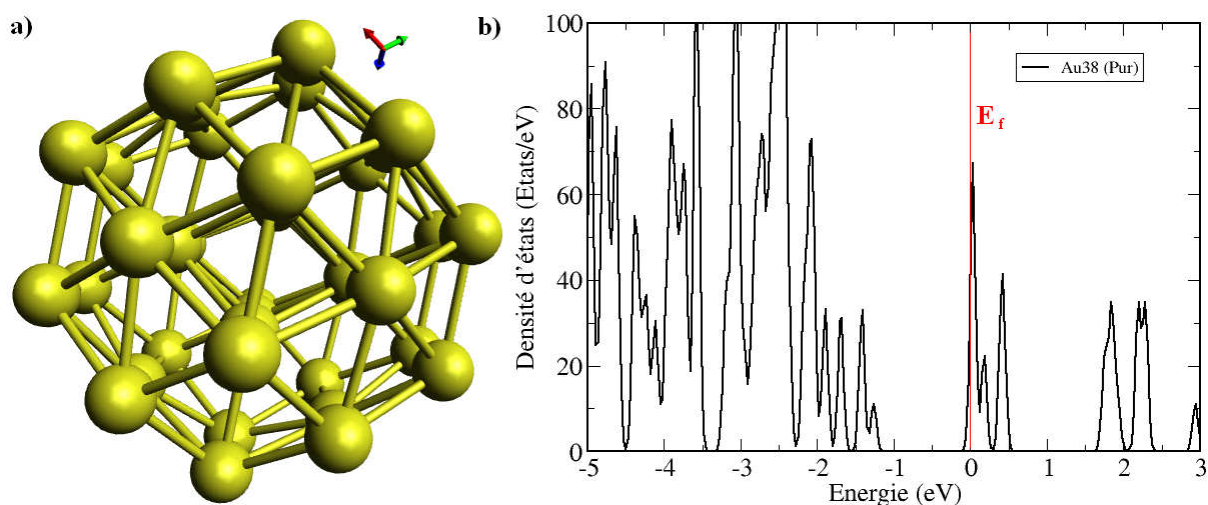
### c- Nanostructure Au<sub>38</sub>

La nanostructure Au<sub>38</sub> contient 38 atomes, plus compacte que Au<sub>20</sub>. On peut voir la structure relaxée en figure III.9.a. Les facettes exposées sont plus importantes en nombre que celle de Au<sub>20</sub>. Les positions et les distances interatomiques sont légèrement décalées par rapport à celle du massif.

Les densités des états électroniques sont représentées en figure III.9.b. On remarque que la structure recouvre son état métallique. Ceci peut s'expliquer par le fait que la nanostructure à une forme plus sphérique et les atomes à l'intérieur se comportent comme ceux de l'état massif.

Le niveau de Fermi est à -2.58 eV en bas du niveau du vide, indiquant une densité plus importante au niveau de la **3d** que celle de Au<sub>20</sub>.

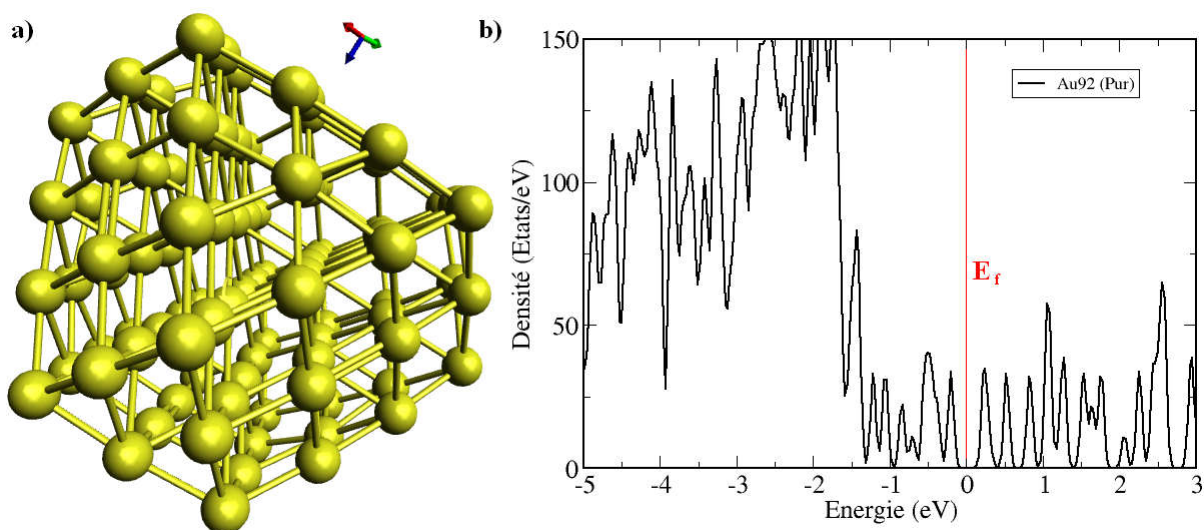




**Figure III.9** a) Structure relaxée de Au<sub>38</sub>, b) Densité d'états électroniques de Au<sub>38</sub> pur. L'énergie zéro représente le niveau de Fermi.

#### d- Nanoparticule Au<sub>92</sub>

La dernière nanoparticule d'or pur qu'on va étudier est Au<sub>92</sub>. Elle contient 92 atomes d'or, ayant plus de facettes exposées que Au<sub>20</sub> et moins que Au<sub>38</sub>. La structure relaxée est montrée en figure III.10.a. On remarque que les atomes se relaxent plus à force qu'ils s'approchent de la surface.



**Figure III.10** a) Structure relaxée de Au<sub>92</sub>, b) Densité d'états électroniques de Au<sub>92</sub> pur. L'énergie zéro représente le niveau de Fermi.

Le niveau de Fermi est situé à -3.04 eV en bas du niveau du vide, indiquant une densité moins importante à ses alentours que celle de Au<sub>38</sub>. On remarque aussi une petite ouverture du gap estimée à 60 meV, légèrement supérieur à  $2k_B T$  (52 meV), (température de l'agitation thermique).

Un résumé des différents résultats trouvés pour les nanostructures Au<sub>10</sub>, Au<sub>20</sub>, Au<sub>38</sub>, et Au<sub>92</sub> est montré en tableau III.3.

**Tableau III.3** Résumé des différents résultats des nanostructures d'or pur.

Nombre d'atomes	Energie (relative)/atome (eV)	Nature	Energie de cohésion (eV)
10	-1431.26	Semi-conducteur	-2.39
20	-1431.79	Semi-conducteur	-1.85
38	-1432.05	métallique	-1.61
92	-1432.34	Semi-conducteur/métallique	-1.31

L'énergie de cohésion  $E_{b/atome}$  est calculée suivant la formule :

$$E_{b/atome}(Au_n) = [nE(Au) - E(Au_n)]/n$$

Où :

$E(Au)$ : est l'énergie d'un atome d'or pur.

$E(Au_n)$ : est l'énergie totale des nanoparticules de l'or de  $n$  atomes.

On remarque une augmentation de l'énergie de cohésion lorsque la taille des nanoparticules augmente. On s'attend à ce que cette augmentation se poursuive jusqu'à atteindre la valeur correspondante à l'or massif.

## III.6 Simulation des propriétés des nanoparticules d'or dopé platine

Le dopage comme moyen d'améliorer l'électronique, l'optique ou le magnétique d'un matériau a ouvert une nouvelle branche dans le développement de nanostructures aux propriétés physiques adaptées. Malheureusement, dans certains cas, l'inclusion d'impuretés n'est pas facilement réalisée expérimentalement en raison des propriétés physicochimiques

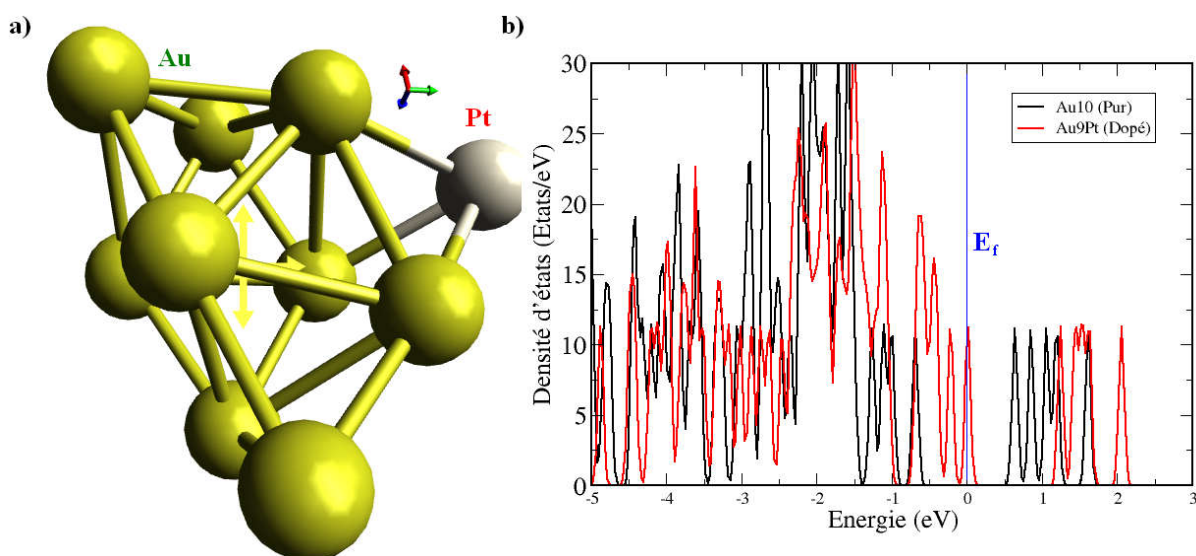
altérées des dopants ou de la concentration non-uniforme dans la nanostructure et souvent une compréhension théorique du phénomène.

Dans cette partie de travail de master, on s'intéressera à l'étude de l'évolution des propriétés physiques des nano-systèmes d'or lorsqu'on substitue un atome d'or par un atome d'un métal de transition comme le platine. Ce travail sera toujours fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec les pseudo-potentiels implantés dans le code SIESTA. Les paramètres de simulation sont les mêmes que ceux utilisés précédemment.

Nous allons explorer et décrire les géométries les plus stables des nanostructures  $\text{PtAu}_n$  pour différentes valeurs de  $n$  (9, 19, 37 et 91). Notez que l'atome de platine occupe un site substitutionnel par rapport aux nanoparticules de  $\text{Au}_n$ .

### a- Nanoparticules $\text{PtAu}_9$

La substitution d'un atome d'or par un autre de type platine dans la structure  $\text{Au}_{10}$ , donne lieu à une nanostructure où les positions atomiques sont très fortement perturbées. La structure relaxée de  $\text{PtAu}_9$  est représenté en figure III.11.a.



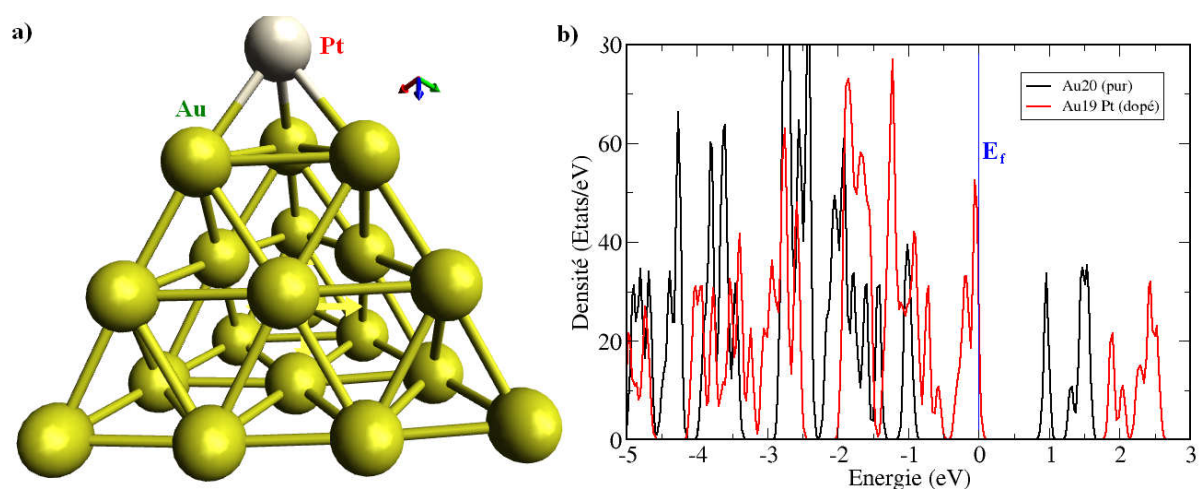
**Figure III.11** a) Structure relaxée de  $\text{PtAu}_9$  [Les atomes d'or en jaune et le platine en gris], b) Densité d'états électroniques de  $\text{Au}_{10}$  et  $\text{PtAu}_9$ . L'énergie zéro représente le niveau de Fermi.

L'analyse des densités électroniques montre que l'état métallique a été recouvert avec le dopage avec le Pt en position de surface. La figure III.11.b illustre une comparaison en termes de densité d'états entre le système pur et dopé. Aucun gap n'a été

observé dans la structure dopée. Le niveau de Fermi a été trouvé à  $-3.35$  eV, plus bas que celui de la nanostructure pure.

### b- Nanoparticule PtAu<sub>19</sub>

La nanostructure Au<sub>20</sub> ayant la forme d'un prisme à été dopé avec du platine. La substitution a été faite au sommet du prisme en remplaçant un atome d'or par un de Pt. La structure relaxée est montrée en figure III.12.a. Le réseau atomique n'est pas fortement distordu par rapport à celui non-dopé.

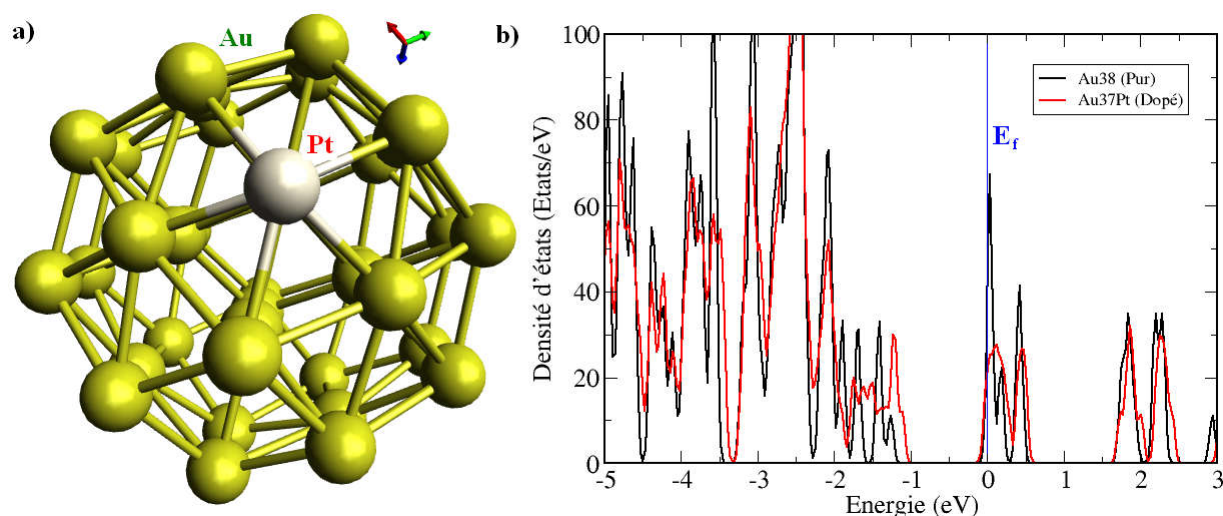


**Figure III.12** a) Structure relaxée de PtAu<sub>19</sub> [Les atomes d'or en jaune et le platine en gris], b) Densité d'états électroniques de Au<sub>20</sub> et PtAu<sub>19</sub>. L'énergie zéro représente le niveau de Fermi.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, nous constatons le même effet que celui pour PtAu<sub>9</sub>. La structure PtAu<sub>19</sub> est métallique (Voir les DOS de la figure III.12.b) contrairement à la nanoparticule Au<sub>20</sub> (pure). Le niveau de Fermi, également plus bas, se trouve à  $-3.88$  eV par rapport au vide.

### c- Nanoparticule PtAu<sub>37</sub>

Le dopage de la nanostructure Au<sub>38</sub> par le platine a été fait en surface. La structure relaxée est montrée en figure III.13.a. La relaxation structurale de PtAu<sub>37</sub> s'est faite de la même façon que la structure non-dopée.



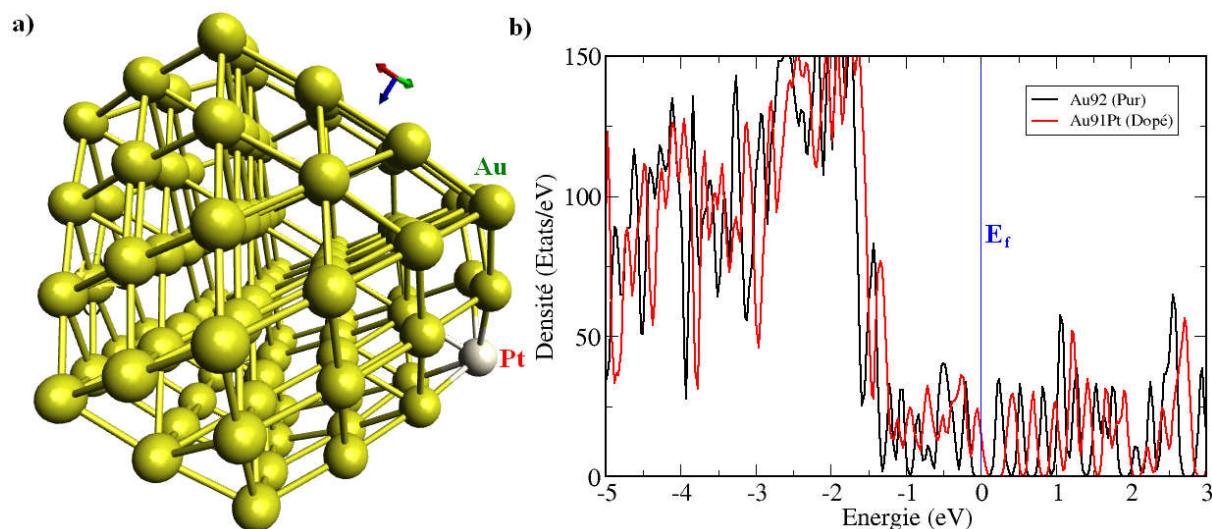
**Figure III.13** a) Structure relaxée de PtAu<sub>37</sub> [Les atomes d'or en jaune et le platine en gris], b) Densité d'états électroniques de Au<sub>38</sub> et PtAu<sub>37</sub>. L'énergie zéro représente le niveau de Fermi.

Une similitude des propriétés électronique est également observée. Les densités d'états des deux systèmes sont montrées et comparés en figure III.13.b. On peut voir que la forme des deux densités est presque identique et le niveau de Fermi est trouvé à -2.586 eV en bas de l'énergie du vide. Très proche du niveau de celui trouvé pour le système non-dopé (-2.589 eV).

#### d- Nanoparticule PtAu<sub>91</sub>

La nanostructure la plus large est celle de Au<sub>92</sub>. Le dopage avec le platine, comme pour les autres, s'est fait en surface. La structure relaxée de PtAu<sub>91</sub> est représentée en figure III.14.a. La relaxation atomique est presque similaire que celle de PtAu<sub>37</sub>. Le réseau n'est pas trop perturbé par le fait du dopage.

Comme pour les deux cas, PtAu<sub>9</sub> et PtAu<sub>19</sub>, l'ouverture du gap a été fermée suite au dopage avec Pt. Une propriété intéressante qui peut être utilisée pour moduler les caractéristiques des nanostructures d'or. Le niveau de Fermi légèrement plus bas que celui de la nanostructure pure. Il a été trouvé à -3.19 eV en bas du niveau du vide.



**Figure III.14** a) Structure relaxée de PtAu<sub>91</sub> [Les atomes d'or en jaune et le platine en gris], b) Densité d'états électroniques de Au<sub>92</sub> et PtAu<sub>91</sub>. L'énergie zéro représente le niveau de Fermi.

**Tableau III.4** l'énergie de Fermi et l'énergie de formation d'un atome de Pt des différentes nanostructures d'or dopé

Eléments	Energie de Fermi (V)	Energie de formation $E_f(\text{PtAu}_n)$ (eV)
Pt Au <sub>9</sub>	-3.35	0.85
Pt Au <sub>19</sub>	-3.88	1.48
Pt Au <sub>37</sub>	-2.59	0.36
Pt Au <sub>91</sub>	-3.19	0.61

Les valeurs des énergies du niveau de Fermi et l'énergie de formation d'un atome de Pt dans les différentes nanostructures sont données au tableau III.4.

Pour calculer l'énergie de formation par atome  $E_f(\text{PtAu}_n)$ , on a utilisé la formule suivante:

$$E_f(\text{PtAu}_n) = [E(\text{PtAu}_n) - E(\text{Au}_n)] + (\mu_{\text{Au}} - \mu_{\text{Pt}})$$

Où:

$E(\text{PtAu}_n)$ : est l'énergie totale des nanoparticules de l'or dopé avec Pt.

$E(\text{Au}_n)$ : est l'énergie totale des nanoparticules de l'or pur.

$\mu_{\text{Au}}$  et  $\mu_{\text{Pt}}$  sont les potentiels chimiques de l'or et de platine respectivement.

D'après les résultats trouvés pour les énergies de formation, le dopage paraît plus facile dans la nanostructure PtAu<sub>37</sub>. L'énergie nécessaire pour faire un dopage avec un atome de platine est de 0.36 eV. Contrairement à la nanostructure PtAu<sub>19</sub> où l'énergie de formation est la élevée, par conséquent, le dopage est moins favorable comparativement aux autres nanostructures. La nanostructure non-dopée, Au<sub>38</sub>, semble être la plus stable dans les conditions thermodynamiques de température et de pression.

# Conclusion générale

Dans notre simulation, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques en variant la taille des nanoparticules d'or d'une part et d'autre part en dopant avec le platine. Pour d'optimiser la géométrie, nous avons eu recours à une des méthodes de dynamique moléculaire intégrée dans le code de calcul SIESTA, celle du gradient conjugué.

Nous avons d'abord intéressés à l'étude des nanoparticules d'or pures et à l'évolution de la stabilité des structures obtenues en fonction de leur taille. Dans cette partie nous avons remarqué une augmentation de l'énergie de cohésion lorsque la taille des nanoparticules augmente. On s'attend à ce que cette augmentation se poursuive jusqu'à atteindre la valeur correspondante à l'or massif. On a constaté que le gap s'ouvre et se ferme en fonction du nombre d'atomes et de la symétrie des nanostructures. Ainsi, certaines configurations présentent un caractère métallique, alors que d'autres ont un comportement semi conducteur. Un tel comportement peut être exploité pour moduler quelques propriétés électroniques des nanostructures d'or pour des applications bien ciblées.

Après avoir étudié les propriétés structurales et électroniques en variant la taille des nanoparticules d'or, nous avons aussi étudié l'effet de l'insertion d'un atome d'un élément de transition, en l'occurrence le platine, sur les propriétés électroniques et structurales d'une part et sur leur stabilité d'autre part. Nous avons également constaté d'après les résultats trouvés



pour les énergies de formation, le dopage paraît plus facile dans la nanostructure PtAu<sub>37</sub> nécessaire. Contrairement à la nanostructure PtAu<sub>19</sub> où l'énergie de formation est la plus élevée, par conséquent, le dopage est moins favorable comparativement aux autres nanostructures. La nanostructure non-dopée Au<sub>38</sub> semble être la plus stable dans les conditions thermodynamique de température et de pression.

Ce travail a été réalisé dans le but d'apporter une explication au comportement des nanoparticules d'or pures et ceux dopés avec du platine. Le but est également de mettre en évidence l'importance que peuvent avoir ces nanomatériaux dans diverses applications dans le domaine des nanotechnologies.

De nos jours, le domaine des nanotechnologies présente un champ de recherche très vaste qui ne cesse d'attirer de plus en plus de chercheurs vu son importance et les résultats très prometteurs des recherches dont ils font l'objet. Durant ces dernières années, toutes les recherches menées dans ce sens le sont dans le but de synthétiser des matériaux nouveaux pour des applications diverses et des buts très précis.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] G. Mie, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », Annalen der Physik 25 (3) p 377 (1908).
- [2] N. Dung. These de doctorat (2006) Université Claude Bernard-Lyon1.
- [3] Faraday, M. Experimental Relation of Gold (and Other Metals) to Light. Philos. Trans. R. Soc. 1857, vol. 147, p. 145.
- [4] V. Ray, R. Subramaniam, P. Bhadrachala-Lam, L.C.MA, C.U.Kim et S.J Koh, Nature Nanotechnology 3 (2008) 603-608.
- [5] David R. Lide, CRC Press Inc 2009, 90 ed. 2804 P Relié.
- [6] E. Schrödinger, Ann, Phys, 79, 361, 1926.
- [7] Michel. Bitbol, Mécanique Quantique une Introduction Philosophique, P175. Flammarion, 1997.
- [8] Zhen. Guo, Li. Tan, Fundamentals and Applications of Nanomaterials, P12. Artech House, 2009.
- [9] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann, Phys 84, 457, 1927.
- [10] Claude. Aslangul, Mécanique Quantique 2 Développements et Applications à Basse Energie, P1037, 1255. De Boeck, 2008.
- [11] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos: Soc. 24, 1928.
- [12] M. Dunseath- Terao- Master 1 de physique UR1 2006-2009.
- [13] J. C. Slater, The Theory of Complex Spectra, Phys.Rev. 34, 1293.
- [14] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26.
- [15] Michel. Guyamont, Structure de la Matière Atomes, Liaisons Chimiques et cristallographie. Belin, 2003.
- [16] Eberhard K. U Gmoss et Reimer M. Deriazler, Density Functional Theory of Springer. 1995.

- [17] Robert. G. Parr, Shridhar. Garde, and Libero J. Bartolotti, Local Density Functional Theory of Atoms and molecules. Department of chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, North carolina Contributed by Robert G. Parr, February 26, 1979.
- [18]P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *phys. Rev.*136, B864, 1964.
- [19] Simone Raoux, Matthias wutting, Phase Change Materials Science and Applications. P18, 20, 22. Springer Science and business Media, LLC, 2009.
- [20] Soumia Lardjane, Etude des propriétés structurales, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétique du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt. Université de technologie de Belfort-Montbéliard, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2003.
- [21]E. Teller, On the Stability of Molecules in the Thomas Fermi Theory, *Rev. Mode. Phys.* 34, 627, 1962
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and correlation Effects, *Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.
- [23] Nicolas Onofrio, Modélisation de l'interaction d'échange par la théorie de la fonctionnelle de la densité couplé au formalisme de la symétrie brisée. Université de Grenoble, 2011.
- [24] Robert G. Parr et Weitao Yang, Density Functional Theory of atoms and Molecules, Oxford University press, 1989.
- [25] E. Fermi, *Z. Phys.*48, 1928.
- [26]W. Pauli, *Phys. Rev.* 58, 719, 1940.
- [27] Chahira Hajlaoui, Etude des propriétés structurale électrique des nano fils semi-conducteurs. Université Européenne de Bretagne, 2014.
- [28]Benberkane Nadia. Etude ab initio des propriétés structurales et électriques d'une bi-couche graphene-hBN. Université A. MIRA-Bejaia département de physique 2015.
- [29] Mark Silver, Application of the pseudopotential Method to the Theory of Semiconductors, Department of Physics, University of Surrey, 1991.
- [30] M.Baghdadi. Structure, propriétés électroniques et magnétiques des nanoparticules métalliques. Université de Bejaia.
- [31]P. Ordejon, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B (Rapid Comm.)* 53 (1996) 10441-10443.
- [32]J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D
- [33] J.P Perdew, K, Burke, and M.Ernzerhof, *Phy. Rew. Lett.* 77, 3865 (1996).

[34] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto Garcia Janvier Junquera, Pablo Ordejon, and Daniel Sánchez-Portal. *J. Phys: Condens Mater* 14,2745 (2002).

[35] E. Artacho et al., *Phys. Condens. Mater* 20,064206 (2008).

[36] A. Garcia, *Atom User's Manual*. version 3.2 July 2002.

[37] Philip Haas, Fabien Tran, and Peter Blaha, *Phys. Rev. B* 79,085104 (2009).